

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ  
И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.1'24:539.25

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ КЛАСТЕРОВ  
И ПЕРЕХОДНЫХ СЛОЕВ КОНТАКТИРУЮЩИХ  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -ФАЗ  
В ЖАРОПРОЧНОМ НИКЕЛЕВОМ СПЛАВЕ

© 2023 г. С. В. Рогожкин<sup>a, b, \*, \*\*</sup>, Л. Б. Бер<sup>c</sup>, А. А. Хомич<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”,  
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

<sup>b</sup>Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Каширское ш., 31, Москва, 115409 Россия

<sup>c</sup>ОАО “Всероссийский институт легких сплавов, ул. Горбунова, 2, Москва, 121596 Россия

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

\*\*e-mail: SVRogozhkin@mephi.ru

Поступила в редакцию 27.09.2022 г.

После доработки 30.01.2023 г.

Принята к публикации 03.02.2023 г.

Представлен анализ результатов исследования методом атомно-зондовой томографии гранулированного жаропрочного никелевого сплава ВВ751П (в ат. % Ni–15Co–12Cr–0.7V–0.3C–0.9W–2.7Mo–3.4Ti–2.0Nb–8.3Al–0.02Hf–0.008B). Рассмотрены детали образования внутри частиц  $\gamma'$ -фазы кластеров из атомов Cr, Co и Mo размером 2–5 нм, определена ширина переходного слоя между контактирующими частицами  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз.

**Ключевые слова:** жаропрочные никелевые сплавы, сплав ВВ751П, атомно-зондовая томография, кластеры, скопления  $\gamma$ -образующих элементов в  $\gamma'$ -фазе, ширина переходного слоя между частицами  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз

DOI: 10.31857/S0015323022601404, EDN: VHXQVY

ВВЕДЕНИЕ

Гранулируемый жаропрочный никелевый сплав (ЖНС) ВВ751П является основным материалом дисков компрессора и турбины новых отечественных газотурбинных двигателей (ГТД) ПД8 и ПД14 [1]. Лопатки и диски относятся к наиболее ответственному элементу конструкции ГТД. Ресурс двигателя в первую очередь зависит от качества лопаток и дисков. Анализ наноструктуры в масштабе межатомных расстояний сплава, содержащего более десятка основных компонентов и примесей с суммарной концентрацией 45–65 ат. %, методом атомно-зондовой томографии (АЗТ) позволяет выяснить, какие особенности фазового состава и микроструктуры оказывают наибольшее влияние на комплекс характеристик сплава [2, 3]. В работе [2] изложены экспериментальные результаты исследования методами АЗТ химического состава наноразмерных частиц  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз и межфазных границ между этими частицами. Выявлено наличие внутри частиц  $\gamma'$ -фазы ультрадисперсных скоплений (кластеров) из атомов Cr, Co и Mo размером 1–4 нм. В работе [3] обсуждаются физические причины обогащения частиц  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз атомами тех или иных элементов, входящих в состав сплава, и степень такого обогащения,

проверяются известные закономерности, описывающие влияние химического состава ЖНС на стабильность частиц  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз и на комплекс механических характеристик ЖНС. Предлагаются некоторые новые объяснения экспериментальных закономерностей с позиций валентности и размера атомов легирующих элементов, даются рекомендации по оптимизации химического состава дисковых ЖНС.

Целью настоящей статьи является:

– выявление деталей образования внутри частиц  $\gamma'$ -фазы наноразмерных кластеров атомов Cr, Co, Mo и характеристика этих кластеров;

– определение зависимости ширины переходного слоя между контактирующими частицами  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз от коэффициентов диффузии химических элементов и параметров, определяющих размеры и взаимное расположение контактирующих частиц.

Ответы на эти вопросы должны способствовать как пониманию физической природы высоколегированных ЖНС, так и решению практических вопросов оптимизации химического состава сплавов и режимов их термической и термомеханической обработки.

**Таблица 1.** Химический состав сплава ВВ751П

	Co	Cr	V	C	W	Ni	Mo	Ti	Nb	Al	Hf	B
мас. %	15.3	11	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

## МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА

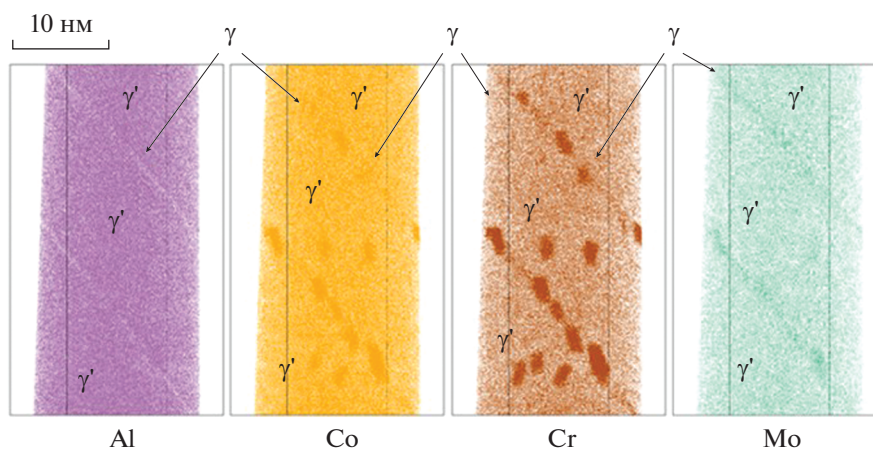
Подробное описание материала и методики АЗТ исследования содержится в работе [2]. В табл. 1 приведен химический состав сплава ВВ751П. Данный сплав для серийных крупногабаритных заготовок дисков получен вакуумно-индукционной плавкой. Затем плазменной плавкой и центробежным распылением быстровращающейся литой заготовки (Plasma Rotating Electrode Process, PREP) получали гранулы размером 50–100 мкм. Далее проводили горячее изостатическое прессование (ГИП) гранул в стальной капсуле; термическую обработку заготовок после ГИП, включающую обработку на твердый раствор в вакууме, закалочное охлаждение газообразным гелием под давлением, двух- или трехступенчатое старение. АЗТ-исследование проводили в НИЦ “Курчатовский институт” – ИТЭФ на томографе с фемтосекундным лазерным испарением ПАЗЛ-3D [4]. Использовали детектор на линиях задержки DLD80 с эффективностью детектирования ~90%. 3D-реконструкцию расположения атомов в образце проводили специальным программным обеспечением “КВАНТМ-3D” [5]. Представленные экспериментальные данные были получены при следующих условиях: постоянное напряжение на образце 2–9 кВ, длительность лазерного импульса – 300 фс, частота лазерных импульсов – 25 кГц, мощность лазера ~11 мВт, гармоника – 515 нм, температура образца – 50 К, вакуум в процессе исследования на уровне  $(5-7) \times 10^{-10}$  Торр. Средняя интенсивность испарения: 5 атомов на 1000 воздействий лазером. Образец представлял

