

УДК 669.018.44:539.376

ОТРИЦАТЕЛЬНАЯ ПОЛЗУЧЕСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ НИКЕЛЕВЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ

© 2024 г. А. И. Епишин^а, *, Д. С. Лисовенко^б, **

^а*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мерджанова РАН, Черноголовка, Россия*

^б*Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, Москва, Россия*

*e-mail: a.epishin2021@gmail.com, **e-mail: lisovenk@ipmnet.ru

Поступила в редакцию 03.06.2024 г.

После доработки 24.06.2024 г.

Принята к публикации 28.06.2024 г.

Исследована отрицательная ползучесть монокристаллов никелевых жаропрочных сплавов SRR99 и CMSX-4. Данное явление наблюдали для обоих сплавов при температурах 980–1000 °С и низких либо нулевых напряжениях нагрузки. Предположено, что основной причиной отрицательной ползучести является образование ближнего порядка атомов в сильно легированной кристаллической решетке матричной γ -фазы. Дополнительными факторами, влияющими на величину и анизотропию деформации отрицательной ползучести, могут быть релаксация остаточных напряжений: на микроскопическом уровне – мисфитных напряжений между γ -матрицей и упрочняющими ее γ' -выделениями и на мезоскопическом уровне – дендритных напряжений между осями дендритов и межосными пространствами.

Ключевые слова: монокристаллы никелевых жаропрочных сплавов, отрицательная ползучесть, упорядочение кристаллической структуры, остаточные напряжения

DOI: 10.31857/S1026351924030131, EDN: UGUAZO

1. Введение. В последнее время большое внимание уделяется материалам, называемым “ауксетиками” – термин, введенный профессором Эвансом с соавт. из Эксетерского университета [1] для материалов, которые демонстрируют отрицательные значения коэффициента Пуассона, то есть расширяются в поперечном направлении при приложении растягивающей продольной нагрузки [2–7]. Было установлено, что эффект отрицательности коэффициента Пуассона имеет место для широкого класса материалов, в том числе для никелевых жаропрочных сплавов. В работе профессора И.Л. Светлова с соавт. [8] методом голографической интерферометрии было однозначно показано, что при нагружении монокристалла никелевого жаропрочного сплава ЖС6Ф растягивающей нагрузкой

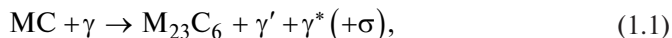
в кристаллографическом направлении $[011]$ происходит его расширение в поперечном направлении $[01\bar{1}]$.

Позже значение термина “ауксетики” было расширено для более широкой области материалов с необычными механическими и тепловыми свойствами, например, такими как отрицательная сжимаемость [9], отрицательное тепловое расширение [10], отрицательное объемное расширение при плавлении [11, 12], включения с отрицательной жесткостью [13] и др. В связи с большим научным и практическим интересом к материалам данного типа по научному направлению “ауксетики” проводятся регулярные конференции “Ауксетики и другие материалы и модели с отрицательными характеристиками” (International Conference Auxetics and other materials and models with “negative” characteristics) и семинары “Ауксетики и связанные с ними системы” (International Workshop Auxetics and related systems).

Настоящая статья посвящена такому необычному механическому явлению, как “отрицательная ползучесть”. Этот термин был введен Фонтаном и Корчинским [14], которые наблюдали отрицательную деформацию образцов сплава на основе железа Fe-20.5W ат. % и никелевого сплава Ni-25.5Mo ат. % в процессе ползучести при 600 °C под действием растягивающей нагрузки. Тимминс с соавт. [15], а потом и другие исследователи показали, что “отрицательная ползучесть” типична и для никелевых сплавов. В своей работе авторы исследовали ползучесть сплава Nimonic 90 при 850 °C и зарегистрировали отрицательную деформацию -0.05% после испытания длительностью 800 ч. Было предположено, что причиной отрицательной деформации является изменение объемной доли упрочняющей сплав γ' -фазы. Таким образом, никелевые сплавы являются по крайней мере материалами, дважды проявляющими отрицательные характеристики — вследствие отрицательности коэффициента Пуассона и отрицательной ползучести при высокотемпературном длительном нагружении.

Гипотезу, подобную гипотезе Тимминса, предложил Луше [16]. Согласно его модели на начальной стадии ползучести, когда кубоидные γ' -частицы образуют так называемую рафт-структуру, Р-прослойки γ -фазы, параллельные (Р) оси растягивающей нагрузки, превращаются в нестехиометрическую упорядоченную фазу γ' , вследствие чего объемная доля γ' -фазы в сплаве временно увеличивается и образец сжимается, поскольку параметр γ' -решетки меньше, чем у γ -решетки.

Обширные исследования явления отрицательной ползучести были проведены в работах [17–21] для никелевых сплавов Ni-20% Cr, Nimonic 80A и Waspaloy. Согласно Реппих [21] и Кинцель с соавт. [22], причиной отрицательной ползучести является превращение монокарбидов MC в карбиды типа $M_{23}C_6$ по следующей реакции:



где обе фазы γ и γ^* являются матричными с ГЦК-структурой, но разного состава. В случае сплава IN 738 карбидный переход приводит к удлинению образца [21], в то время как для сплава Waspaloy наблюдается сокращение его длины [22].

Фирлус с соавт. [23] показали, что чистый никель и разбавленные бинарные никелевые сплавы не проявляют признаков отрицательной ползучести. Однако при более высоком содержании Cr и Al, а также в высоколегированных тройных и многокомпонентных сплавах на основе никеля наблюдается отрицательная ползучесть. Согласно результатам данного исследования, отрицательная ползучесть при 550 °С вызвана образованием ближнего порядка атомов Cr и Al.

Целью настоящей работы являлось экспериментальное исследование явления “отрицательной ползучести” на образцах двух монокристаллических никелевых жаропрочных сплавов 1-го и 2-го поколений, а также обсуждение гипотез, объясняющих это явление.

2. Материалы и методика эксперимента. Объектами исследования являлись монокристаллы никелевых жаропрочных сплавов SRR99 [24] и CMSX-4 [25], соответственно разработанных британской фирмой Rolls-Royce и американской фирмой Cannon-Muskegon. Химический состав сплавов представлен в табл. 1. Сплав SRR99 не содержит рения, а сплав CMSX-4 содержит 3 мас. %, и поэтому согласно международно принятой классификации эти сплавы соответственно относятся к 1-му и 2-му поколениям монокристаллических никелевых жаропрочных сплавов.

Таблица 1. Химический состав исследованных сплавов, мас. %

Сплав	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Mo	Ta	W	Re	C
SRR99	5.6	1.8	9.0	5.0	основа	—	2.9	9.5	—	0.15
CMSX-4	5.7	1.0	6.4	9.7	основа	0.6	6.5	6.4	3.0	0.014

Цилиндрические монокристаллы этих сплавов с осевой кристаллографической ориентацией [001] были закристаллизованы методом Бриджмена–Стокбаргера, SRR99 – германской фирмой Doncasters Precision Castings, CMSX-4 – американской фирмой Howmet Alcoa. После кристаллизации монокристаллы были подвергнуты стандартной термической обработке, включающей длительный многоступенчатый гомогенизационный отжиг и двухступенчатое старение: 1080 °С/ 4 ч + 870 °С/ 16 ч для SRR99 и 1140 °С/ 6 ч + 871 °С/ 20 ч для CMSX-4.

