

УДК 669.245.018.44

DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-49-55

Д.В. Зайцев¹, И.А. Тренингов¹, А.А. Алексеев¹**УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЕ ПЛАСТИНЧАТЫЕ ВЫДЕЛЕНИЯ
В ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВАХ**

Методами МРСА с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в образцах монокристаллов жаропрочного никелевого сплава ВЖМ6 исследованы области скопления пластинчатых выделений ТПУ фазы. Определена сингония кристаллической решетки ТПУ (Т-фазы) – триклинная. Проведена качественная оценка элементного состава частиц.

Проведены исследования взаимодействия Т-фазы со структурой γ -, γ' -фаз. Показано, что от периодичности исходной структуры зависит формирование структуры пластин Т-фазы, которая сохраняется в процессе ползучести и влияет на формирование рафтированной структуры.

Методами ПЭМ проведены исследования взаимодействия пластин Т-фазы с дислокационной структурой в сплаве ВЖМ6 после испытаний на длительную прочность. Показано, что пластины Т-фазы вносят вклад в дополнительное упрочнение сплава в процессе деформации.

Ключевые слова: ЖНС, фазовые превращения, кристаллическая решетка, ПЭМ, РСА.

Clusters of lamellar precipitates of topological close packed phase (T-phase) in heat-resistant single crystal Ni-based alloy VZHM6 were investigated using X-Ray structure microanalysis (XRSMA) and TEM methods. Crystal system of T-phase lattice was assessed as a triclinic structure. Qualitative assessment of the elemental composition of the obtained particles was performed.

An interaction of T-phase with γ -, γ' -phase structure was studied. It was shown that formation of T-phase plate structure depends on periodicity of the initial structure retaining during creep process and influencing formation of the raft structure.

An interaction of T-phase plates with dislocation structure in VZHM6 alloy after long-term strength testing was studied using TEM. It is shown that T-phase plates contribute to an additional hardening of the alloy during deformation.

Keywords: Ni-based superalloys, phase transformation, crystal lattice, TEM, X-Ray structure analysis.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Введение

В настоящее время основной целью в области разработки жаропрочных никелевых сплавов является создание равномерно упорядоченной структуры кубических частиц γ' -фазы размером 0,45 мкм. Такая исходная структура оказывает максимальное сопротивление ползучести при высоких температурах, что доказано многочисленными экспериментальными данными, а также результатами компьютерного и математического моделирования движения дислокаций через структуру с различным расположением частиц в объеме сплава – от хаотического до регулярного [1–7].

Монокристаллы жаропрочных никелевых сплавов, как правило, имеют двухфазное строение (γ - и γ' -фазы). Считалось, что образование дополнительных фаз приводит к огрублению структуры и снижению жаропрочности. Однако в ранних работах было показано, что образование в железо-никелевых сплавах дополнительных выделений γ'' -фазы с объемноцентрированной триклинной (ОЦТ) решеткой благоприятно влияет на эксплуа-

тационные свойства сплавов. В научно-технической литературе приводятся сведения, что при определенных особенностях характеристик дополнительных фаз, таких как величины компонентов тензора несоответствия периодов решеток фазы с матрицей и морфология дополнительных фаз, возможно повышение прочностных характеристик жаропрочных никелевых сплавов.

Последние исследования [8–12] жаропрочных никелевых сплавов показали наличие дополнительного распада твердого раствора с образованием дисперсных выделений фазы, влияющей на формирование структуры сплава при термической обработке и высокотемпературной ползучести.

Проведен анализ научно-технической информации в области изучения условий образования и кристаллографического строения топологически плотноупакованных (ТПУ) фаз в монокристаллах ренийсодержащих жаропрочных никелевых сплавов при кристаллизации, термической обработке и высокотемпературной ползучести [13–16]. Показано, что в сплавах с содержанием $Re \geq 4\%$ (по массе) (зарубежных CMSX-4, CMSX-10, Rene N6,

TMS-162 и др.) при определенных условиях (в основном на поздних стадиях термической обработки и после длительной ползучести) присутствуют ТПУ фазы. В различных сплавах эти фазы могут быть разными – фазы Лавеса, фазы с ромбической решеткой. Наличие в сплаве ТПУ фаз существенно влияет на свойства материалов. Крупные выделения, расположенные по границам субзерен и пор, резко снижают трещиностойкость материала. Дисперсные частицы, равномерно распределенные по объему сплава, не оказывают влияния на трещиностойкость и способствуют повышению жаропрочности материала [17–19]. ТПУ фазы встречаются в новых отечественных жаропрочных монокристаллических никелевых ренийсодержащих сплавах: ВЖМ1 (9% Re), ВЖМ4 (6% Re, 4% Ru), ВЖМ5 (4% Re) и ВЖМ6 (6% Re, 5% Ru).