собой иглу с радиусом закругления кончика несколько десятков нанометров.

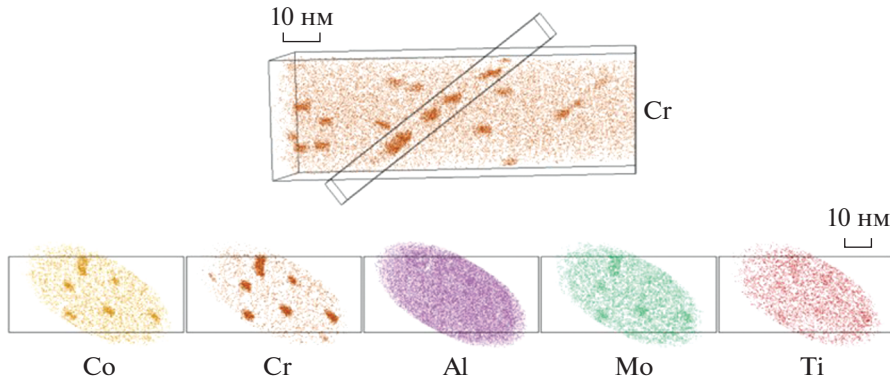
Для обработки экспериментальных АЗТ-данных проводили расшифровку спектров, полученных на установке ПАЗЛ-3D методом времяпролетной масс-спектрометрии, и анализ 3D-распределений химических элементов в исследованных объемах. Для характеристики особенностей частиц фаз строили профили линейных концентраций вдоль выбранных сечений исследованного объема. Для описания элементов структуры размерами менее 10 нм использовали метод максимального разделения [6].

### 1. Наноразмерные кластеры атомов Cr, Co, Mo внутри частиц $\gamma'$ -фазы

В работе [2] были исследованы особенности распределения химических элементов в сплаве ВВ751П. На рис. 1, 2 представлены атомные карты двух участков исследованного экспериментального объема материала, на которых присутствуют кластеры атомов Cr, Co, Mo внутри частиц  $\gamma'$ -фазы. Установлено, что кластеры либо распределены внутри частиц  $\gamma'$ -фазы случайным образом, либо расположены в определенных плоскостях. Анализ расположения кластеров в плоскостях (см. рис. 2) не позволяет сделать однозначного вывода о какой-либо упорядоченности, характерной, например, для сегрегаций на малоугловых границах [7, 8]. Как правило, кластеры обогащены по Cr (~20%), Co (~10%) и Mo, а также обеднены по Ni и Nb (рис. 1–3). Иногда кластеры обогащены по



**Рис. 1.** Атомные карты распределения атомов Al, Co, Cr, Mo внутри исследованного объема заготовки № 2 (АЗТ анализ). Видны кластеры, расположенные как случайным образом, так и образующие строчки.



**Рис. 2.** Атомная карта распределения атомов Cr (сверху) с другим выделенным фрагментом заготовки № 2. Кластеры в этом фрагменте находятся в одной плоскости  $\{111\}_{\gamma,\gamma'}$ . На нижнем рисунке изображен тот же выделенный фрагмент после поворота в плоскость  $\{111\}_{\gamma,\gamma'}$ .

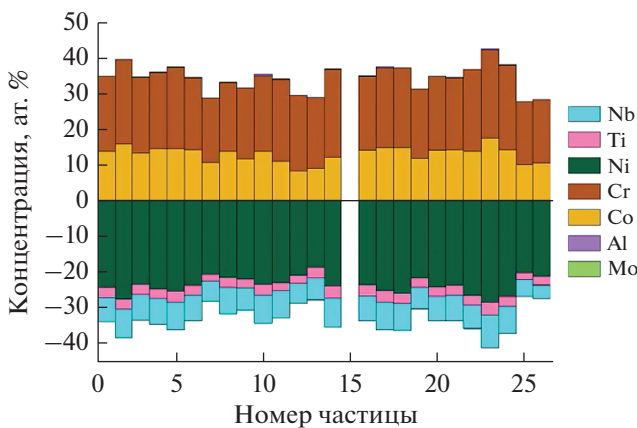
Ti. Обогащение и обеднение обнаруженных кластеров не зависит от их расположения в объеме материала (рис. 3).

На атомных картах (рис. 1)  $\gamma'$ -образующих элементов (Al, Nb, Ti) отдельные кластеры не выявляются. Только на атомной карте Al наблюдаются строчки с пониженным содержанием Al (рис. 1). Кластеры на этом рисунке, как правило, имеют эллиптическую форму и размеры 2–5 нм. Объем скопления составляет ~8–100 нм<sup>3</sup>.

