

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.245

МИКРОСЕГРЕГАЦИЯ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ДЕФОРМАЦИОННЫХ ДЕФЕКТАХ СТРУКТУРЫ В ГРАНУЛИРОВАННОМ НИКЕЛЕВОМ СПЛАВЕ

© 2023 г. И. Л. Светлов^а, Д. В. Зайцев^а, М. М. Карашаев^{а, *}, А. И. Епишин^б, Н. В. Петрушин^а

^аВсероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов НИЦ “Курчатовский институт”,
ул. Радио, 17, Москва, 105005 Россия

^бИнститут структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН,
ул. Академика Осипяна, 8, Черноголовка, 142432 Россия

*e-mail: mkarashaev16@mail.ru

Поступила в редакцию 22.02.2023 г.

После доработки 23.04.2023 г.

Принята к публикации 29.04.2023 г.

Образцы, вырезанные из заготовки диска отечественного гранулированного никелевого жаропрочного сплава марки ВЖ178П, были испытаны на кратковременную прочность при комнатной температуре и длительную прочность при 750°C. Методом просвечивающей электронной микроскопии показано, что в обоих случаях при пластической деформации сплава образуются дефекты упаковки и микродвойники. В процессе длительных испытаний при 750°C на дефектах упаковки происходит сегрегация легирующих элементов Cr, Co, Mo и W, что приводит сначала к образованию атмосферы Сузуки, а затем к зарождению и росту ТПУ-частиц со стехиометрией (Co, Cr)₃(Mo, W).

Ключевые слова: гранулированные никелевые жаропрочные сплавы, пластическая деформация, дефекты кристаллической структуры, фазовые превращения

DOI: 10.31857/S0015323023600296, EDN: WJWFN

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время появились многочисленные публикации, посвященные исследованию механизмов деформации и разрушения в процессе ползучести никелевых жаропрочных сплавов (НЖС) при температурах 700–800°C.

В работе [1] на атомарном уровне была идентифицирована тонкая структура дислокаций в γ' -фазе монокристаллического НЖС CMSX-4 после испытаний при 750°C. Было показано, что скользящая в γ' -фазе дислокация супер-Шокли $a/3\langle 112 \rangle$ состоит из ведущей и ведомой частичных дислокаций Шокли $a/6\langle 112 \rangle$, движущихся по соседним плоскостям $\{111\}$, подобно тому как это происходит при двойниковании. При этом за скользящими дислокациями образуется дефект упаковки вычитания SISF (локальная структура D0₁₉, χ -фаза).

Авторы [2] исследовали [001] монокристаллы дискового НЖС марки ME3 после ползучести при 760°C под действием сжимающего напряжения 552 МПа. Было обнаружено, что перерезание γ' -частиц также осуществляется парами частичных дислокаций Шокли $a/6\langle 112 \rangle$, однако в этом случае образуются дефекты упаковки внедрения SESF (локальная структура D0₂₄, η -фаза), на ко-

торых наблюдали микросегрегацию элементов Co, Ta, Nb и Ti.

Микросегрегацию на дефектах упаковки подробно исследовали в работах [3, 4]. Методом атомно-зондовой томографии (АЗТ) в отечественном дисковом гранулированном НЖС марки ВВ751П были обнаружены скопления γ' -стабилизирующих элементов размером 1–4 нм внутри частиц упрочняющей γ' -фазы [5].

Дислокационные механизмы пластической деформации дисковых НЖС при температурах 650–850°C путем движения сверхструктурных дислокаций в частицах γ' -фазы с образованием антифазных границ APB, дефектов упаковки SISF, микродвойников, а также диффузионного переползания дислокациями частиц γ' -фазы рассмотрены в [6]. Показано, что атомы Co и Cr образуют атмосферы Коттрелла вокруг движущейся дислокации.

В работах [7–11] методом АЗТ было установлено, что повышенное сопротивление ползучести сплава обеспечивается за счет образования η - и χ -фаз на дефектах упаковки SESF и SISF.

