

РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ

УДК 548.4:548.52:620.192.43

СТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ В ГРАНУЛИРОВАННОМ НИКЕЛЕВОМ СПЛАВЕ ЭП741НП

© 2019 г. И. Н. Трунькин¹, М. А. Артамонов², А. В. Овчаров¹, А. Л. Васильев^{1,3,4,*}

¹ Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

² Филиал ПАО “ОДК–УМПО” ОКБ им. А. Люльки, Москва, Россия

³ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

⁴ Московский физико-технический институт, Москва, Россия

* E-mail: a.vasiliev56@gmail.com

Поступила в редакцию 10.12.2018 г.

После доработки 10.12.2018 г.

Принята к публикации 17.01.2019 г.

Представлены результаты исследования областей излома никелевого сплава методами электронной микроскопии. В очаговой области усталостной трещины обнаружены в основном частицы HfO_2 , определены их морфология и кристаллическая структура. Формирование таких частиц и преципитатов в относительно малой концентрации, содержащих Са, S и другие элементы, связано, по всей вероятности, с органическими загрязнениями материала.

DOI: 10.1134/S002347611904026X

ВВЕДЕНИЕ

Для изготовления дисков турбин современных газотурбинных двигателей и энергетических установок часто используют гранулируемые жаропрочные никелевые сплавы (суперсплавы) [1], которые способны выдерживать рабочие температуры 650°C. Основным методом получения порошков суперсплавов является вакуумно-индукционная плавка металла с последующим распылением на гранулы сферической формы [2]. Порошок суперсплавов может быть получен методом плазменной плавки и центробежного распыления быстровращающейся литой заготовки (метод **PREP** – Plasma Rotating Electrode Process). В настоящей работе исследовали материал, полученный именно этим методом, поэтому рассмотрим этапы процесса более подробно. Вначале расплавленный в вакууме металл заливают в кокили (стальные трубы). Вместе с металлом в кокили попадают шлак и частицы керамики (продукты разрушения тигля). Именно частицы керамики считают основным дефектом в металле, снижающим его усталостные характеристики [2]. Полученную заготовку используют для последующего распыления на гранулы, которое происходит в атмосфере сверхчистого инертного газа в условиях, исключающих привнесение в гранулы инородных примесей. Однако и в этом процессе возможны нарушения чистоты материала из-за попадания в гранулы органических частиц, например резины, применяемой для уплотнения,

или волокон ткани, используемой в процессе очистки камеры [2].

Следующий этап – просев гранул через вибросито, размеры ячеек которого могут достигать 140 мкм. Более крупные керамические включения, превышающие размер ячейки, отсеиваются. Частицы с игольчатой морфологией удаляются методом электростатической сепарации. Отметим, что загрязнение материала органическими включениями возможно на всех этапах формирования гранул: в установках распыления, рассева, сепарации и в транспортных бункерах.

При компактировании заготовок в термостате и их термообработке форма и размеры посторонних включений не изменяются, так как металл не находится в расплавленном состоянии. В рамках работ по прогнозированию ресурса турбинных дисков турбореактивных двигателей, изготовленных из гранулируемого никелевого сплава ЭП741НП в ОКБ им. А. Люльки, были проведены исследования образцов, разрушенных после испытаний на малоцикловую усталость. Установлено, что зарождение усталостной трещины может происходить вследствие формирования дефектов, часто представляющих собой кластеры частиц округлой формы. Как показал предварительный рентгеновский микроанализ образцов, эти частицы содержат гафний в значительных концентрациях. Гафний является легирующим элементом в сплаве, однако его содержание строго лимитируется и не должно превышать 0.4%

Таблица 1. Содержание элементов сплава ЭП741НП (мас. %)

Ni	C	Cr	Mo	W	Al	Ti	Co	Nb	Hf
Основа	0.02—0.06	8.0—10.0	3.5—4.2	4.8—5.9	4.85—5.25	1.6—2.0	15.0—16.5	2.4—2.8	0.1—0.4
B	Ce	Zr	Mg	Si		Mn	S	P	Fe
не более									
0.015	0.01	0.015	0.05	0.5		0.5	0.009	0.015	0.5

(таблица 1). Гафний добавляют в сплав для сдерживания реакций формирования карбидов металлов ($M_{23}C_6/M_6C$) в области межзеренных границ [3]. Вступая в реакцию с углеродом, освобождающимся в результате распада карбидов, соединения Hf образуют устойчивые вторичные соединения HfC, выделяющиеся в виде мелкодисперсных беспорядочно расположенных частиц [3]. Далее следуют активный переход оставшегося Hf в γ' -фазу и формирование особой “витой” микроструктуры $\gamma' + \gamma$.