Значения радиусов атомов легирующих компонентов: 0.125–0.147 нм (табл. 3 [3]). Исходя из  $V_{ат} = 4/3\pi(r_{ат})^3$ , получаем, что внутри каждого из таких кластеров содержится 600–10000 атомов.

*2. Ширина переходного слоя между контактирующими частицами  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз*

На рис. 4 схематически показана зона контакта между соседними частицами  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фазы.

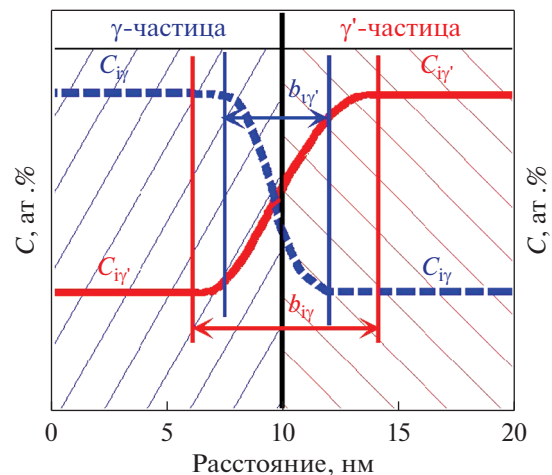


**Рис. 3.** Гистограмма обогащения и обеднения некоторых  $\gamma$ -кластеров, находящихся внутри частиц  $\gamma'$ -фазы. Первые 14 частиц находятся в плоскостях, остальные 11 частиц произвольно расположены в объеме материала.

Изменение концентрации  $i$ -го  $\gamma$ -образующего элемента в частицах  $\gamma$ -фазы и  $\gamma'$ -фазы ( $C_{i\gamma}$ ) изображено штриховой линией, а изменение концентрации  $i$ -го  $\gamma'$ -образующего элемента ( $C_{i\gamma'}$ ) — сплошной линией. Для определения ширины переходного слоя ( $b_{i\gamma}$  и  $b_{i\gamma'}$ ) между фазами проводили аппроксимацию концентрационных профилей с помощью формулы, известной из теории фазовых переходов [9, 10]:

$$C(x) = Ath((x - x_0)/2b) + B, \quad (1)$$

где  $b$  — ширина переходного слоя,  $x_0$  определяет положение границы, а для сферических частиц их размер  $d = 2x_0$ ,  $A, B$  — подгоночные коэффициенты. Для каждой из обнаруженных пяти соседних частиц определяли размер частицы  $d$  по концентрационным профилям для Ni, Al, Cr (второй и третий столбец табл. 2). Отметим, что из-за большей величины коэффициентов диффузии  $i$ -тых



**Рис. 4.** Схема распределения атомов различных химических элементов в переходном слое между соседними частицами  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз в направлении, перпендикулярном межфазной границе.

**Таблица 2.** Ширина переходного слоя ( $b_i$ , нм) между контактирующими частицами  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз

Пер. слой	Размер частиц, $d$ , нм		Расположение частиц	Ширина переходного слоя, $b_i$ , нм										
	$\gamma$	$\gamma'$		B	Al	Si	Ti	Cr	Co	Nb	Mo	Fe	W	C
1	8	>10	$\gamma$ внутри $\gamma'$	8.5	6.5	6.5	7.0	6.5	6.5	6.5	6.5	—	—	—
2	>10	>10	Рядом	—	4.0	—	4.5	3.0	4.0	4.0	4.0	4.0	3.0	—
3	>10	7	$\gamma'$ внутри $\gamma$	—	2.5	—	2.5	3.0	2.5	2.0	2.0	—	—	—
4	>10	5.5	$\gamma$ внутри $\gamma'$	—	3.5	—	4.0	4.0	3.5	—	3.0	3.5	—	—
5	>10	>10	Рядом	—	4.0	—	5.0	4.0	3.5	3.0	3.0	5.5	—	8.0

элементов в  $\gamma$ -фазе, чем в  $\gamma'$ -фазе (см. ниже),  $b_{i\gamma} < b_{i\gamma'}$ . Концентрационные профили (1) проводились так, чтобы они выходили на значение концентрации элементов внутри частицы, даже если вблизи границы наблюдалось некоторое увеличение. В случае, когда одна частица находилась внутри другой, значение  $b_i$  определяли справа и слева от внутренней частицы и усредняли. Полученные результаты измерения  $b_{i\gamma}$  и  $b_{i\gamma'}$  представлены в табл. 2.

Ошибка измерения величины  $b_i$  составляла  $\sim \pm 0.2$  нм. Она зависела от величины  $d_{\max}$  [2] и от условий измерения, в частности, от перпендикулярности цилиндрической области, выбранной для построения концентрационных профилей, межфазной поверхности (рис. 3 из работы [2]).

## ОБСУЖДЕНИЕ

Сопоставим полученные результаты с литературными данными. В работе [11] методом АЗТ высокого разрешения изучали широко используемый высокопрочный дисковый сплав RR1000. О наличии внутри крупных частиц  $\gamma'$ -фазы ультрадисперсных скоплений  $\gamma$ -образующих элементов не сообщается. Однородно распределенные скопления легирующих элементов, наблюдались в другом известном промышленном дисковом сплаве средней прочности N18. Скопления размерами  $\sim 5$  нм были обнаружены внутри частиц  $\gamma'$ -фазы в работах [12–14]. Каждое скопление содержит 35 ат. % Cr и 29 ат. % Co, тогда как в  $\gamma$ -фазе содержится меньше этих атомов ( $\sim 26$  ат. % Cr и  $\sim 25$  ат. % Co).