СЭМ изображения γ/γ' -микроструктуры монокристаллов сплавов SRR99 и CMSX-4 после полного цикла термической обработки показаны на рис. 1. Видно, что в обоих сплавах сформировалась типичная для никелевых жаропрочных сплавов кубоидная γ/γ' -микроструктура – γ -твердый раствор никеля (матрица, темная фазы), упрочненная кубоидными γ' -выделениями (фаза на основе интерметаллида Ni_3Al), размером около 0.45 мкм. Объемная доля γ' -выделений несколько выше в сплаве CMSX-4 (≈ 73 об. %), чем в сплаве SRR99 (≈ 68 об. %), что обусловлено более высоким суммарным содержанием γ' -образующих элементов в первом сплаве: $\text{Al} + \text{Ti} + \text{Ta} = 16.2$ ат. % в CMSX-4 против $\text{Al} + \text{Ti} + \text{Ta} = 15.24$ ат. % в SRR99. Следует отметить, что монокристаллические сплавы SRR99 и CMSX-4 содержат мало углерода, его концентрация в этих сплавах соответственно равна 0.15 и 0.014 мас. %, что ниже растворимости

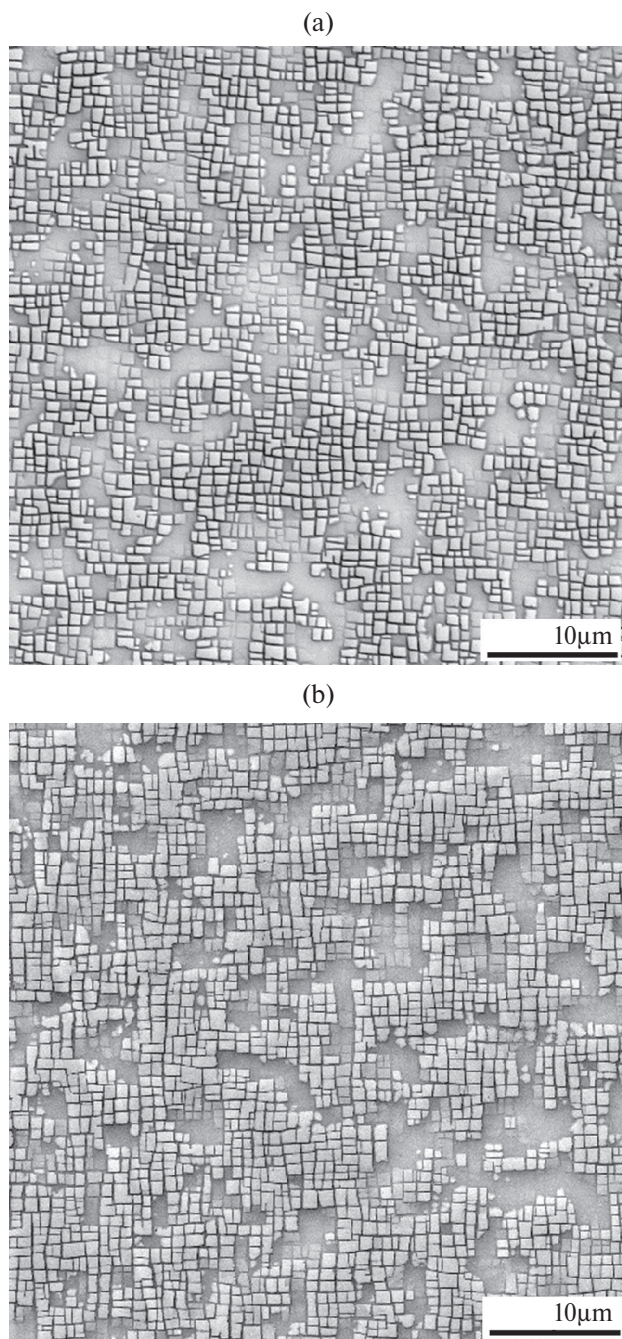


Рис. 1. СЭМ изображения γ/γ' -микроструктуры сплавов SRR99 (a) и CMSX-4 (b) после стандартной термической обработки. Выделения γ' -фазы — светлые, γ -матрица — темная.

углерода в никеле, 0.26–0.27 мас. % [26] при 1000 °С (близко к температуре настоящих исследований). Поэтому карбидные включения в сплаве CMSX-4 практически отсутствуют, а в сплаве SRR99 их очень мало.

Отрицательную ползучесть без нагрузки и термическое расширение монокристаллов измеряли в высокотемпературном автоматическом dilatометре фирмы Linseis, Германия. Для dilatометрического анализа из [001] ориентированных монокристаллов сначала продольно вырезали прямоугольные заготовки, из которых затем вытачивали цилиндрические образцы диаметром 4 мм и длиной $l_0 = 35$ мм. Удлинение образцов регистрировали по перемещению корундового толкателя, прижатого к образцу с усилием около 1 Н. Нагрев образцов осуществляли радиационно в электрической резистивной печи, при этом температуру контролировали с помощью Pt/Pt-13%Rh термопар с точностью ± 3 °С. При измерении термического расширения нагрев осуществляли со скоростью 5 °С/мин. Предварительно dilatометрическая система была откалибрована по нулевым измерениям и сравнительного измерения с использованием эталонного образца. Погрешность измерения (стандартное отклонение) при повторных измерениях составляла менее 5×10^{-8} °С⁻¹.

Испытания на ползучесть проводились на воздухе при температуре 980 °С в рычажных машинах с постоянной нагрузкой. Нагрев образцов также осуществляли радиационно с использованием резистивных электрических печей. В пределах рабочей части образца длиной 25 мм температурное поле было достаточно однородно, разница температур между центром и концами рабочей части не превышала ± 5 °С. Продольную деформацию ползучести измеряли в пределах рабочей длины с помощью бокового MTS-экстензометра с базой измерения деформации, равной 25 мм.

При измерении малых деформаций отношение сигнал/шум невелико, и поэтому для исключения высокочастотных осцилляций и выделения собственно сигнала экспериментальные кривые ползучести были сглажены с использованием уравнения (2.1), предложенного для аппроксимации кривых ползучести на 1-й и 2-й стадиях [27]:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] + \dot{\varepsilon}t, \quad (2.1)$$

где ε и t — соответственно деформация и время ползучести, а ε_0 , τ и $\dot{\varepsilon}$ — подгоночные параметры. Для положительной ползучести параметры ε_0 , τ и $\dot{\varepsilon}$ соответственно имеют смысл деформации ползучести, накопленной на 1-й стадии, продолжительности 1-й стадии и скорости стационарной ползучести. Для отрицательной ползучести эти подгоночные параметры не имеют ясного смысла.