Настоящая работа посвящена определению микроструктурных особенностей, приводящих к появлению дефектов, связанных с зарождением усталостных трещин в материале.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследован гранулируемый жаропрочный никелевый сплав ЭП741НП, применяемый для производства заготовок дисков авиационных газотурбинных двигателей, разрушенных после испытаний на малоцикловую усталость. Гранулы сплава фракции диаметром менее 140 мкм получены методом PREP из литых шлифованных прутков, произведенных в процессе двойного плавления (вакуумное индукционное с последующим вакуумным дуговым). Заготовка диска сделана методом горячего изостатического прессования по серийной технологии. Химический состав сплава был определен ранее и представлен в таблице 1 по данным [4].

Фрактография излома образца, предоставленного ОАО “Ступинская металлургическая компания” после испытания его на малоцикловую усталость, проведена в растровом электронном микроскопе (РЭМ) JSM-IT300LV (JEOL, Япония) с энергодисперсионным микроанализатором INCA SDD X-MAX (Oxford Instruments, США).

Поперечные срезы образцов для исследований методами просвечивающей (ПЭМ) и просвечивающей растровой (ПРЭМ) электронной микроскопии были получены в двухлучевом растровом электронно-ионном микроскопе Helios NanoLab 600i (FEI, США) с помощью фокусированного ионного пучка Ga^+ при ускоряющем напряжении

30–2 кВ. Микроскоп оснащен микроманипулятором Omniprobe 200 (Omniprobe, США) и газовыми инжекционными системами для осаждения Pt, W и C. Для защиты от повреждений на первом этапе на поверхности образца был сформирован слой Pt толщиной 2 мкм.

Исследование образцов проводили в просвечивающем/растровом электронном микроскопе TITAN 80–300 (FEI, США) с корректором сферической абберации зонда в режимах светлого и темного полей. При сканировании образца в режиме ПРЭМ использовали как высокоугловой кольцевой детектор темного поля, регистрирующий электроны, рассеянные на большие углы (Fischione, США), так и светлопольный детектор. В режиме ПЭМ для регистрации изображений применяли CCD-камеру Gatan (США) 4×4 Мп. Энергодисперсионный микроанализ проводили с помощью Si(Li)-детектора (EDAX, США). Ускоряющее напряжение во всех экспериментах составляло 300 кВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

РЭМ-изображение излома образца с дефектом представлено на рис. 1а. Фрактографический анализ показал, что этот дефект представляет собой кластер из компактно расположенных частиц округлой формы размером 1–2 мкм, иногда соединенных между собой (рис. 1б). Кластер таких частиц может достигать размеров более 100 мкм. Частицы в кластере не всегда соединены между собой, поэтому при разрушении образца они оказываются на разных поверхностях излома. От частиц на противоположной поверхности разрушенного образца остаются следы в виде ямок.

Энергодисперсионный микроанализ частиц в области дефекта показал, что в основном они состоят из соединений Hf, его содержание 58 мас. % (рис. 2а). В матрице (таблица 1) содержание Hf должно находиться в пределах 0.1–0.4 мас. %.

Из дефектной области с частицами с повышенным содержанием Hf методом фокусированного ионного пучка в двухлучевом растровом электронно-ионном микроскопе был приготовлен поперечный срез (рис. 3а). ПРЭМ-изображе-

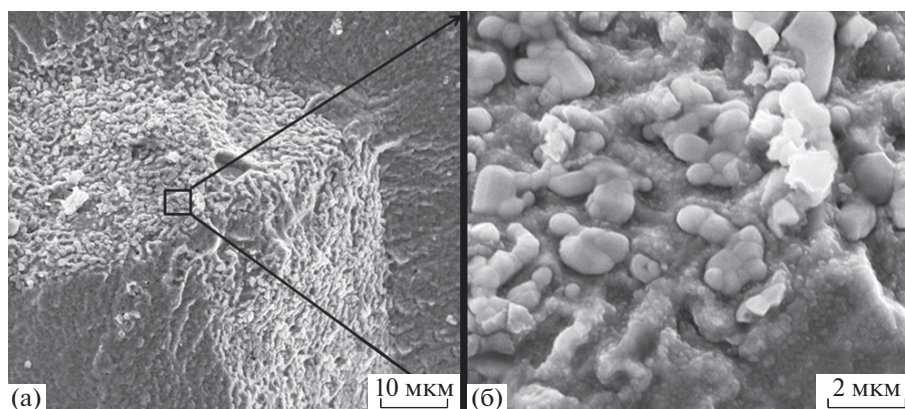


Рис. 1. РЭМ-изображения очага зарождения усталостного разрушения (а), соответствующего выделенной области на рис. а (б).