На конференции [12] коллектив авторов из Германии, США, Швеции предложил при ком-

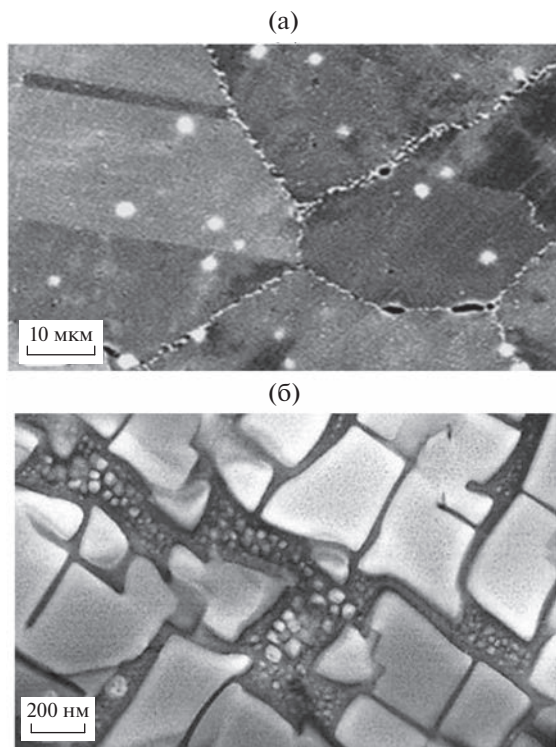


Рис. 1. Структура сплава ВЖ178П в исходном состоянии: а – поликристаллическая структура (СЭМ); б – двухфазная γ/γ' -микроструктура (ПЭМ, темное поле в сверхструктурном рефлекссе).

пьютерном конструировании сплавов использовать новый параметр “Сегрегация легирующих элементов на дислокациях”. Аналогичное предложение сделано авторами статьи [13].

Целью настоящей работы является идентификация деформационных дефектов структуры и изучение методом РСМА микросегрегации легирующих элементов на этих дефектах в отечественном гранулированном НЖС марки ВЖ178П.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования служили образцы, вырезанные из заготовки диска, из разработанного во ФГУП “ВИАМ” гранулированного НЖС марки ВЖ178П, содержащего легирующие элементы Al, Cr, Co, Ti, Mo, W, Nb, Ta, Hf, C, B. Заготовка диска была получена по технологии металлургии гранул.

Образцы испытывали на растяжение при температуре 20°C в соответствии с ГОСТ 1497–84 и длительную прочность при температуре 750°C в соответствии с ГОСТ 10145–85 на универсальных испытательных машинах типа Zwick Z010.

Исследования микроструктуры материала образцов выполняли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Zeiss EVO MA10. Тонкую структуру изучали на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Тесnai G2 F20 S-TWIN. Локальный химический состав фазовых составляющих определяли методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) в ПЭМ с применением энергодисперсионного спектрометра X-Max 80T.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исходная микроструктура сплава. Поликристаллическая структура сплава ВЖ178П в состоянии после полной термической обработки изображена на рис. 1а. Видно, что размер зерен в этом состоянии составляет несколько десятков микрон. Границы зерен упрочнены дисперсными частицами субмикронного размера, а в объеме зерен залегают более крупные частицы размером в несколько микрон. Микроструктура сплава (рис. 1б) представляет собой сложнолегированный γ -твердый раствор никеля (матрица), упрочненный вторичными микрочастицами и третичными наночастицами γ' -фазы, которые сформировались в процессе охлаждения от температуры γ' -сольвуса и последующего старения при температурах 750–800°C.

В работе [15] был исследован НЖС марки ВВ751П, близкий по химическому составу и структуре исследуемому сплаву ВЖ178П. Анализ химического состава и стехиометрии карбоборидных частиц в гранулированном сплаве ВВ751П показал, что крупные частицы в объеме зерна имеют стехиометрию $\text{Me}(\text{B},\text{C})$ (где Me – Ti, Nb, Hf), а мелкие частицы на межзеренных границах – $\text{Me}_{23}(\text{B},\text{C})_6$ или $\text{Me}_3(\text{B},\text{C})_2$ (где Me – Cr, Mo, W). В связи с этим можно полагать, что аналогичные частицы в исследуемом сплаве ВЖ178П являются карбоборидами с такой же стехиометрией.

Крупные частицы вторичной γ' -фазы кубоидной морфологии размером 250–400 нм равномерно распределены в структуре сплава, а мелкие сферические наночастицы третичной γ' -фазы размером 10–50 нм расположены в прослойках γ -твердого раствора.

Деформационные дефекты структуры сплава после испытания на растяжение при 20°C. Светлопольные ПЭМ-изображения показаны на рис. 2. Видно, что в процессе испытания в структуре сплава образовались следующие деформационные дефекты: матричные дислокации (а), дефекты упаковки (а, б) и микродвойники (в).