3. Результаты. На рис. 2 показаны начальные участки кривых ползучести [001] монокристаллов сплавов SRR99 и CMSX-4, испытанных при температуре 980 °С. Как видно из графиков, максимальные по абсолютной величине значения отрицательной деформации на разных кривых ползучести наблюдаются при разных временах, но вблизи 10 ч ползучести. Поэтому для сравнения величин отрицательной ползучести, наблюдаемых в разных испытаниях,

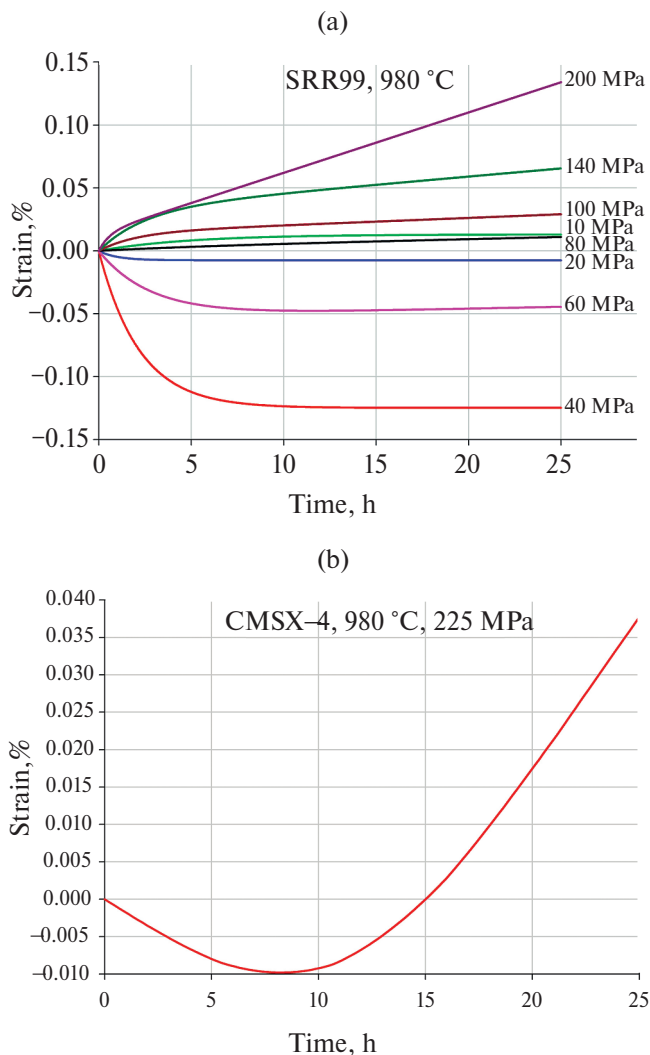


Рис. 2. Начальные участки кривых ползучести [001] монокристаллов сплавов SRR99 (a) и CMSX-4 при 980 °C (b).

использовали величину ε_{10} , равную деформации ползучести, накопленной за время испытания, равного 10 ч.

Из рис. 2,а следует, что вид начальных кривых ползучести сплава SRR99 существенным образом зависит от величины приложенного напряжения σ . При очень малом напряжении $\sigma = 10$ МПа наблюдается небольшая положительная ползучесть, $\varepsilon_{10} \approx +0.011\%$, однако при повышении σ до 20 МПа знак ε_{10} меняется и ее величина составляет $\approx -0.007\%$. При дальнейшем увеличении σ до 40 МПа ε_{10} достигает своего наиболее высокого по абсолютной величине отрицательного значения, приблизительно равного -0.124% .

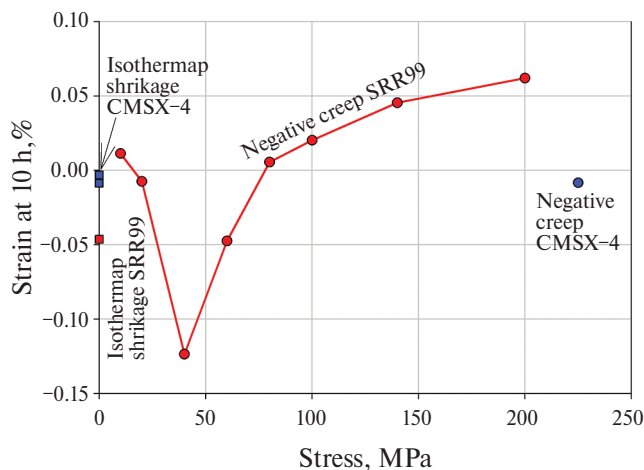


Рис. 3. Зависимость пластической деформации, накопленной за 10 ч ползучести при 980 °С под нагрузкой в испытательной машине — круглые точки, и без нее в dilatометре — квадратные точки.

Повышение σ до 60 МПа уменьшает абсолютную величину ε_{10} при сохранении ее отрицательности, $\varepsilon_{10}(\sigma = 60 \text{ МПа}) \approx -0.048 \%$. Дальнейшее повышение σ приводит как изменению знака ε_{10} в положительную сторону, так и увеличению величины ε_{10} : для $\sigma = 80, 100, 140$ и 200 МПа значения ε_{10} соответственно составляют $+0.005$; $+0.020$; $+0.045$ и $+0.062 \%$. Зависимость $\varepsilon_{10} = f(\sigma)$ показана графически на рис. 3.

Отрицательную ползучесть сплава CMSX-4 наблюдали при температуре 980 °С и напряжении 225 МПа, см. рис. 2,б. Величина отрицательной ползучести $\varepsilon_{10}(\sigma = 225 \text{ МПа})$ в этом случае мала и составляет около -0.008% . Это значение также представлено на графике на рис. 3 в виде синей круглой точки.

На рис. 4 представлены кривые отрицательной ползучести сплавов SRR99 и CMSX-4, измеренные на dilatометре с практически нулевой нагрузкой (62,5 кПа) прижатия корундового толкателя, что приблизительно на три порядка величины ниже типичного напряжения, прикладываемого к образцам никелевых жаропрочных сплавов при испытании на ползучесть при температурах 980–1000 °С. Как видно из представленных графиков, при нагреве до температуры 980–997 °С образцы сплавов SRR99 и CMSX-4 начинают сжиматься, причем скорость сжатия монотонно понижается со временем выдержки. На рис. 4,а представлена кривая сжатия образца SRR99, вырезанного в направлении дендритного роста [001], на рис. 4,б двух образцов CMSX-4, одного — вырезанного также в направлении дендритного роста [001], а другого — в поперечном направлении [100]. Величина деформации изотермического сжатия образца SRR99 $\varepsilon_{10}(\sigma \approx 0) \approx -0.046 \%$, что сравнимо величиной отрицательной ползучести $\varepsilon_{10}(\sigma = 60 \text{ МПа}) \approx -0.048 \%$. Образцы CMSX-4, вырезанные вдоль [001] показывают приблизительно в 2–3 раза меньшее изотермическое сокращение, чем образцы, вырезанные вдоль [100], $\varepsilon_{10}^{[001]}(\sigma \approx 0) \approx -0.003 \%$ и $\varepsilon_{10}^{[100]}(\sigma \approx 0) \approx -0.009 \%$. Эти данные также приведены на рис. 3 для сравнения с данными по отрицательной ползучести.