ние среза, полученное с помощью высокоуглового кольцевого детектора темного поля, представлено на рис. 3а. На темнопольном изображении в силу существенного Z -контраста частицы, содержащие Hf, выглядят заметно светлее. Энергодисперсионный микроанализ показал, что кроме Hf в этих частицах присутствуют кислород и углерод. Частица 1 (рис. 3а) характеризуется однородным контрастом, что может свидетельствовать о ее однородном составе, диаметр на срезе ~ 730 нм.

ПЭМ-изображение с высоким разрешением (ВРПЭМ) этой частицы и соответствующая электронограмма представлены на рис. 3б. Анализ электронограммы показал, что кристаллическая структура частицы соответствует моноклинной модификации HfO_2 (пр. гр. $P2_1/c$) с параметрами элементарной ячейки $a = 0.51$, $c = 0.53$ нм, $\beta = 99^\circ$ [5]. На ВРПЭМ-изображении (рис. 3б) отчетливо видны дефекты кристаллической решетки частицы, являющиеся, по-видимому, дефектами упаковки, характерными для этой структуры. Исследование других частиц, содержащих Hf, показало схожий состав с аналогичной кристаллической структурой, а также близкие к частице 1 размеры, но отличную ориентацию кристаллической решетки.

Частица 2 HfO_2 (рис. 3а) выглядит на срезе сравнительно небольшой, диаметром около 140 нм, имеет оболочку, состоящую, по данным энергодисперсионного микроанализа, из Ti и Nb. Эта частица и электронограмма, полученная от ее оболочки, представлены на рис. 4. Согласно электронографическим данным оболочка представляет собой ромбическую модификацию $\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}$ (пр. гр. $R\bar{3}m$) с параметрами решетки $a = 0.32$, $b = 0.49$, $c = 0.47$ нм [6].

В образце встречаются частицы, содержащие Hf, но с другой микроструктурой. Частица 3 (рис. 3а)

представляет собой микроструктуру ядро—оболочка: оболочка — HfO_2 (подтверждено энергодисперсионным микроанализом), а ядро, согласно Z -контрасту, состоит из материала с меньшим

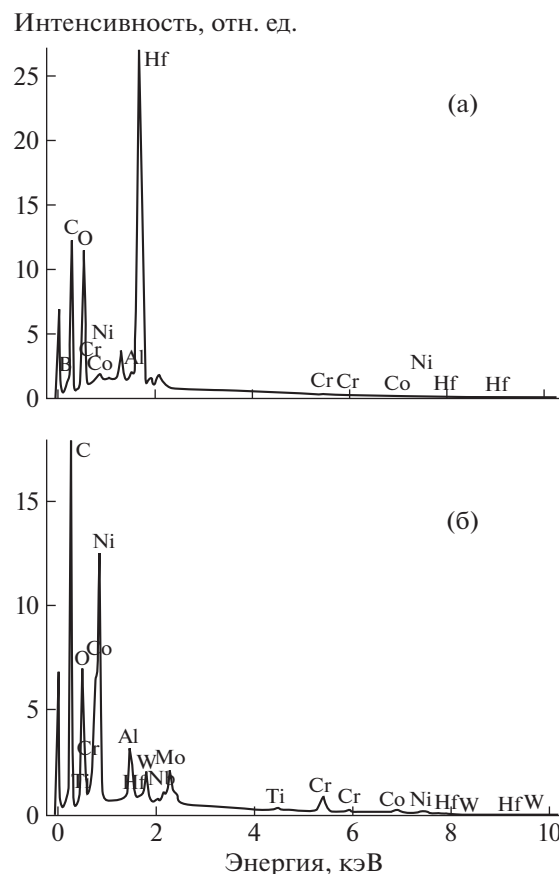


Рис. 2. Энергодисперсионный спектр частицы дефекта (а), матрицы материала (б).