Согласно современным представлениям о механизмах деформации НЖС, матричные дислокации с вектором Бюргерса $a/2\langle 011 \rangle$, видимые на

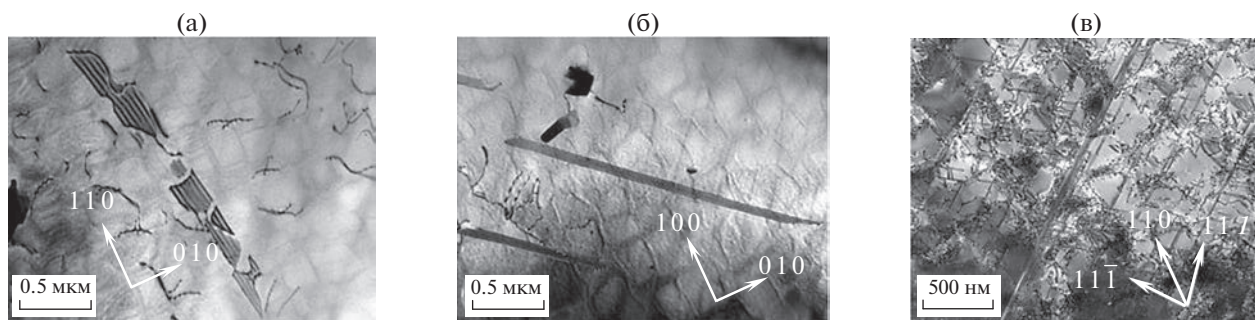


Рис. 2. Светлопольные ПЭМ-изображения микроструктуры сплава ВЖ178П после испытания на растяжение при 20°C: а — матричные дислокации; а, б — дефекты упаковки; в — микродвойники.

рис. 2а, являются первичными деформационными дефектами структуры, источниками которых являются малоугловые границы субзерен, сформированные из сеток исходных дислокаций.

Испускаемые малоугловыми границами дислокационные петли распространяются вдоль прослоек γ -матрицы, оставляя позади себя отрезки межфазных дислокаций на поверхностях раздела γ/γ' [16]. На следующем этапе деформации вследствие дислокационных реакций образуются пары дислокаций Шокли с векторами Бюргерса $a/6\langle 112 \rangle$, которые как при двойниковании скользят по соседним плоскостям $\{111\}$ и относительно легко перерезают γ' -частицы [11].

В процессе скольжения эти дислокации нарушают регулярность ГЦК-структуры и оставляют позади себя дефекты упаковки, протяженные, как на рис. 2б или дискретные, как на рис. 2а. При значительной локальной пластической деформации степень дефектности структуры повышается вследствие образования протяженных микродвойников, видимых на рис. 2в. Подобные микродвойники наблюдали и идентифицировали в дисковом НЖС марки René-88DT после ползучести при температуре 650°C и напряжении 838 МПа в работе [5].

Деформационные дефекты структуры после испытаний на ползучесть. На рис. 3 приведены светлопольные ПЭМ-изображения микроструктуры сплава после испытаний на ползучесть при температуре 750°C и напряжении 628 МПа, время до разрушения составило более 100 ч.

При малом увеличении в поле зрения попадает множество структурных объектов в виде полосок серого цвета (рис. 3а), которые были идентифицированы в ПЭМ как дефекты упаковки, подобные наблюдаемым после деформации при комнатной температуре (рис. 2а, 2б). Однако при более высоком увеличении обнаруживаются темные структурные объекты (фазовые образования) (рис. 3б), наклоненные под углом 45° к $\{001\}$ граням кубоидных γ' -частиц, т.е. ориентированные в кристаллографическом направлении $\langle 110 \rangle$.

Исходя из темного цвета наблюдаемых на рис. 3 объектов, можно предположить, что их плотность выше плотности γ/γ' -микроструктуры вследствие более высокой концентрации тяжелых тугоплавких элементов. Из чего можно сделать вывод, что это новые фазовые образования.

Результаты РСМА измерений деформированной структуры сплава в режиме линейного сканирования представлены на рис. 4.