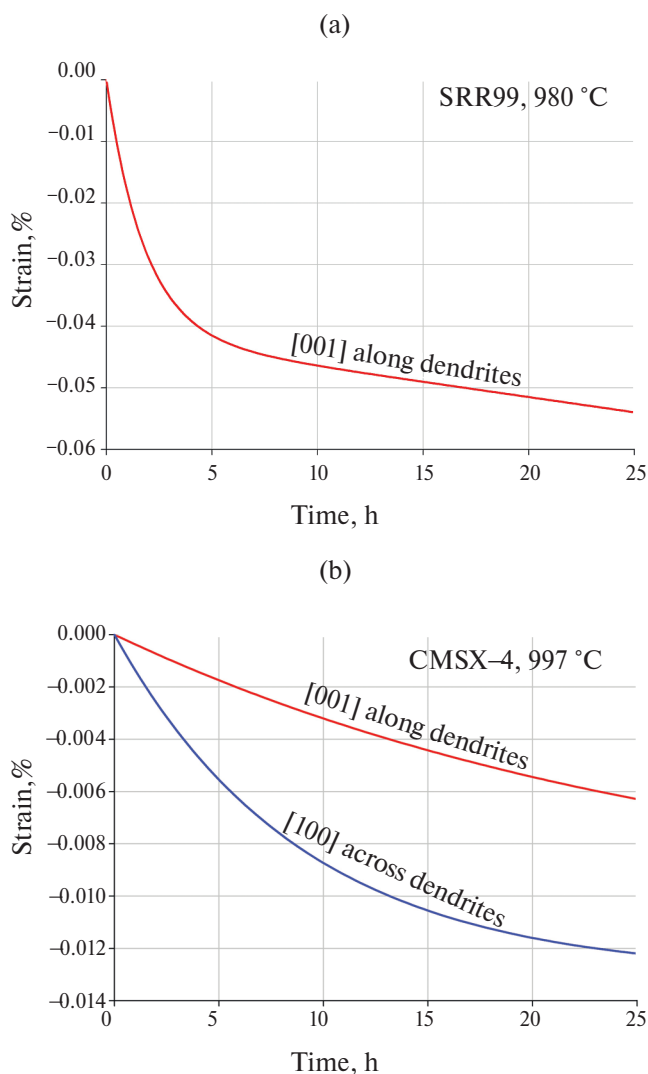


Рис. 4. Кривые сжатия монокристаллов жаропрочных сплавов при постоянной температуре. (a) Сплав SRR99 при 980 °C, ориентация [001] вдоль направления дендритного роста. (b) Сплав CMSX-4 при 997 °C, ориентации [001] и [100] соответственно вдоль и поперек направления дендритного роста.

4. Обсуждение результатов. Как было отмечено в введении, предложено множество гипотез для объяснения явления отрицательной ползучести, но при рассмотрении настоящего случая часть из них можно сразу отклонить в силу специфики исследуемого материала. Во-первых, исследуемый материал является монокристаллом и поэтому влияние на отрицательную ползучесть границ зерен исключено, как это обсуждается в работе [23]. Во-вторых, сплав

CMSX-4 практически не содержит карбидов, а в сплаве SRR99 их очень мало и поэтому гипотезу карбидных реакций [21, 22] также следует отклонить. При этом следует отметить, что для поликристаллических и карбидосодержащих сплавов вышеуказанные гипотезы могут быть справедливы.

С точки зрения авторов, основной причиной наблюдаемого явления отрицательной ползучести является образование ближнего порядка атомов в сильно легированной кристаллической решетке матричной γ -фазы. Подобное мнение было высказано в работе [23] на основании результатов проведенных исследований отрицательной ползучести никелевых сплавов при 550 °С. Согласно диаграмме состояния Ni-Cr [28] при температурах ниже 590 °С образуется фаза Ni_2Cr , упорядочение которой вызывает значительное сжатие кристаллической решетки [19]. Так как настоящие исследования проводили при существенно более высоких температурах, близких к 1000 °С, то образование фазы Ni_2Cr маловероятно. Согласно диаграмме состояния Ni-W [23] при температурах ниже ≈ 1000 °С в никелевых сплавах, легированных вольфрамом, возможно образование упорядоченной фазы Ni_4W [30]. При этом следует ожидать повышения интенсивности образования этой фазы при приближении к 1000 °С, когда диффузионная мобильность вольфрама увеличивается. Следует отметить, что γ -фаза сплавов SRR99 и CMSX-4 содержит соответственно ≈ 4 и ≈ 3 ат. % вольфрама [31, 32], что гипотетически достаточно для образования соответственно ≈ 20 и ≈ 15 об. % фазы Ni_4W (% к объему γ -фазы). В сильно легированной γ -фазе никелевых жаропрочных сплавов возможно также образование локальных зон сложного химического состава, где атомная плотность повышена вследствие упорядоченного расположения атомов в кристаллической решетке.

Принимая гипотезу образования ближнего порядка в γ -фазе как основную, следует также учесть такой фактор, как релаксация остаточных напряжений: на микроскопическом уровне — мисфитных напряжений [33] между γ -матрицей и упрочняющими ее γ' -выделениями, обусловленных разностью (мисфитом) параметров γ - и γ' -решеток [34], и на мезоскопическом уровне — дендритных напряжений между осями дендритов и межосными пространствами, обусловленных их разным термическим расширением [35], см. рис. 5,а. Покажем, что релаксация напряжений в материале, где элементы структуры имеют близкие упругие характеристики, не может вызвать существенное изменение объема.

Рассмотрим объект объемом V , находящейся под постоянной нагрузкой, в котором вследствие пластического течения происходит релаксация остаточных напряжений. Так как внешняя нагрузка постоянна, то из механического равновесия системы следует:

$$\int_V \Delta\sigma_{ij}(\vec{x}) dV = 0, \quad (4.1)$$

где $\Delta\sigma_{ij}(\vec{x})$ — изменение напряжения в точке с координатой $\vec{x}$ вследствие упругой релаксации при пластической деформации. Из (4.1) следует:

$$\int_V \Delta\sigma(\vec{x}) dV = 0, \quad (4.2)$$

где $\sigma = (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})/3$ — гидростатическое давление. Так как пластическая деформация не вызывает изменение объема, что объемную деформацию $\Delta V/V$ могут вызвать только изменение упругих деформаций:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{1}{V} \int_V B(\vec{x}) \Delta \sigma(\vec{x}) dV, \quad (4.3)$$

где $B(\vec{x})$ — объемный модуль упругости в точке с координатой $\vec{x}$. В случае если величина $B(\vec{x})$ постоянна в объеме объекта, т.е. $B(\vec{x}) = B = \text{const}$, из (4.5) и (4.4) следует:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{1}{V} B \int_V \Delta \sigma(\vec{x}) dV = 0. \quad (4.4)$$

Как следует из результатов работы [36], несмотря на сильно различающийся химический состав упругие постоянные γ - и γ' -фаз в сплаве CMSX-4 отличаются всего лишь на несколько процентов, поэтому есть основание полагать, что упругие постоянные дендритных осей и междендритных пространств, в гораздо меньшей степени различающихся по химическому составу, также очень близки. Из этого следует, что релаксация мисфитных и дендритных напряжений не может вызвать существенного изменения объема материала. Однако является очевидным, что направленная релаксация остаточных напряжений может вызвать изменение формы исследуемого объекта, которое может как усилить эффект отрицательной ползучести, так и его ослабить.