Сверхструктурные рефлексы от этих скоплений отсутствовали. Это означает, что в данных скоплениях произошло фазовое превращение (разупорядочивание)  $L1_2 \rightarrow$  ГЦК. Обсуждались возможные причины появления таких скоплений, но к определенным выводам авторы [12–14] не пришли. О строчках из скоплений  $\gamma$ -образующих элементов в этих работах не сообщается.

В работах [15, 16] были изучены монокристаллы сплава MD2 в исходном состоянии и после испытаний на ползучесть. Монокристаллы были

вырезаны так, чтобы их продольная ось была параллельна направлению  $\langle 110 \rangle_{\gamma, \gamma'}$ . Испытания на ползучесть проводили при температурах 775–850°C и напряжениях 625–700 МПа. На кривых ползучести наблюдались все три стадии: неустановившаяся ползучесть, установившаяся ползучесть и ускоренная ползучесть. Методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD) показано, что в этих условиях на первой стадии ползучести внутри частиц  $\gamma'$ -фазы появляются микродвойники (пластины двухатомной или трехатомной толщины с разупорядоченной ГЦК-решеткой, лежащие в плоскости  $(111)_{\gamma, \gamma'}$  и повернутые на  $60^\circ$  вокруг направления  $[111]_{\gamma, \gamma'}$ , перпендикулярного этой плоскости). Название “микродвойники” употреблено из-за минимально возможной толщины и двойниковой ориентации таких пластин относительно содержащей их частицы  $\gamma'$ -фазы. На второй стадии ползучести микродвойники росли в направлениях своей дли-

**Таблица 3.** Диффузионная длина различных элементов в объеме  $\gamma$ -фазы ЖНС ( $\ell_i$ , нм,  $\gamma$ ) и в объеме  $\gamma'$ -фазы ЖНС ( $\ell_i$ , нм,  $\gamma'$ ) при  $T = 600^\circ\text{C}$ ,  $t = 1$  мин и ширина переходного слоя между контактирующими частицами ( $b_i$ , нм)

Элемент	$\ell_i$ , нм, $\gamma$	$\ell_i$ , нм, $\gamma'$	$b_i$ , нм
C	34000	—	8.0
B	—	—	8.5
Al	180	—	2.5–6.5
Si	—	—	6.5
Ti	170	14	2.5–7.0
Cr	170	—	3.0–6.5
Co	74	—	2.5–6.5
Nb	450	2.2	2.0–6.5
Mo	73	1.4	2.0–6.5
W	26	—	3.0
Fe	—	—	3.5–5.5

ны и ширины. Вклад микродвойникования в суммарную деформацию ползучести  $\epsilon = 10\text{--}13\%$  в конце второй стадии составлял  $64\text{--}96\%$ .

Механизмы микродвойникования  $\gamma'$ -фазы высоколегированных ЖНС рассмотрены в [16]. Этот процесс имеет место и в моно-, и в поликристаллических материалах. Деформация  $\gamma'$ -фазы микродвойникованием осуществляется перемещением под действием приведенного касательного напряжения в плоскостях  $\{111\}_{\gamma\gamma'}$  сложной конфигурации, включающей сам микродвойник, два внутренних дефекта упаковки (ДУ) с противоположной ориентацией антифазных доменов, плоскую антифазную границу (АФГ) и внешний ДУ. Границами между микродвойником и окружающей его частицей  $\gamma'$ -фазы являются плоские АФГ. Микродвойник, образовавшийся внутри частицы  $\gamma'$ -фазы в одном зерне, в процессе деформации ползучести переходит в соседнюю частицу  $\gamma'$ -фазы той же ориентации, затем в другую частицу  $\gamma'$ -фазы, доходит до границы зерна и либо тормозится, либо инициирует появление микродвойника в соседнем зерне.

Важные детали микродвойникования применительно к серийному дисковому сплаву ME3 (René 104) изучены в работах [17, 18]. Было показано, что для зарождения в упорядоченной кристаллической структуре лидирующей двойнивающей частичной сверхдислокации Шокли типа  $\{211\}_{\gamma}$  требуется одновременный поворот двух атомов Al и двух атомов Ni на  $60^\circ$  с образованием разупорядоченной ГЦК-решетки. Для осуществления такого поворота нужно преодолеть высокий энергетический барьер ( $\sim 300$  мДж/м<sup>2</sup>). Но этот барьер будет значительно меньше, если в повороте будут участвовать не атомы Al и Ni фазы Ni<sub>3</sub>Al с кристаллической решеткой L1<sub>2</sub>, а находящиеся в той же решетке  $\gamma'$ -фазы атомы  $\gamma$ -образующих элементов Cr, Co, Mo и др. Указанные элементы могут поступить из расположенного рядом ДУ, окаймленного частичными сверхдислокациями типа Шокли  $\frac{a}{6}[\bar{2}11]_{\gamma}$  и  $\frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}]_{\gamma}$ , составляющими полные парные сверхдислокации  $\frac{a}{2}[\bar{1}10]_{\gamma}$  в плоскостях (111)<sub>γ</sub>. Возможность диффузионного обогащения ДУ в кристаллической решетке L1<sub>2</sub>  $\gamma$ -образующими элементами обусловлена тем, что растворимость этих элементов внутри ДУ отличается от их растворимости в остальном объеме упорядоченной  $\gamma'$ -фазы. Сегрегации такого типа внутри ДУ  $\gamma'$ -фазы имеют такую же природу, как и известные сегрегации Сузуки внутри ДУ в решетке ГЦК [19].