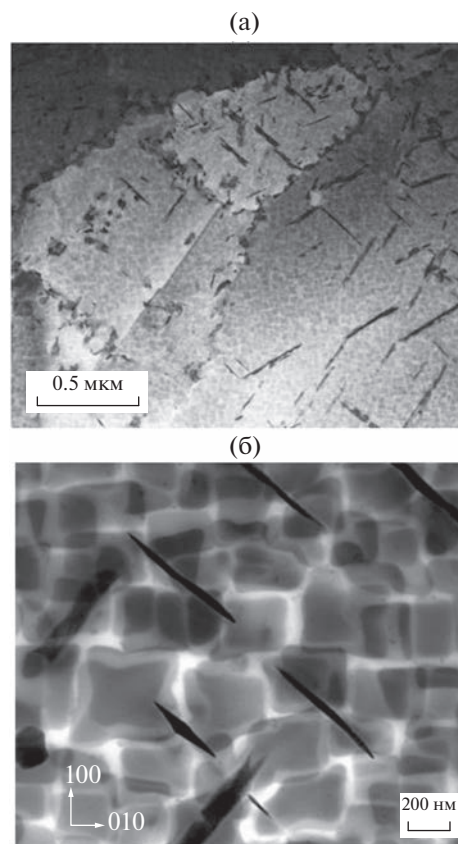


Рис. 3. Микроструктуры сплава ВЖ178П после ползучести при 750°C. Светлопольные ПЭМ-изображения: а — дефекты упаковки (полоски серого цвета); б — фазовые образования (пластинчатые темные частицы).

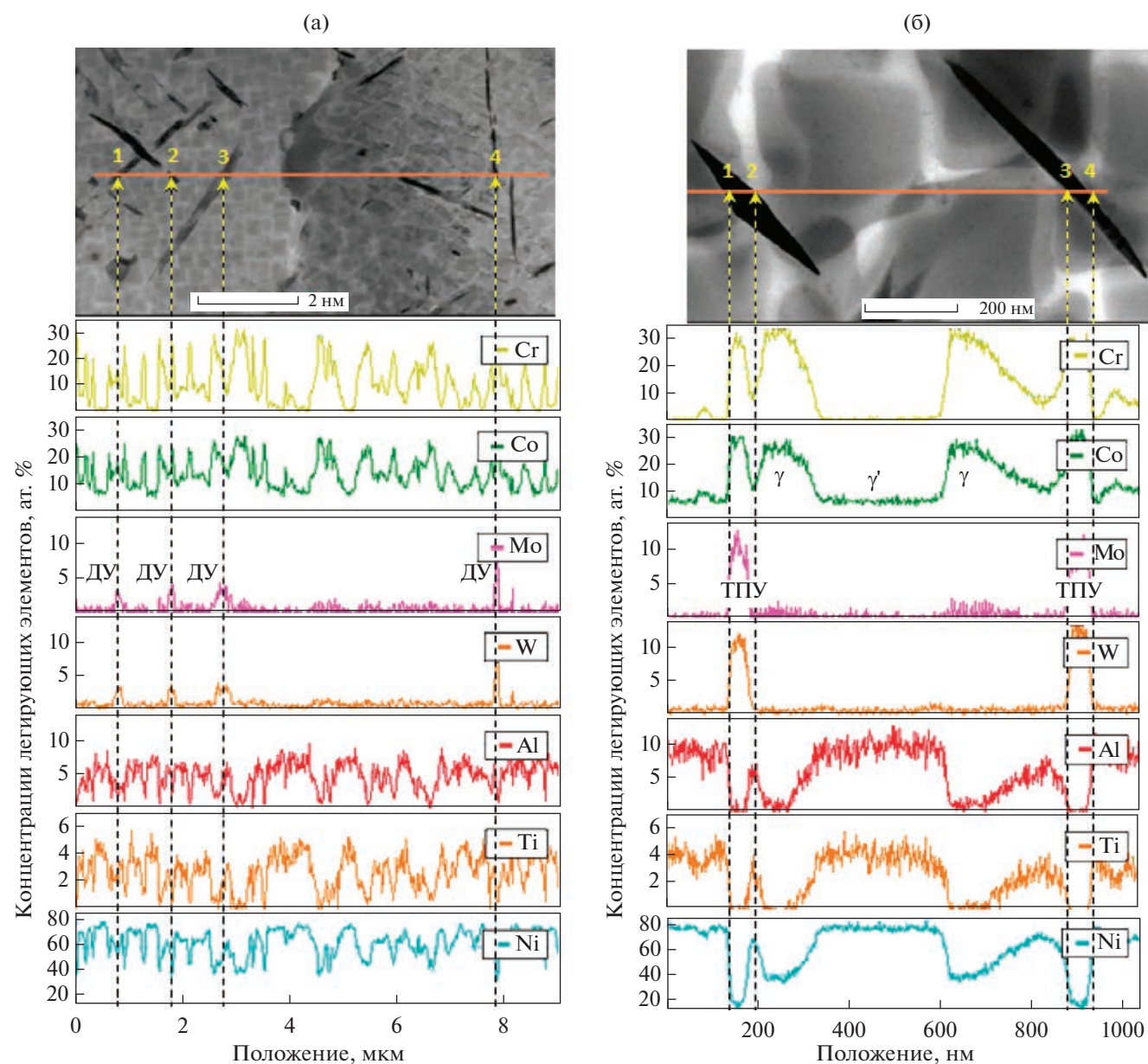


Рис. 4. Профили распределения концентраций легирующих элементов в структуре сплава после ползуности: а – линия сканирования пересекает дефекты упаковки; б – линия сканирования пересекает новые фазовые образования.