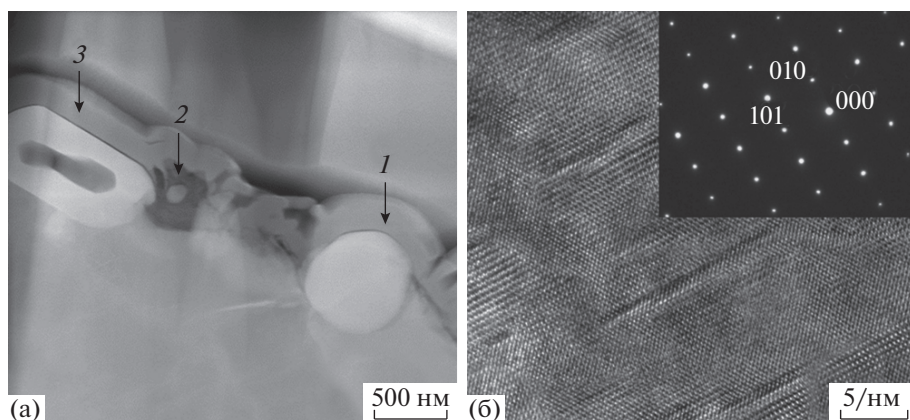


Рис. 3. Темнопольное ПРЭМ-изображение, полученное с помощью высокоуглового кольцевого детектора (отмечены стрелками и пронумерованы частицы HfO_2) (а); светлопольное ВРПЭМ-изображение частицы HfO_2 (б). На вставке — электронограмма, соответствующая HfO_2 .

атомным номером Z . Кроме Hf , O и C в ядре присутствуют Ca и S . Сигнал Hf мог появиться также от флуоресценции оболочки. Кристаллическая структура ядер таких частиц не была определена.

На рис. 5 представлено ВРПЭМ-изображение частицы, состоящей из двух частей: моноклинного HfO_2 и гексагонального CaAl_2O (пр. гр. $R\bar{6}_3/mmc$) с параметрами решетки $a = 0.32$, $c = 0.51$ нм [7]. Увеличенное изображение кристаллической решетки приведено на левой вставке, а соответствующий спектр Фурье — на правой.

В некоторых областях на поверхности частиц HfO_2 формируется слой с высоким содержанием углерода (рис. 6). Толщина такого слоя может достигать нескольких десятков нанометров, что подтверждается данными энергодисперсионного микроанализа. Электронография и ВРПЭМ од-

нозначно указывают на аморфную структуру углеродных слоев. Появление этих слоев может быть связано с загрязнениями поверхности излома после разрушения. С другой стороны, если углерод органических загрязнений и присутствовал в области образования преципитатов HfO_2 , то скорее всего не стоило ожидать реакции Hf с C . Формирование дисков происходит при высоких температурах, а энтальпия образования HfC и HfO_2 составляет -227.09 и -1117 кДж/моль соот-

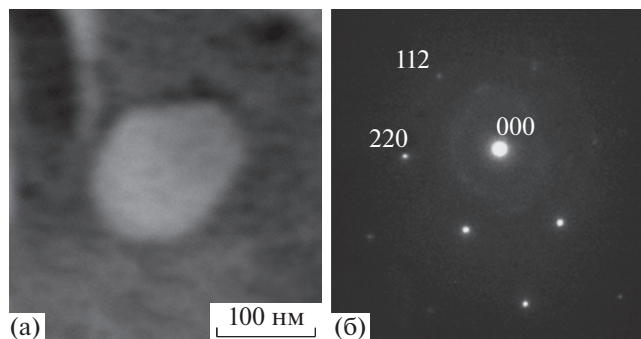


Рис. 4. ПРЭМ-изображение частицы, полученное с помощью высокоуглового кольцевого детектора темного поля, и оболочки вокруг нее (а). Электронограмма оболочки (б), обозначены рефлексы, соответствующие $\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}$.

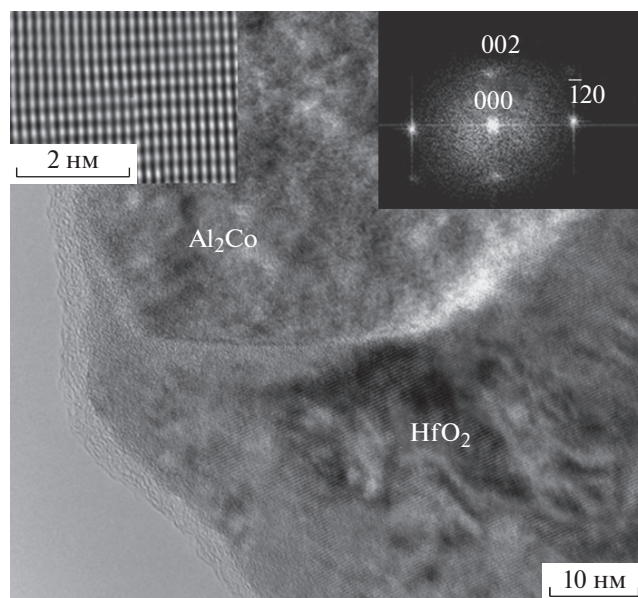


Рис. 5. ВРПЭМ-изображение частиц $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{CO}$. На вставке — фурье-спектр, соответствующий Al_2CO .