В работе [17] методом АЗТ на границах микродвойников внутри частиц  $\gamma'$ -фазы наблюдались

строчки из кластеров Cr и Co размером  $\sim 4$  нм, очень похожие на те, которые представлены на рис. 1, 2 настоящей работы. Таким образом, строчки из кластеров  $\gamma$ -образующих элементов с разупорядоченной ГЦК-решеткой создаются сложным механизмом, включающим не только деформацию, но и диффузию. О наблюдении внутри частиц  $\gamma'$ -фазы однородно распределенных кластеров  $\gamma$ -образующих элементов в работах [17, 18] не сообщается.

В работе [18], как и в ряде других работ, где исследовали структуру деформированных высоколегированных ЖНС, показано, что в условиях ползучести при сравнительно низких температурах  $650\text{--}850^\circ\text{C}$  и достаточно высоких напряжениях  $650\text{--}750$  МПа основной вклад в деформацию ползучести вносит не деформация  $\gamma$ -фазы, как это имеет место в менее легированных ЖНС, а деформация  $\gamma'$ -фазы. Главным механизмом деформации  $\gamma'$ -фазы является скольжение парных дислокаций, разделенных ДУ [19]. В отличие от этого, в случае деформирования  $\gamma'$ -фазы наиболее существенный вклад в общую деформацию ползучести (до 90%) вносит микродвойникование [16–18].

Интересно, что в одном и том же диске из сплава ME3 (René 104) при одних и тех же условиях испытаний ( $\sigma = 724$  МПа,  $T = 677^\circ\text{C}$ ) сопротивление ползучести образцов, вырезанных из обода, оказалось значительно выше, чем в случае образцов, вырезанных из ступицы [20]. Более высокая жаропрочность материала обода связана с тем, что скорость закалочного охлаждения материала в более тонком ободке была выше, чем в материале более толстой ступицы. Исследования методами ПЭМ и РЭМ показали, что повышенная скорость закалочного охлаждения уменьшила размер субмикроскопических частиц  $\gamma'$ -фазы с  $\sim 0.3$  до  $\sim 0.18$  мкм, увеличила плотность распределения этих частиц в объеме сплава и уменьшила ширину прослоек  $\gamma'$ -фазы, т.е. расстояния между частицами  $\gamma'$ -фазы. Это привело к изменению механизма деформации. Если в ступице основным механизмом деформации ползучести была деформация широких прослоек  $\gamma'$ -фазы, осуществляемая движением дислокаций, то в ободке основным механизмом деформации ползучести было микродвойникование более дисперсных частиц  $\gamma'$ -фазы. Высокое сопротивление ползучести материала обода связано с тем, что для начала микродвойникования в дисперсных частицах  $\gamma'$ -фазы требуются более высокие напряжения, чем для скольжения дислокаций в более крупных частицах  $\gamma'$ -фазы.

В работе [2] в одном и том же материале (сплав BV751П) впервые обнаружены как строчки из кластеров  $\gamma$ -образующих элементов, так и одно-

родно распределенные кластеры. Причиной появления тех и других кластеров, очевидно, является избыточное содержание атомов  $\gamma$ -образующих элементов (Cr, Mo, Co) в сплаве ВВ751П. Критерий  $\bar{M}_d$  (среднее значение верхнего уровня энергии валентных электронов для всех легирующих элементов сплава) этого сплава равен 0.986, а у сплава N18  $\bar{M}_d = 0.960$  эВ [3]. Согласно [21] при  $\bar{M}_d \geq 0.915$  эВ избыточные  $\gamma$ -образующие элементы в равновесном состоянии должны находиться в  $\sigma$ -фазе. На самом деле об экспериментальных наблюдениях частиц  $\sigma$ -фазы в известных нам источниках не сообщается. В соответствии с [3] сплавы ВВ751П и N18 относятся к 5 группе сплавов со средним содержанием  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -образующих элементов. В сплаве ВВ751П содержится 33.8 мас. %  $\gamma$ -образующих элементов и 13.8 мас. %  $\gamma'$ -образующих элементов, в сплаве N18 – 31.2 мас. %  $\gamma$ -образующих элементов и 14.3 мас. %  $\gamma'$ -образующих элементов.

Наиболее вероятной причиной появления наблюдавшихся в настоящей работе строчек из кластеров атомов  $\gamma$ -образующих элементов Cr, Co, Mo размером 1–5 нм внутри сравнительно более крупных частиц  $\gamma'$ -фазы является микродвойникование и сегрегация  $\gamma$ -образующих элементов внутри однослойных и двухслойных плоских микродвойников. В цитированных выше работах [18, 20] микродвойникование было результатом деформации ползучести. В настоящей работе микродвойникование могло произойти под действием термических напряжений, порожденных интенсивным струйным закалочным охлаждением газообразным гелием под давлением. Сама по себе деформация, вызванная различием температур по сечению заготовки в процессе закалочного охлаждения, невелика ( $\epsilon < 0.3\%$  [22]) из-за малой величины коэффициента термического расширения для металлов. Однако из-за высокого градиента температур по сечению заготовки и низкой теплопроводности сплава при температурах  $\sim 1000^\circ\text{C}$  величина растягивающих напряжений на поверхности заготовки достигает  $\sim 1000$  МПа [23]. Поскольку такие напряжения выше  $\sigma_{0.2}$  материала при этих температурах, в материале сплава в процессе закалочного охлаждения возможна деформация ползучести с существенно более высокой степенью, чем обусловленная только термическим расширением из-за разности температур по сечению заготовки.