В верхней части рис. 4 приведены ПЭМ-изображения исследуемой структуры. Как отмечено на рис. 4а вертикальными стрелками, линия сканирования пересекает дефекты упаковки в 4-х местах. При пересечении γ/γ' -микроструктуры наблюдается сильная осциляция концентраций большинства легирующих элементов, которые преимущественно концентрируются либо в γ -фазе, либо в γ' -фазе.

Так, например, экстремумы легирующих элементов Cr и Co соответствуют концентрационным максимумам в γ -фазе, равным соответственно 25–30 и 20–25 ат. %, и минимумам в γ' -фазе,

соответственно равным ≈ 1 и 7–8 ат. %. Концентрации γ' -образующих элементов Al, Ti и базового элемента Ni изменяются в противофазе к концентрациям Cr и Co, т.е. они обнаруживают минимумы в γ -фазе и максимумы в γ' -фазе. Концентрации Mo и W, в небольшом количестве содержащиеся в сплаве, равные соответственно 1.8 и 1.7 ат. %, изменяются незначительно при переходе из γ - в γ' -фазу. Однако они значительно повышаются до ≈ 4 ат. % в ДУ “1–3” и до 8–9 ат. % в ДУ “4” при пересечении линией сканирования дефектов упаковки (ДУ), положение которых на рис. 4а показано вертикальными штриховыми

линиями. Концентрации других элементов в ДУ находятся на уровне таковых в γ -фазе, т.е. повышенные для Cr и Co соответственно 25–30 и 20–25 ат. % и пониженные для Al, Ti, и Ni. Линия сканирования на рис. 4б последовательно пересекает: γ' -фазу, новую темную фазу, γ -фазу, γ' -фазу, γ -фазу и опять новую темную фазу.

Видно, что концентрации легирующих элементов в γ - и γ' -фазах аналогичны таковым на рис. 4а. Новая темная фаза, как и ДУ, обогащена Cr, Co, Mo и W, но их концентрации здесь значительно выше и составляют 32–34 ат. % для Cr и Co и ≈ 12.5 ат. % для Mo и W. Судя по содержанию указанных элементов в этой новой фазе, ее химический состав близок к стехиометрическому составу интерметаллидной ТПУ фазы $(\text{Co}, \text{Cr})_3(\text{Mo}, \text{W})$.

Основываясь на полученных результатах и принимая во внимания литературные данные [3–15], предлагается следующий сценарий образования фазы $(\text{Co}, \text{Cr})_3(\text{Mo}, \text{W})$ в процессе ползучести сплава ВЖ178П.

Последовательность этапов образования этой фазы схематически представлена на рис. 5. На первом этапе две дислокации типа $a/2\langle 011 \rangle$ встречаются на межфазной границе между частицами γ/γ' фаз (рис. 5а). Далее одна из дислокаций $a/2\langle 011 \rangle$ расщепляется на две частичные дислокации Шокли по реакции: $a/2\langle 011 \rangle \rightarrow a/6\langle 112 \rangle + \text{СДУ} + a/6\langle 21 \rangle$. Первая из дислокаций Шокли внедряется в γ' -частицу, образуя сзади плоский сложный дефект упаковки СДУ = ДУ + антифазная граница АРВ. Затем подобным образом расщепляется другая дислокация $a/2\langle 011 \rangle$, и вторая образовавшаяся дислокация Шокли $a/6\langle 112 \rangle$ скользит за первой по соседней плоскости $\{111\}$. При этом высокоэнергетический СДУ превращается в низкоэнергетический плоский ДУ. В процессе ползучести на СДУ и ДУ сегрегируют атомы легирующих элементов Co, Mo и W (рис. 5б). Когда ДУ пересекает богатую Cr γ -прослойку, то атомы хрома сегрегируют на ДУ, и на этих дефектах образуется атмосфера Сузуки из атомов Co, Cr, Mo, W (рис. 5в). В конечном итоге локальная концентрация атомов этих легирующих элементов достигает стехиометрического состава ТПУ-фазы $(\text{Co}, \text{Cr})_3(\text{Mo}, \text{W})$ и происходит выделение последней в объеме частиц γ' -фазы (рис. 5г).