На микроскопическом уровне — это направленная релаксация мисфитных напряжений в N-прослойках γ -фазы в процессе раффинга γ/γ' -микроструктуры, происходящего нормально к направлению приложенной нагрузки. Однако поскольку процесс раффинга сопровождается пластической деформацией N-прослойки γ -фазы, а для сплавов с отрицательным мисфитом ($a_\gamma > a_{\gamma'}$) — это пластическое утолщение вдоль направления нагрузки, то суммарным эффектом обоих процессов является положительная ползучесть, как рассмотрено в работе [27]. При длительном высокотемпературном отжиге без внешней нагрузки раффинг тоже происходит, но поскольку он ориентирован эквивалентно в трех направлениях $\langle 001 \rangle$, то не вызывает формоизменения образца.

На мезоскопическом уровне — это направленная релаксация напряжений в дендритной структуре, ориентированной в направлении дендритного роста $[001]$. Согласно МКЭ расчетам и экспериментальным исследованиям, проведенным в работе [35], дендритные оси 1-го и 2-го порядков находятся в состоянии упругого растяжения, тогда как межосные пространства в состоянии сжатия. При этом остаточная деформация дендритных осей 1-го порядка в сплаве CMSX-4 при комнатной температуре, измеренная рентгеновским методом, составляет $\approx 0.05\%$, что сравнимо с величиной деформации отрицательной ползучести. При релаксационном отжиге трехмерный скелет дендритных осей, ориентированных в направлениях $\langle 001 \rangle$, сжимается. Из рис. 46 можно предположить, что сжатие дендритных осей ослабляет отрицательную ползучесть в направлении дендритного роста $[001]$ и усиливает ее в перпендикулярном направлении $[100]$. То есть сжатие многочисленных дендритных

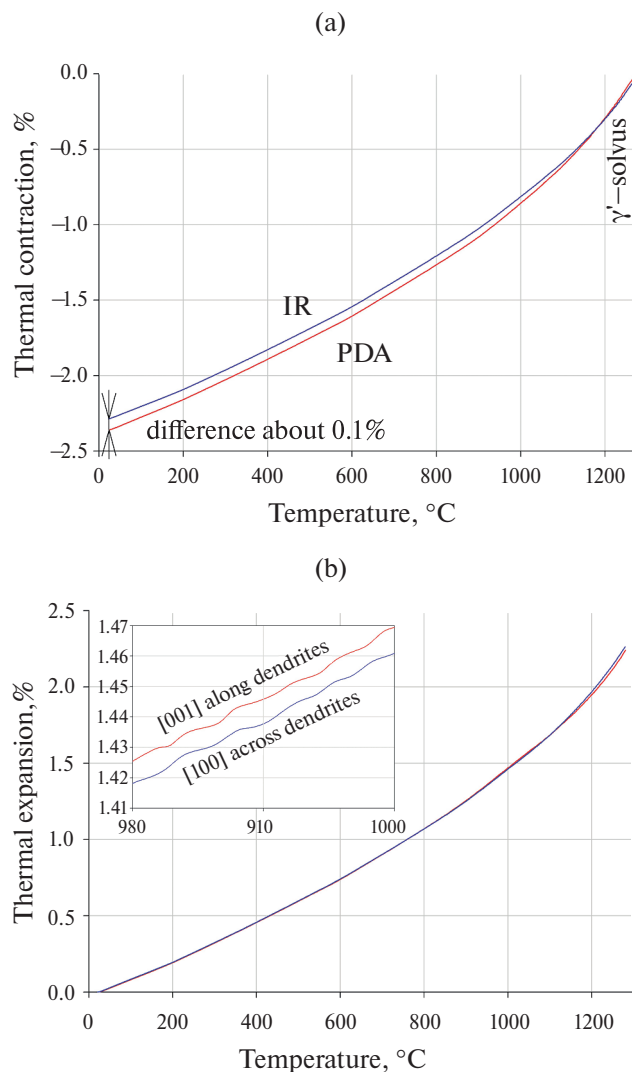


Рис. 5. Кривые термического расширения и сжатия сплава CMSX-4. (а) Различное сжатие осей 1-го порядка (PDA) и межосных пространств (IR) при охлаждении с температуры γ' -солвуса. (б) Различное термическое расширение монокристаллов сплава CMSX-4 вдоль направления дендритной структуры [001] и поперечном направлении [100].

осей 2-го порядка превосходит сжатие менее многочисленных осей 1-го порядка. Следствием этого является тетрагональное искажение формы элементарного куба материала, который расширяется в направлении [001] и сжимается в перпендикулярных направлениях [100] и [010]. Подобным образом можно интерпретировать несколько большее термическое расширение монокристалла сплава CMSX-4 в поперечном направлении [100], чем в продольном направлении [001], см. рис. 5,б. Из вставки на рис. 5,б видно, что при нагреве

до 1000 °С дендритная структура расширяется на $\approx 0.008\%$ больше в направлении [001], чем в [100], что подобно разности в отрицательной ползучести этих ориентаций, наблюдаемой на рис. 4, b.

Следует отметить, что некоторые результаты, полученные в настоящей работе, не совсем понятны. Например, физически не понятен эффект увеличения деформации отрицательной ползучести сплава SRR99 при увеличении напряжения нагрузки с 20 до 40 МПа, см. рис. 3, а. Можно предположить, что причина этого эффекта методическая. Перед нагружением образец удерживается при заданной температуре для стабилизации температурного режима, обычно до 1–2 ч, и продолжительность этого периода может отличаться от испытания к испытанию. При последующем нагружении образца более холодными захватами может происходить небольшое временное понижение его температуры, сопровождающееся термическим сжатием. При температуре 1000 °С коэффициент линейного термического расширения жаропрочных сплавов α составляет около $2 \times 10^{-5} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ [36]. Поэтому временное понижение температуры образца на 10 °С вызывает его термическое сжатие на -0.02% . Все эти факторы следует учитывать при исследовании отрицательной ползучести, которая может быть как очень мала по величине, так и коротка по продолжительности.

Следует отметить, что несмотря на малую деформацию отрицательной ползучести, типично $\epsilon_c \sim -0.05\%$, эта величина может быть существенна для инженерных расчетов. В предельном случае жесткого стеснения ϵ_c вызывает изменение напряжения, оценочно равное $\Delta\sigma = E\epsilon_c$. Используя известное усреднение Фогта–Ройса–Хилла и изотермические упругие константы монокристаллов никелевого жаропрочного сплава для температуры 1000 °С из [37], получаем усредненный модуль Юнга, равный $E_{VRH} = 153 \text{ ГПа}$. Умножая это значение на ϵ_c , получаем $\Delta\sigma = 77 \text{ МПа}$, что сравнимо с напряжением в лопатке газовой турбины, вызванным действием центробежной силы: 190 МПа при 800 °С в середине лопатки и 30 МПа при 980 °С в кромке пера [38].

5. Выводы. Исследована отрицательная ползучесть монокристаллов никелевых жаропрочных сплавов SRR99 и CMSX-4. Данное явление наблюдали для обоих сплавов при температурах 980–1000 °С и низких либо нулевых напряжениях нагрузки. Предположено, что основной причиной отрицательной ползучести является образование ближнего порядка атомов в сильно легированной кристаллической решетке матричной γ -фазы. Дополнительными факторами, влияющими на величину и анизотропию деформации отрицательной ползучести, могут быть релаксация остаточных напряжений: на микроскопическом уровне – мисфитных напряжений между γ -матрицей и упрочняющими ее γ' -выделениями и на мезоскопическом уровне – дендритных напряжений между осями дендритов и межосными пространствами.