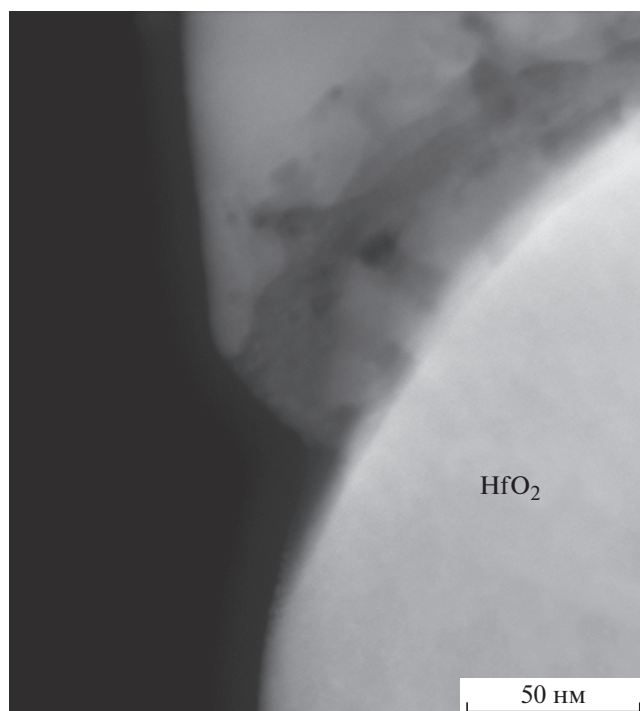


Рис. 6. ПРЭМ-изображение частицы HfO_2 , полученное с помощью высокоуглового кольцевого детектора темного поля, и аморфной оболочки вокруг нее.

ветственно [8, 9]. Поэтому реакция Hf с O оказывается предпочтительнее, чем с C .

ВЫВОДЫ

Результаты работы показали, что разрушение материала происходит из-за формирования частиц HfO_2 . Электронно-микроскопические и электронографические методы однозначно указывают, что кристаллическая структура HfO_2 соответствует моноклинной сингонии. В то же время частицы имеют разную микроструктуру. Округлые частицы состоят только из HfO_2 . У частиц с микроструктурой ядро–оболочка оболоч-

ка состоит из HfO_2 , а ядра различаются по составу и структуре.

Иногда на поверхности HfO_2 появляются аморфные углеродсодержащие слои толщиной до нескольких десятков нанометров. Повышенное содержание гафния в очаговой области разрушения связано с загрязнениями материала, судя по составу, органическими. Предположительно, в основном формируются частицы HfO_2 с включениями или отдельно расположенными частицами другого состава, полностью отличного от матрикса.

Таким образом, для исключения появления очагов разрушения в материале требуется повышение чистоты технологических процессов производства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иноземцев А.А., Аношкин Н.Ф., Башкатов И.Г. и др. // Перспективные технологии легких и специальных сплавов / к 100-летию со дня рождения академика А.Ф. Белова. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. С. 371.*
2. *Гарибов Г.С., Кошелев В.Я., Шорошев Ю.Г., Востриков А.В. // Заготовительные производства в машиностроении (кузнечно-штамповочное, литейное и другие производства). 2010. № 1. С. 45.*
3. *Симс Ч.Т., Норман С.С., Уильям С.Х. Суперсплавы II. Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок. Т. 1. М.: Металлургия, 1995. 384 с.*
4. *Кишкин С.Т., Качанов Е.Б., Булыгин И.П. Авиационные материалы. Т. 3. Жаропрочные стали и сплавы. Сплавы на основе тугоплавких металлов. М.: ВИАМ, 1989. 566 с.*
5. *Hann R.E., Suitch P.R., Pentecost J.L. // J. Am. Ceram. Soc. 1985. V. 68. P. 285.*
6. *Brown A.R.G., Clark D., Eastabrook J., Jepson K.S. // Nature (London). 1964. V. 201. P. 914.*
7. *Grass V.E., Ryabkov Yu.I., Goldin B.A., Sitnikov P.A. // J. Struct. Chem. 2004. V. 45. № 1. P. 100.*
8. *Kornilov A.N., Chelovskaya N.V., Zhelankin V.I., Shveikin G.P. // J. Chem. Thermodynamics. 1977. V. 9. № 7. P. 629.*
9. *Рабинович В.А., Хавин З.Я. // Краткий физический справочник. Л.: Химия, 1978. С. 61.*