Образование атмосфер Сузуки на сложных дефектах упаковки, разделяющих мобильные дислокации Шокли, очевидно уменьшает подвижность “Шокли + СДУ + Шокли”-конфигурации и таким образом замедляет скорость ползучести. Однако последующий рост ТПУ-фазы $(\text{Co}, \text{Cr})_3(\text{Mo}, \text{W})$ обедняет основные фазы сплава γ и γ' такими легирующими элементами как Cr, Co, Mo и W, и это понижает сопротивление ползучести сплава.

Локальная пластическая деформация на внутризеренных карбоборидных частицах. Хорошо из-

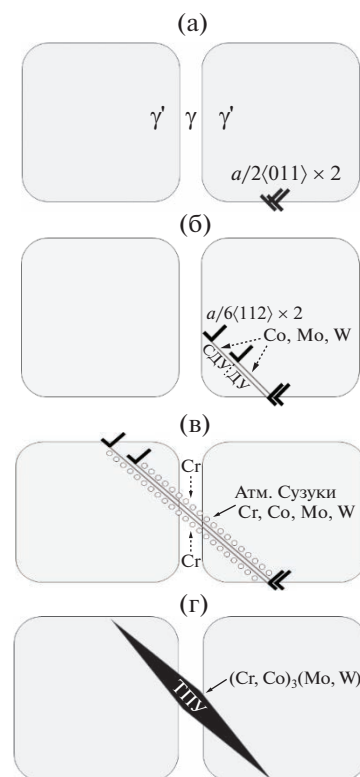


Рис. 5. Этапы образования ТПУ-фазы $(\text{Co}, \text{Cr})_3(\text{Mo}, \text{W})$ в процессе ползучести: а – дислокации на межфазной границе; б – расщепление дислокации и образование СДУ и ДУ; в – образование атмосфер Сузуки; г – формирование частицы ТПУ-фазы.

вестно, что разрушение поликристаллических НЖС в процессе ползучести в большинстве случаев происходит по границам зерен, преимущественно перпендикулярных оси приложенной нагрузки. Разрушению предшествует пластическая деформация и соответственно образование дефектов структуры.

Структура сплава после растяжения при 20°C приведена на рис. 6. Видно, что в процессе растяжения деформационные дефекты структуры зарождаются на карбоборидах. Несмотря на то, что карбобориды располагаются вдоль рифленых границ зерен с низкой когезивной прочностью, первоисточником зарождения пластической деформации являются не они, а крупные карбобориды в объеме зерен как наиболее эффективные концентраторы напряжений. В процессе ползучести, расположенные в объеме зерен карбобориды точно так же являются местами зарождения микродвойников.

В верхней части рис. 7 приведено изображение внутризеренной карбоборидной частицы кубической формы после ползучести сплава при 750°C . Видно, что на этом карбобориде точно так же, как и при 20°C зарождаются микродвойники. Вокруг

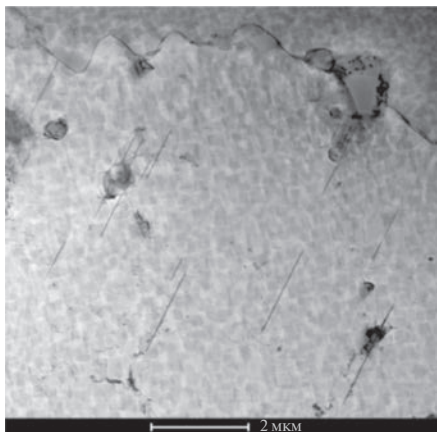


Рис. 6. Зарождение дефектов упаковки (микродвойников) на карборидах в объеме зерен при растяжении сплава при температуре 20°C.

карборида видны клубки дислокаций, свидетельствующие о локальной деформации из-за концентрации напряжений.

Из приведенных ниже на рис. 7 РСМА-профилей распределения концентраций легирующих элементов следует, что в металлическую часть карборидной частицы в приблизительно равных долях входят Ti и Nb (каждого по ≈ 30 ат. %) и в значительно меньшей доле Ta (≈ 1 ат. %). В анализируемой частице преобладает бор (≈ 40 ат. %), тогда как концентрация углерода значительно ниже, ≈ 10 ат. %. Таким образом, стехиометрию данного карборида можно приблизительно записать как $(\text{Ti}, \text{Nb})(\text{B}, \text{C})$.