В процессе закалочного охлаждения и последующего старения избыточные атомы  $\gamma$ -образующих элементов стремятся покинуть положения  $\alpha \{1/2 \ 1/2 \ 0\}_\gamma$  в упорядоченной кристаллической решетке  $L1_2$  и диффундируют в равновесные для них положения  $\beta \{0 \ 0 \ 0\}_\gamma$ . В процессе дальнейшей

диффузии эти атомы образуют кластеры, в которых происходит фазовый переход  $L1_2 \rightarrow$  ГЦК. Интересно, что образование внутри частиц  $\gamma'$ -фазы однородно распределенных неупорядоченных частиц  $\gamma$ -фазы размером 10 нм, содержащих, в основном, атомы Ni, вызвало не разупрочнение, а упрочнение. Такое явление имело место в результате увеличения длительности старения с 96 ч до 300 ч при  $700^\circ\text{C}$  тройного сплава, содержащего (в мас. %) 79% Ni, 11.9% Al, 9.1% Ti. Твердость сплава в этом случае увеличилась с 280 до 330 HV [24].

Наличие строчек из кластеров  $\gamma$ -образующих элементов внутри частиц  $\gamma'$ -фазы, наблюдавшихся в настоящей работе и объясняемых микродвойникованием, свидетельствует о том, что высокотемпературная деформация сплава ВВ751П, как и других высокопрочных ЖНС последних поколений, происходит преимущественно не за счет деформации матрицы (высоколегированной  $\gamma$ -фазы), а путем деформации  $\gamma'$ -фазы.

Проанализируем полученные результаты по ширине межфазных границ с учетом общих закономерностей диффузии, индивидуальных особенностей морфологии контактирующих частиц и условий измерения.

В табл. 3 для различных элементов, указанных в табл. 2, представлены рассчитанные по литературным данным значения диффузионной длины  $\ell_i = \sqrt{(2D_i t)}$ , если гетеродиффузия происходит при довольно низкой температуре ( $T = 600^\circ\text{C}$ ) в течение сравнительно короткого времени ( $t = 1$  мин). Здесь  $D_i = D_{0i} \exp(-Q_i/RT)$  – коэффициент диффузии  $i$ -го элемента в ЖНС,  $Q_i$  – энергия активации диффузии  $i$ -го элемента в ЖНС,  $D_{0i}$  – соответствующий предэкспоненциальный множитель,  $R = 8.3144$  Дж/(моль К). Значения  $Q_i$  и  $D_{0i}$  для Cr, Ti, Mo, W взяты из [25–27]; для Al – из [27]; для V, Nb – из [28]. Литературные данные о значениях  $Q_i$  и  $D_{0i}$  в ЖНС для B, Si и Fe не были обнаружены.

Анализ табл. 3 показывает, что для всех элементов диффузионная длина  $\ell_i$  даже при низкой температуре и за короткое время ( $T = 600^\circ\text{C}$ ,  $t = 1$  мин) значительно больше значений экспериментальной ширины переходного слоя  $b_i$ . Этот факт позволяет установить, что переходный слой между контактирующими фазами является практически равновесным, т.е. он был сформирован в материале сплава в процессе ГИП (температура ГИП была выше сольвуса) и последующей термической обработки.

Распад пересыщенного  $\gamma$ -твердого раствора (ПТР) с образованием частиц  $\gamma'$ -фазы начинается в процессе закалочного охлаждения и продолжается во время старения. Пока пересыщение ПТР достаточно велико, частицы  $\gamma'$ -фазы зарождаются



и растут независимо друг от друга за счет диффузии  $\gamma'$ -образующих легирующих элементов через  $\gamma$ -матрицу (стадия роста) [29]. Основной движущей силой укрупнения частиц  $\gamma'$ -фазы на стадии роста является разность термодинамических потенциалов ПТР и суммарной свободной энергии равновесного  $\gamma$ -твердого раствора и частиц  $\gamma'$ -фазы. Окончание этого процесса характеризуется постоянством объемной доли  $\gamma'$ -фазы и достижением равновесной концентрации  $\gamma$ -твердого раствора. Последующие изменения размера выделений происходят путем их коагуляции за счет уменьшения энергии межфазной поверхности. Для никелевых жаропрочных сплавов эта величина равна  $\sim 0.5$  энергии АФГ. Кинетика укрупнения частиц  $\gamma'$ -фазы на стадии коагуляции значительно более медленная, чем на стадии роста. Заметное влияние на кинетику укрупнения частиц  $\gamma'$ -фазы оказывают объемная доля  $\gamma'$ -фазы, величина межфазных напряжений (определяемая мисфитом) и некоторые другие факторы [29].

Ширина переходного слоя,  $b_i$ , между соседними когерентными частицами  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фазы зависит от того, находится ли данная частица на стадии роста или на стадии коагуляции. На стадии роста выделений  $b_i$  существенно больше, чем на стадии коагуляции. В то же время для каждого переходного слоя, данные о котором содержатся в табл. 2, соотношения между величинами  $b_i$  соответствуют соотношениям между диффузионными длинами для тех же элементов (табл. 3), т.е. определяются коэффициентами диффузии. Самыми большими являются величины  $b_i$  и  $\ell_{ii}$  для В и С, самыми низкими — для Мо, Nb и W. Близкие значения  $\ell_i$  для Al, Ti, Cr соответствуют близким между собой значениям  $b_i$  для тех же элементов. Это означает, что диффузионные процессы для каждого изученного переходного слоя нужно рассматривать индивидуально, в зависимости от природы частиц (принадлежит ли более дисперсная из двух соседних частиц к  $\gamma$ -фазе или к  $\gamma'$ -фазе), от размера частиц и от условий наблюдения частиц.