Отрицательная ползучесть оказывает влияние на напряжение в изделии, и поэтому это явление требует детального изучения и физического понимания. В том числе для инженерных расчетов требуется понимание того, является ли это явление объемным изотропным или направленным, то есть вызывающим формоизменение элементарного куба материала. Для практики желательна адекватная модель, предсказывающая как условия, при которых проявляется отрицательная ползучесть, так и количественно описывающая это явление.

Однако разработка такой модели представляется нетривиальной задачей, поскольку монокристалл никелевого жаропрочного сплава представляет из себя сложную многоуровневую структурно-напряженную систему, в которой при высоких температурах происходят разнообразные физическо-механические процессы.

Работа выполнена по темам госзадания ИСМАН РАН (номер госрегистрации 122032800153-5) и ИПМех РАН (номер госрегистрации 124013000674-0).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Evans K., Nkansah M., Hutchinson I., Rogers S.C.* Molecular network design // *Nature*. 1991. V. 353. P. 124.
<https://doi.org/10.1038/353124a0>
2. *Lim T.-C.* Auxetic materials and structures. Singapore: Springer, 2015.
<http://doi.org/10.1007/978-981-287-275-3>
3. *Ren X., Das R., Tran P., et al.* Auxetic metamaterials and structures: A review // *Smart Mater. Struct.* 2018. V. 27. № 2. P. 023001. <https://doi.org/10.1088/1361-665X/aaa61c>
4. *Kelkar P.U., Kim H.S., Cho K.-H. et. al.* Cellular auxetic structures for mechanical metamaterials: A review // *Sensors*. 2020. V. 20. № 11. P. 3132.
<https://doi.org/10.3390/s20113132>
5. *Городцов В.А. Лисовенко Д.С.* Ауксетики среди материалов с кубической анизотропией // *Известия РАН. МТТ*. 2020. № 4. С. 7–24.
<https://doi.org/10.31857/S0572329920040054>
6. *Епишин А.И., Лисовенко Д.С.* Влияние кристаллической структуры и типа межатомной связи на упругие свойства одноатомных и двухатомных кубических кристаллов // *Известия РАН. МТТ*. 2022. № 6. С. 79–96.
<http://doi.org/10.31857/S0572329922060058>
7. *Иванова С.Ю., Осипенко К.Ю., Демин А.И., Баничук Н.В., Лисовенко Д.С.* Изучение свойств метаматериалов с отрицательным коэффициентом Пуассона при пробитии жестким ударником // *Известия РАН. МТТ*. 2023. № 5. С. 120–130.
<https://doi.org/10.31857/S0572329923600366>
8. *Светлов И.Л., Епишин А.И., Кривко А.И. и др.* Анизотропия коэффициента Пуассона монокристаллов никелевого сплава // *ДАН СССР*. 1988. Т. 302. № 6. С. 1372–1375.
9. *Baughman R.H., Stafström S., Cui C., Dantas S.O.* Materials with negative compressibilities in one or more dimensions // *Science*. 1998. V. 279. P. 1522–1524.
<https://doi.org/10.1126/science.279.5356.1522>
10. *Liu Z.-K., Wang Y., Shang S.-L.* Origin of negative thermal expansion phenomenon in solids // *Scripta Mater.* 2011. V. 65. № 8. P. 664–667.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2011.07.001>
11. *Wittenberg L.J., DeWitt R.* Volume contraction during melting; Emphasis on lanthanide and actinide metals // *J. Chem. Phys.* 1972. V. 56. P. 4526–4533.
<https://doi.org/10.1063/1.1677899>
12. *Rittich M.* The volume change during solidification. NASA Technical Memorandum TM-77817, 1982.
<https://ntrs.nasa.gov/api/citations/19850015932/downloads/19850015932.pdf>
13. *Lakes R.S.* Extreme damping in composite materials with a negative stiffness phase // *Phys. Rev. Lett.* 2001. V. 86. № 13. P. 2897–2900.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.2897>

14. *Fountain R.W., Korchynsky M.* The phenomenon of “negative creep” in alloys // *Trans. ASM* 51. 1959. P. 108–122.
<https://doi.org/10.1021/ie50595a915>
15. *Timmins R., Greenwood G.W., Dyson D.F.* Negative creep in a nickel-base superalloy // *Scr. Metall.* 1986. V.20. P. 67–70.
[https://doi.org/10.1016/0036-9748\(86\)90214-0](https://doi.org/10.1016/0036-9748(86)90214-0)
16. *Louchet F.* A model of negative creep in nickel-based superalloys // *Scripta Metall. Mater.* 1995. V. 33. № 6. P. 913–918.
[https://doi.org/10.1016/0956-716X\(95\)00299-B](https://doi.org/10.1016/0956-716X(95)00299-B)
17. *Branch G., Draper J.H.M., Hodger J.B.M.N.W.* In: International conference on creep and fatigue in Elevated Temperature Applications, Philadelphia. 1973. P. 192.1–192.9.
18. *Mayer K.H., Koenig H.* In: VGB-Konferenz “Forschung in der Kraftwerkstechnik”. Essen, 1988. P. 1–24.
19. *Marucco A., Nath B.* Effects of ordering on the properties of Ni-Cr alloys // *J. Mater. Sci.* 1988. V. 23. P. 2107–2114.
<https://doi.org/10.1007/BF01115776>
20. *Reppich B.* Negatives Kriechen // *Z. Metallkd.* 1984. V. 75. P. 193–202.
<https://doi.org/10.1515/ijmr-1984-750302>
21. *Reppich B.* Negatives Kriechen und Mikrogefüge langzeitexponierter Gasturbinenwerkstoffe // *Z. Metallkd.* 1994. V. 85. P. 28–38.
<https://doi.org/10.1515/ijmr-1994-850105>
22. *Kinzel S., Gabel J., Völkl R., Glatzel U.* Reasons for volume contraction after long-term annealing of waspaloy // *Adv. Eng. Mater.* 2015. V. 17. P. 1106–1112.
<https://doi.org/10.1002/adem.201500159>
23. *Firlus K., Völkl R., Gabel J., Glatzel U.* The influence of Cr, Al, Co, Fe and C on negative creep of Waspaloy // *Inter. J. Mater. Research.* 2021. V. 112. № 2. P. 90–97.
<https://doi.org/10.1515/ijmr-2020-7980>
24. *Ford D.A., Arthey R.P.* Development of single crystal alloys for specific engine applications. Superalloys 1984, Warrendale, Pa.: Metallurgical Society of AIME. 1984. P. 115–124.
https://www.tms.org/superalloys/10.7449/1984/Superalloys_1984_115_124.pdf
25. *Harris K., Erickson G.L., Sikkenga S.L., Brentall W.D., Aurrecochea J.M., Kubarych K.G.* Development of the rhenium-containing superalloys CMSX-4 & CM 186 LC for single-crystal blade and directionally solidified vane applications in advanced turbine engines // *JMEP*. 1993. V. 2. № 1. P. 481–487.
<https://doi.org/10.1007/BF02661730>
26. *Lander J.J., Kern H.E., Beach A.L.* Solubility and diffusion coefficient of carbon in nickel: Reaction rates of nickel-carbon alloys with barium oxide // *J. Appl. Phys.* 1952. V. 23. P. 1305–1309.
<https://doi.org/10.1063/1.1702064>
27. *Link T., Epishin A., Brückner U., Portella P.* Increase of misfit during creep of superalloys and its correlation with deformation // *Acta Mater.* 2000. V. 48. № 8. P. 1981–1994.
[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00456-5](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00456-5)
28. *Nash P.* The Cr–Ni (Chromium–Nickel) system // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1986. V. 7. P. 466–476.
<https://doi.org/10.1007/BF02867812>
29. *Okamoto H.* Ni–W (Nickel–Tungsten) // *JPE*. 1991. V. 12. № 6. P. 706.
<https://doi.org/10.1007/BF02645185>