Принципиальное отличие от деформации при 20°C состоит в том, что в процессе ползучести при повышенной температуре на микродвойниках сегрегируют атомы легирующих элементов Co, Cr, Mo и W. Из анализа профилей концентраций легирующих элементов, представленных на рис. 7, следует, что двойники, видимые как темные полоски, исходящие от карборида, имеют химический состав, близкий к составу ТПУ-фазы (рис. 46).

Полученные экспериментальные данные однозначно свидетельствуют о том, что источниками зарождения пластической деформации при кратковременных и длительных испытаниях исследуемого сплава оказываются карбориды $(\text{Ti}, \text{Nb})(\text{B}, \text{C})$, расположенные в объеме зерен. Именно они являются наиболее сильными концентраторами напряжений, способными инициировать образование деформационных структурных дефектов. В связи с этим необходимо постоянно контролировать концентрации углерода и бора в гранулированных сплавах на всех стадиях технологического процесса при изготовлении из них заготовок дисков.

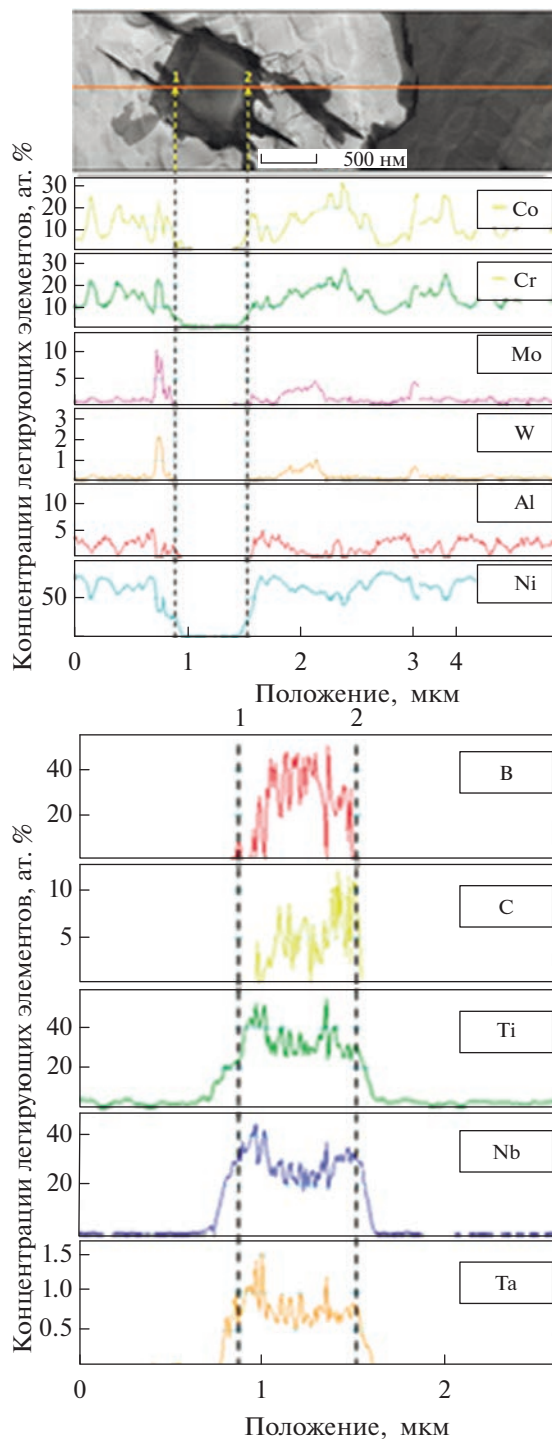


Рис. 7. Профили распределения концентраций легирующих элементов в карбориде $(\text{Ti}, \text{Nb})(\text{B}, \text{C})$ и его окрестности после ползучести.

ВЫВОДЫ

При испытаниях на растяжение при 20°C и длительную ползучесть при 750°C образцов гранулированного жаропрочного сплава ВЖ178П установлено, что источниками зарождения пла-

стической деформации являются внутризеренные карбобориды (Ti, Nb, Ta)(B, C).

Пластическая деформация при 20°C осуществляется путем микродвойникования и перерезания дислокациями частиц γ' -фазы с одновременным образованием дефектов упаковки.