Сравним значения  $b_i$  для нескольких соседних слоев (табл. 2). В случае переходных слоев 2 и 5 обе близлежащие частицы имеют размеры  $> 10$  нм. Видно, что разница в значениях  $b_i$  одних и тех же элементов в данном случае не превышает ошибки измерения. Сравнение переходного слоя 1 со слоями 2 и 5 показывает, что  $b_i$  одинаковых элементов в случае слоя 1 в 2–3 раза больше, чем для слоев 2 и 5. Этот факт можно объяснить тем, что более мелкая частица  $\gamma$ -фазы в слое 1 в процессе коагуляции растворяется быстрее, что приводит к росту  $b_i$ . Аналогично объясняется более высокое значение  $b_i$  при сравнении слоев 3 и 4: более дисперсная частица  $\gamma'$ -фазы (слой 4) при коагуляции

растворяется быстрее. Сравнение слоев 1, 3 и 4 показывает, что частицы  $\gamma$ -фазы растворяются быстрее, чем частицы  $\gamma'$ -фазы. Это связано с тем, что коэффициенты диффузии одних и тех же элементов и, соответственно, значения диффузионной длины  $\ell_i$ , в  $\gamma$ -фазе значительно больше, чем в  $\gamma'$ -фазе. В ГЦК-решетке  $\gamma$ -фазы диффузия осуществляется путем случайных перескоков вакансий в любой узел решетки в первой координационной сфере. В упорядоченной структуре  $L1_2$ , как и в случае других упорядоченных фаз и интерметаллидов, перескоки вакансий должны соответствовать положениям атомов в определенных узлах решетки. Они не являются случайными, что резко замедляет диффузию и уменьшает соответствующую величину  $b_i$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Томографический атомно-зондовый анализ гранулируемого жаропрочного никелевого сплава ВВ751П позволил осуществить характеризацию кластеров и переходных слоев наноструктуры:

1. Внутри частиц  $\gamma'$ -фазы были обнаружены строчки из кластеров  $\gamma$ -образующих элементов (Cr, Co, Mo), имеющих размеры 2–5 нм, содержащие от шестисот до десяти тысяч атомов, и такие же кластеры, расположенные между строчками. Наличие указанных кластеров объясняется тем, что сплав ВВ751П содержит избыточное количество атомов Cr, Co, Mo по отношению к их пределу растворимости. По этой причине  $\gamma'$ -фаза в этом сплаве нестабильна, и фазовый переход  $L1_2 \rightarrow$  ГЦК в кластерах понижает свободную энергию сплава.

2. Наиболее вероятной причиной появления наблюдавшихся строчек из кластеров  $\gamma$ -образующих элементов внутри крупных частиц  $\gamma'$ -фазы является микродвойникование, вызванное высокими закалочными напряжениями в процессе интенсивного струйного закалочного охлаждения заготовки. Наличие микродвойникования свидетельствует о том, что высокотемпературная деформация сплава ВВ751П, как и ряда других высокопрочных ЖНС, происходит преимущественно не за счет деформации матрицы (высоколегированной  $\gamma$ -фазы), а путем деформации частиц  $\gamma'$ -фазы.

3. Сопоставление ширины переходного слоя  $b_i$  между соседними частицами  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз, измеренной для различных легирующих элементов, с диффузионной длиной этих элементов при разных температурах и выдержках показало, что переходный слой между частицами является почти равновесным.

4. Сравнение значений ширины переходного слоя  $b_i$  для пяти переходных слоев между частица-

ми  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз показало, что чем мельче частица, тем быстрее она растворяется при коагуляции, тем шире переходный слой. Из-за того, что коэффициенты диффузии одних и тех же элементов в  $\gamma$ -фазе значительно больше, чем в  $\gamma'$ -фазе, частицы  $\gamma$ -фазы при коагуляции растворяются быстрее, чем частицы  $\gamma'$ -фазы. Это приводит к увеличению ширины переходного слоя  $b_i$  в случае коагуляции частиц  $\gamma$ -фазы внутри частиц  $\gamma'$ -фазы по сравнению с величиной  $b_i$  при растворении частиц  $\gamma'$ -фазы внутри частиц  $\gamma$ -фазы.