30. *Cury R., Joubert J.-M., Tusseau-Nenez S., Leroy E., Allavena-Valette A.* On the existence and the crystal structure of Ni_4W , NiW and NiW_2 compounds // *Intermetallics*. 2009. V. 17. № 3. P. 174–178.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2008.11.001>
31. *Schmidt R., Feller-Kniepmeier M.* Effect of heat treatments on phase chemistry of the nickel-base superalloy SRR 99 // *Metall. Trans. A*. 1992. V. 23. P. 745–757.
<https://doi.org/10.1007/BF02675552>
32. *Hemmersmeier U., Feller-Kniepmeier M.* Element distribution in the macro- and microstructure of nickel base superalloy CMSX-4 // *Mater. Sci. Eng. A*. 1998. V. 248. № 1–2. P. 87–97.
[https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(98\)00516-4](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(98)00516-4)
33. *Link T., Epishin A., Fedelich B.* Inhomogeneity of misfit stresses in nickel-base superalloys: Effect on propagation of matrix dislocation loops // *Phil. Mag.* 2009. V. 89. № 13. P. 1141–1159.
<https://doi.org/10.1080/14786430902877810>
34. *Brückner U., Epishin A., Link T.* Local X-ray diffraction analysis of the structure of dendrites in single-crystal nickel-base superalloys // *Acta Mater.* 1997. V. 45. № 12. P. 5223–5231.
[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(97\)00163-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(97)00163-8)
35. *Epishin A., Link T., Brückner U., Fedelich B.* Residual stresses in the dendritic structure of single crystal nickel-based superalloys // *Phys. Met. Metallogr.* 2005. V. 100. № 2. P. 192–199.
36. *Epishin A., Fedelich B., Finn M. et al.* Investigation of elastic properties of the single-crystal nickel-base superalloy CMSX-4 in the temperature interval between room temperature and 1300°C // *Crystals*. 2021. V. 11. № 2. P. 152.
<https://doi.org/10.3390/cryst11020152>
37. *Epishin A.I., Lisovenko D.S.* Comparison of isothermal and adiabatic elasticity characteristics of the single crystal nickel-based superalloy CMSX-4 in the temperature range between room temperature and 1300°C // *Mech. Solids*. 2023. V. 58. № 5. P. 1587–1598.
<https://doi.org/10.3103/S0025654423601301>
38. *Epishin A., Link T., Nazmy M., Staubli M., Klingelhöffer H., Nolze G.* Microstructural degradation of CMSX-4: kinetics and effect on mechanical properties, *Proceedings of 11th International Symposium “Superalloys 2008”*, ed. by R. C. Reed et al., TMS, Warrendale, Pennsylvania, USA, 2008. P. 725–731.
https://doi.org/10.7449/2008/Superalloys_2008_725_731

NEGATIVE CREEP OF SINGLE-CRYSTALS NICKEL-BASED SUPERALLOYS

A. I. Epishin^{a, *}, D. S. Lisovenko^{b, **}

^a*Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia*

^b*Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

*e-mail: a.epishin2021@gmail.com, **e-mail: lisovenko@ipmnet.ru

Abstract – The negative creep of single crystals of nickel-based superalloys SR99 and CMSX-4 has been investigated. This phenomenon was observed for both superalloys at temperatures of 980–1000 °C and low or zero loading stresses. It is assumed that the main reason for the negative creep is the formation of a short-range order of atoms in a strongly alloyed crystal lattice of the γ -matrix. Additional factors affecting the magnitude and anisotropy of the negative creep strain may be the relaxation of residual stresses: at the microscopic level, misfit stresses between the γ -matrix and strengthening γ' -precipitates, and at the mesoscopic level, dendritic stresses between the dendrite axes and interdendritic regions.

Keywords: nickel-based superalloys, negative creep, crystal structure ordering, residual stresses

REFERENCES

1. *Evans K., Nkansah M., Hutchinson I., Rogers S.C.* Molecular network design // *Nature*. 1991. V. 353. P. 124.
<https://doi.org/10.1038/353124a0>
2. *Lim T.-C.* Auxetic materials and structures. Singapore: Springer, 2015.
<http://doi.org/10.1007/978-981-287-275-3>
3. *Ren X., Das R., Tran P., et al.* Auxetic metamaterials and structures: A review // *Smart Mater. Struct.* 2018. V. 27. № 2. P. 023001. <https://doi.org/10.1088/1361-665X/aaa61c>
4. *Kelkar P.U., Kim H.S., Cho K.-H., et al.* Cellular auxetic structures for mechanical metamaterials: A review // *Sensors*. 2020. V. 20. № 11. P. 3132.
<https://doi.org/10.3390/s20113132>
5. *Gorodtsov V.A., Lisovenko D.S.* Auxetics among materials with cubic anisotropy // *Mech. Solids*. 2020. V.55. № 4. P. 461–474.
<https://doi.org/10.3103/S0025654420040044>
6. *Epishin A.I., Lisovenko D.S.* Influence of the crystal structure and type of interatomic bond on the elastic properties of monatomic and diatomic cubic crystals // *Mech. Solids*. 2022. V.57. № 6. P. 1344–1358.
<https://doi.org/10.3103/S0025654422060206>
7. *Ivanova S.Yu., Osipenko K.Yu., Demin A.I., Banichuk N.V., Lisovenko D.S.* Studying the properties of metamaterials with a negative Poisson's ratio when punched by a rigid impactor // *Mech. Solids*. 2023. V.58. № 5. P. 1536–1544.
<https://doi.org/10.3103/S0025654423600897>
8. *Svetlov I.L., Epishin A.I., Krivko A.I., Samojlov A.I., Odintsev I.N., Andreev A.P.* Anisotropy of Poisson ratio of nickel base alloy single crystals // *Doklady Akademii Nauk SSSR*. 1988. V. 302. № 6. P. 1372–1375.
9. *Baughman R.H., Stafström S., Cui C., Dantas S.O.* Materials with negative compressibilities in one or more dimensions // *Science*. 1998. V. 279. P. 1522–1524.
<https://doi.org/10.1126/science.279.5356.1522>
10. *Liu Z.-K., Wang Y., Shang S.-L.* Origin of negative thermal expansion phenomenon in solids // *Scripta Mater.* 2011. V. 65. № 8. P. 664–667.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2011.07.001>