Механизм ползучести сплава при 750°C включает взаимно связанные дислокационные процессы деформации, адсорбцию атомов легирующих элементов на дефектах структуры и локальные фазовые превращения, а именно:

— перерезание дислокациями частиц γ' -фазы с образованием дефектов упаковки и микродвойникование;

— микросегрегацию на дефектах упаковки атомов легирующих элементов Cr, Co, Mo, W и образование атмосфер Сузуки;

— зарождение, рост и выделения на дефектах упаковки частиц ТПУ фазы (CoCr)₃(Mo, W).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vorontsov V.A., Kovarik L., Mills M.J., Rae C.M.F. High-resolution electron microscopy of dislocation ribbons in a CMSX-4 superalloy single crystal // *Acta Mater.* 2012. V. 60. P. 4866–4878.
2. Smith T.M., Esser B.D., Antolin N., Viswanathan G.B., Hanlon T., Wessman A., Windl M.D., McComb D.W., Mills M.J. Segregation and η phase formation along stacking faults during creep at intermediate temperatures in Ni-base superalloys // *Acta Mater.* 2015. V. 100. P. 19–31.
3. Viswanathan G.B., Sarosi P.M., Henry M.F., Whitis D.D., Milligan W.W., Mills M.J. Investigation of creep deformation mechanisms at intermediate temperatures in René 88 DT // *Acta Mater.* 2005. V. 53. P. 3041–3057.
4. Рогожкин С.В., Бер Л.Б., Никитин А.А., Хомич А.А., Разницын А., Лукьянчук А.А., Шутов А.С. Карашаев М.М., Залужный А.Г. Исследование гранулированного никелевого сплава методом атомно-зондовой томографии // *ФММ.* 2020. Т. 121. № 1. С. 1–12.
5. Бер Л.Б., Рогожкин С.В., Хомич А.А., Залужный А.Г. Распределение атомов легирующих элементов между частицами γ - и γ' -фаз в жаропрочном никелевом сплаве // *ФММ.* 2022. Т. 123. № 2. С. 177–191.
6. Unocic R.R., Vismanathan G.B., Sarosi P.M., Karthikeyan S., Mills J.L. Mechanisms of creep deformation in polycrystalline Ni-base disk superalloy // *Mater. Sci. Eng. A.* 2008. V. 483–484. P. 25–32.
7. Lilensten L., Antonov S., Gault B., Tin S., Kontis P. Enhanced creep performance in a polycrystalline superalloy driven by atomic-scale phase transformation along planar faults // *Acta Mater.* 2021. V. 202. P. 232–242.
8. Egan A.J., Xue F., Rao Y., Sparks G., Marquis E., Ghazisaeidi M., Tin S., Mills M.J. Local phase transformation strengthening at microtwin boundaries in nickel based superalloy // *Acta Mater.* 2022. V. 238. 118206. <https://doi.org/j.actamat.2022.118206>
9. Kovarik L., Unocic R.R., Li Ju., Sarosi P., Shen C., Wang Y., Mills M.J. Microtwinning and other shearing mechanisms at intermediate temperatures in Ni-based superalloys // *Progress in Mater. Sci.* 2009. V. 54. P. 839–873.
10. Smith T.M., Gabb T.P., Wertz K.N., Evans L.J., Egan A.J., Mills M.J. Enhancing the creep strength of next-generation disk superalloys via local phase transformation strengthening // *Superalloys 2020. Pennsylvania: Minerals, Metals, Materials Series.* P. 726–736.
11. Smith T.M., Zarkevich N.F., Egan A.J., Stuckner J., Gabb T.P., Lawson J.W., Mills M.J. Utilizing local phase transformation strengthening for nickel-base superalloys // *Comm Mater.* 2021. V. 2. Art. 106. P. 1–9.
12. Lilensten L., Kurnsteiner P., Mianroodi J.R., Cervellon A., Moverare J., Segersall M., Antonov S., Kontis P. Segregation of solutes at dislocation: a new alloy design parameter for advanced superalloys // *Superalloys. 2020. Pennsylvania: Minerals, Metals, Materials Series.* P. 41–51.
13. Feng L., Egan A.J., Mills M.J., Wang Y. Dynamic localized phase transformation at stacking faults during creep deformation and new criterion for superalloys design // *MRS Communications.* 2022. V. 12. P. 991–1001.
14. 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. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2016-0-9-8-8>
15. Link T., Epishin A., Fedelich B. Inhomogeneity of misfit stresses in nickel-base superalloys: effect on propagation of matrix dislocation loops // *Philos. Mag.* 2009. V. 89. P. 1141–1159.