Томографические атомно-зондовые исследования выполнены в Центре коллективного пользования КАМИКС (<http://kamiks.itep.ru/>) НИЦ “Курчатовский институт”.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иноземцев А.А., Черкашнев Н.Н., Черкашнев Г.В.* Сотрудничество АО “ОДК-Авиадвигатель” и ОАО “ВИЛС” в создании новых авиационных двигателей // *Технология легких сплавов*. 2021. № 2. С. 48–52.
2. *Рогожкин С.В., Бер Л.Б., Никитин А.А., Хомич А.А., Разницын О.А., Лукьянчук А.А., Шутков А.С., Карашаев М.М., Залужный А.Г.* Исследование гранулируемого жаропрочного никелевого сплава методом атомно-зондовой томографии // *ФММ*. 2020. Т. 121. № 1. С. 60–71.
3. *Бер Л.Б., Рогожкин С.В., Хомич А.А.* Распределение легирующих элементов между частицами  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз в жаропрочном никелевом сплаве // *ФММ*. 2022. Т. 123. № 2. С. 177–191.
4. *Рогожкин С.В., Алеев А.А., Лукьянчук А.А., Шутков А.С., Разницын О.А., Кириллов С.Е.* Прототип атомного зонда с лазерным испарением // *Приборы и техника эксперимента*. 2017. № 3. С. 129–134. <https://doi.org/10.7868/S0032816217020227>
5. *Алеев А.А., Рогожкин С.В., Лукьянчук А.А., Шутков А.С., Разницын О.А., Никитин А.А., Искадаров Н.А., Корчуганова О.А., Кириллов С.Е.* Программный комплекс по восстановлению, обработке и анализу томографических атомно-зондовых данных “КВАНТМ-3D” V1.0.0. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2018661876, рег. 20.09.2018.
6. *Miller M.K.* Atom Probe Tomography: Analysis at the Atomic Level. Kluwer Academic, N.Y., 2000. P. 239.
7. *Рогожкин С.В., Искадаров Н.А., Никитин А.А., Хомич А.А., Хорошилов В.В., Богачев А.А., Лукьянчук А.А., Разницын О.А., Шутков А.С., Кулевой Т.В., Федин П.А., Залужный А.Г.* Сегрегация легирующих элементов на малоугловые границы в ферритно-мартенситных сталях при облучении ионами // *Перспективные материалы*. 2020. №5. С. 38–50. <https://doi.org/10.30791/1028-978X-2020-5-38-50>
8. *Rogozhkin S.V., Iskandarov N.A., Nikitin A.A., Khoroshilov V.V., Bogachev A.A., Lukyan-chuk A.A., Raznitsyn O.A., Shutov A.S., Kulevoy T.V., Fedin P.A., Zaluzhnyi A.G.* Segregation of Alloying Elements on Small-Angle Grain Boundaries in Ferritic-Martensitic Steels under Ion Irradiation // *Inorganic Mater.: Applied Research*. 2020. V. 11. № 5. P. 1103–1109. <https://doi.org/10.1134/S2075113320050275>
9. *Паташинский А.З., Шумило Б.И.* Теория релаксации метастабильных состояний // *Журн. теоретич. и экспериментальной физики*. 1979. Т. 77. С. 1417–1431.
10. *Devyatko Y.N., Rogozhkin S.V., Fedotov B.A.* Theory of the kinetics of nucleation in adsorbing layer: the approach based on the relaxation of order parameter field // *Surface Science*. 1996. V. 345. P. 138–154.
11. *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.
12. *Auburtin P., Wang T., Cockcroft S.L., Mitchell A.* Freckle formation in superalloys // *Metall. Mater. Trans. B* 2000. V. 31. P. 801–811.
13. *Cadel E., Lemarchand D., Chamberland S., Blavette D.* Atom Probe tomography investigation of the microstructure of superalloys N18 // *Acta Materialia*. 2002. V. 50. P. 957–962.
14. *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.
15. *Mottura A., Miller M.K., Reed R.C.* Atom probe tomography analysis of possible rhenium clustering in nickel-based superalloys // *Superalloys*. 2008. P. 891–900.
16. *Barba D., Pedrazzini S., Vilalte-Clemente A., Wilkinson A.J., Moody M.P., Bagot P.A.G., Jerusalem A., Reed R.C.* On the composition of microtwins in a single crystal nickel-based superalloy // *Scripta Mater*. 2017. V. 127. P. 37–40.
17. *Barba D., Alabort E., Pedrazzini S., Collinz D.M., Wilkinson A.J., Bagot P.A.G., Moody M.P., Atkinson C., Jerusalem A., Reed R.C.* On the microtwinning mechanism in a single crystal superalloy // *Acta Mater*. 2017. V. 135. P. 314–329.
18. *Unocic R.R., Sarosi P.M., Viswanathan G.B., Mills M.G., Whittis D.A.* The Creep deformation mechanisms of nickel base superalloy René 104 // *Microscopic Microanalysis*. 2005. V. 11 (Supply 2). P. 1874–1875.
19. *Штремель М.А.* Прочность сплавов. Ч. II. Деформация. Учебник. М.: МИСИС, 1997. 527 с.
20. *Unocic R.R., Kovarik L., Shen C., Sarosi P.M., Wang Y., Li J., Ghosh S., Mills M.G.* Deformation mechanisms in Ni-base disk superalloys at higher temperatures // *Superalloys*. 2008. P. 377–385.
21. *Morinaga M., Yucava N., Adachi H., Ezaki H.* New PHACOMP and its application to alloy design // *Superalloys*. 1984. (Fifth International Symposium). AIME, 1984. P. 523–532.



22. *Штремель М.А.* Разрушение. Книга 1. Разрушение материала. Монография. М.: МИСиС. 2014. 670 с. Книга 2. Разрушение структур. Монография. М.: МИСиС, 2015. 976 с.
23. *Бер Л.Б.* Температурно-временные диаграммы распада  $\gamma$ -твердого раствора в гранулируемых жаропрочных никелевых сплавах ЭП741НП и ВВ751П, их построение и использование при закатке заготовок дисков // Технология легких сплавов. 2017. № 4. С. 5–15.
24. *Tian V.H., Sano T., Nemoto M.* Hardening of ordered  $\gamma$ -Ni<sub>3</sub>(Al, Ti) by precipitation of disordered  $\gamma$  // Scripta Met. 1986. V. 20. № 6. P. 933–936.
25. Smithells Metals Reference Book. 8<sup>th</sup> Edition. Eds *W.F. Gale, T.C. Totemeier*. N.Y., 2004. 2080 p.
26. *Burachunsky V., Cahoon J.R.* A theory for solute impurity diffusion, which considers engel-brewer valences, balancing the fermi energy levels of solvent and solute, and differences in zero point energy // Met. Mater. Trans. A. 1997. V. 28. P. 563–582.
27. *Епишин А.И., Линк Т., Нольце Г., Светлов И.Л., Бокштейн Б.С., Родин А.О., Нойман Р.С., Одер Г.* Диффузионные процессы в многокомпонентной системе никелевый жаропрочный сплав–никель // ФММ. 2014. Т. 115. № 1. С. 23–31.
28. *Moniruzzaman Md., Fukaya H., Murata Y., Tanaka K., Iruji H.* Diffusion of Al and Al-Substituting Elements in Ni<sub>3</sub>Al at Elevated Temperatures // Mater. Trans. 2012. V. 53. № 12. P. 2111–2118.
29. *Чуистов К.В.* Старение металлических сплавов. Киев: Академперіодика, 2003. 567 с.