11. *Wittenberg L.J., DeWitt R.* Volume contraction during melting; Emphasis on lanthanide and actinide metals // *J. Chem. Phys.* 1972. V. 56. P. 4526–4533.
<https://doi.org/10.1063/1.1677899>
12. *Rittich M.* The volume change during solidification. NASA Technical Memorandum TM-77817, 1982.
<https://ntrs.nasa.gov/api/citations/19850015932/downloads/19850015932.pdf>
13. *Lakes R.S.* Extreme damping in composite materials with a negative stiffness phase // *Phys. Rev. Lett.* 2001. V. 86. № 13. P. 2897–2900.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.2897>
14. *Fountain R.W., Korchynsky M.* The phenomenon of “negative creep” in alloys // *Trans. ASM* 51. 1959. P. 108–122.
<https://doi.org/10.1021/ie50595a915>
15. *Timmins R., Greenwood G.W., Dyson D.F.* Negative creep in a nickel-base superalloy // *Scr. Metall.* 1986. V.20. P. 67–70.
[https://doi.org/10.1016/0036-9748\(86\)90214-0](https://doi.org/10.1016/0036-9748(86)90214-0)
16. *Louchet F.* A model of negative creep in nickel-based superalloys // *Scripta Metall. Mater.* 1995. V. 33. № 6. P. 913–918.
[https://doi.org/10.1016/0956-716X\(95\)00299-B](https://doi.org/10.1016/0956-716X(95)00299-B)
17. *Branch G., Draper J.H.M., Hodger J.B.M.N.W.* In: International conference on creep and fatigue in Elevated Temperature Applications, Philadelphia. 1973. P. 192.1–192.9.
18. *Mayer K.H., Koenig H.* In: VGB-Konferenz “Forschung in der Kraftwerkstechnik”. Essen, 1988. P. 1–24.
19. *Marucco A., Nath B.* Effects of ordering on the properties of Ni-Cr alloys // *J. Mater. Sci.* 1988. V. 23. P. 2107–2114.
<https://doi.org/10.1007/BF01115776>
20. *Reppich B.* Negatives Kriechen // *Z. Metallkd.* 1984. V. 75. P. 193–202.
<https://doi.org/10.1515/ijmr-1984-750302>
21. *Reppich B.* Negatives Kriechen und Mikrogefüge langzeitexponierter Gasturbinenwerkstoffe // *Z. Metallkd.* 1994. V. 85. P. 28–38.
<https://doi.org/10.1515/ijmr-1994-850105>
22. *Kinzel S., Gabel J., Völkl R., Glatzel U.* Reasons for volume contraction after long-term annealing of waspaloy // *Adv. Eng. Mater.* 2015. V. 17. P. 1106–1112.
<https://doi.org/10.1002/adem.201500159>
23. *Firlus K., Völkl R., Gabel J., Glatzel U.* The influence of Cr, Al, Co, Fe and C on negative creep of Waspaloy // *Inter. J. Mater. Research.* 2021. V. 112. № 2. P. 90–97.
<https://doi.org/10.1515/ijmr-2020-7980>
24. *Ford D.A., Arthey R.P.* Development of single crystal alloys for specific engine applications. Superalloys 1984, Warrendale, Pa.: Metallurgical Society of AIME. 1984. P. 115–124.
https://www.tms.org/superalloys/10.7449/1984/Superalloys_1984_115_124.pdf
25. *Harris K., Erickson G.L., Sikkenga S.L., Brentall W.D., Aurrecochea J.M., Kubarych K.G.* Development of the rhenium-containing superalloys CMSX-4 & CM 186 LC for single-crystal blade and directionally solidified vane applications in advanced turbine engines // *JMEP.* 1993. V. 2. № 1. P. 481–487.
<https://doi.org/10.1007/BF02661730>
26. *Lander J.J., Kern H.E., Beach A.L.* Solubility and diffusion coefficient of carbon in nickel: Reaction rates of nickel-carbon alloys with barium oxide // *J. Appl. Phys.* 1952. V. 23. P. 1305–1309.
<https://doi.org/10.1063/1.1702064>

27. *Link T., Epishin A., Brückner U., Portella P.* Increase of misfit during creep of superalloys and its correlation with deformation // *Acta Mater.* 2000. V. 48. № 8. P. 1981–1994. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00456-5](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00456-5).
28. *Nash P.* The Cr–Ni (Chromium–Nickel) system // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams.* 1986. V. 7. P. 466–476. <https://doi.org/10.1007/BF02867812>
29. *Okamoto H.* Ni–W (Nickel–Tungsten) // *JPE.* 1991. V. 12. № 6. P. 706. <https://doi.org/10.1007/BF02645185>
30. *Cury R., Joubert J.-M., Tusseau-Nenez S., Leroy E., Allavena-Valette A.* On the existence and the crystal structure of Ni₄W, NiW and NiW₂ compounds // *Intermetallics.* 2009. V. 17. № 3. P. 174–178. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2008.11.001>
31. *Schmidt R., Feller-Kniepmeier M.* Effect of heat treatments on phase chemistry of the nickel-base superalloy SRR 99 // *Metall. Trans. A.* 1992. V. 23. P. 745–757. <https://doi.org/10.1007/BF02675552>
32. *Hemmersmeier U., Feller-Kniepmeier M.* Element distribution in the macro- and microstructure of nickel base superalloy CMSX-4 // *Mater. Sci. Eng. A.* 1998. V. 248. № 1–2. P. 87–97. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(98\)00516-4](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(98)00516-4)
33. *Link T., Epishin A., Fedelich B.* Inhomogeneity of misfit stresses in nickel-base superalloys: Effect on propagation of matrix dislocation loops // *Phil. Mag.* 2009. V. 89. № 13. P. 1141–1159. <https://doi.org/10.1080/14786430902877810>
34. *Brückner U., Epishin A., Link T.* Local X-ray diffraction analysis of the structure of dendrites in single-crystal nickel-base superalloys // *Acta Mater.* 1997. V. 45. № 12. P. 5223–5231. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(97\)00163-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(97)00163-8)
35. *Epishin A., Link T., Brückner U., Fedelich B.* Residual stresses in the dendritic structure of single crystal nickel-based superalloys // *Phys. Met. Metallogr.* 2005. V. 100. № 2. P. 192–199.
36. *Epishin A., Fedelich B., Finn M. et al.* Investigation of elastic properties of the single-crystal nickel-base superalloy CMSX-4 in the temperature interval between room temperature and 1300°C // *Crystals.* 2021. V. 11. № 2. P. 152. <https://doi.org/10.3390/cryst11020152>
37. *Epishin A.I., Lisovenko D.S.* Comparison of isothermal and adiabatic elasticity characteristics of the single crystal nickel-based superalloy CMSX-4 in the temperature range between room temperature and 1300°C // *Mech. Solids.* 2023. V. 58. № 5. P. 1587–1598. <https://doi.org/10.3103/S0025654423601301>.
38. *Epishin A., Link T., Nazmy M., Staubli M., Klingelhöffer H., Nolze G.* Microstructural degradation of CMSX-4: kinetics and effect on mechanical properties, *Proceedings of 11th International Symposium “Superalloys 2008”*, ed. by R. C. Reed et al., TMS, Warrendale, Pennsylvania, USA, 2008. P. 725–731. https://doi.org/10.7449/2008/Superalloys_2008_725_731