В ВИАМ наиболее подробно исследована ТПУ фаза сплава ВЖМ1, которая имеет ромбическую решетку класса *Immm* (ОЦР – ромбическая объемноцентрированная) [16].

Материалы и методы

Объектами исследования являлись монокристаллы сплава ВЖМ6 после длительных высокотемпературных выдержек и испытаний на длительную прочность. Для электронно-микроскопических исследований фазового состава, структуры и локального элементного состава использовали просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) JEM 200CX фирмы Jeol с приставкой для микро-рентгеноспектрального анализа (МРСА) INCA TEM, оснащенный цифровой камерой и пакетом программ для обработки электронных изображений. Рентгеноструктурные исследования проведены на дифрактометре D/MAX-2500 фирмы Rigaku. Анализ фаз и дислокационной структуры осуществляли с применением светлопольных и темнопольных стандартных методик [10, 20].

Результаты и их обсуждение

С применением темнопольных методов просвечивающей электронной микроскопии в образцах сплава ВЖМ6 после длительной высокотемпературной выдержки выявлены области с высокой плотностью частиц ТПУ фазы (рис. 1). Вокруг пластин ТПУ фазы наблюдается большое количество дислокаций. Вероятно, это связано с нарушением когерентности частиц ТПУ фазы с матрицей. Частицы исследуемой фазы являются мелкодисперсными пластинами, толщина которых не превышает 10 нм.

Методом микро-рентгеноспектрального анализа исследованы области скопления пластин ТПУ фазы, а также – с учетом размеров частиц, не соответствующих локальности метода (20 нм), – прилегающие области γ - и γ' -фаз, проведена качественная оценка элементного состава частиц ТПУ фазы в сплаве ВЖМ6 – основные легирующие

элементы, формирующие ТПУ фазу: Ni, Re, Ru, Mo, Al.

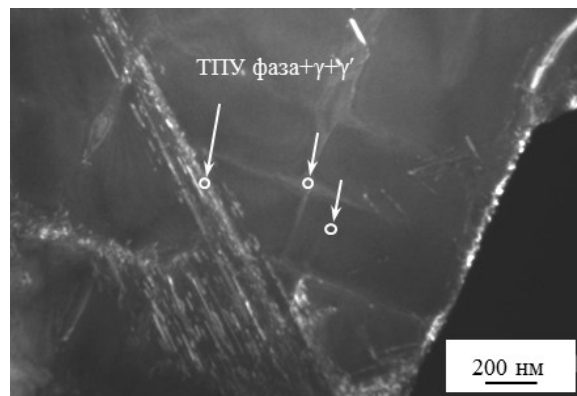


Рис. 1. Темнопольное изображение скопления частиц ТПУ фазы (224) в сплаве ВЖМ6 после выдержки при 1000°C в течение 2000 ч

Проведены рентгеноструктурные исследования сплава ВЖМ6 после выдержки при температуре 1150°C. На радиальных сечениях обратного пространства в направлениях [001], [011], [012], [133] выявлены рефлексы только от γ/γ' -фаз (в сечении [012] – только сверхструктурный рефлекс γ' -фазы). На радиальных сечениях обратного пространства в направлениях [111], [112], [113] (рис. 2) помимо рефлексов от γ/γ' -фаз выявлены дополнительные рефлексы. На радиальном сечении обратного пространства в направлении [112] присутствуют рефлексы от плоскостей, межплоскостные расстояния которых совпадают с межплоскостными расстояниями плоскостей γ/γ' -фаз: 0,20695 нм – (111); 0,10846 нм – (113).

Плоскость (111) отклонена от плоскости (112) на 19,5 град, а плоскость (113) от плоскости (112) – на 10 град, поэтому в образце с отклонением плоскости (001) от оси роста кристалла (оси цилиндра) 0,2 град и без ярко выраженной блочности в радиальном сечении обратного пространства [112] не могут присутствовать рефлексы от плоскостей (111) и (113). Следовательно, выявленные рефлексы принадлежат ТПУ фазе.

В соответствии с данными рентгеноструктурного анализа проведено индицирование сетки рефлексов ТПУ фазы на экспериментальных электронограммах образца сплава ВЖМ6 после длительной высокотемпературной выдержки, полученных на просвечивающем электронном микроскопе. Анализ электронограмм позволил выделить три оси зоны ($\langle 102 \rangle$ и $\langle 114 \rangle$), содержащих сетки рефлексов (рис. 3). На этих осях зон выделены три кристаллографических направления – (020), (151) и (442), каждое из которых присутствует одновременно на двух из трех электронограмм соответствующих осей зон, т. е. выбранные направления совпадают с ребрами элементарной ячейки в обратном пространстве. Рефлексы ТПУ

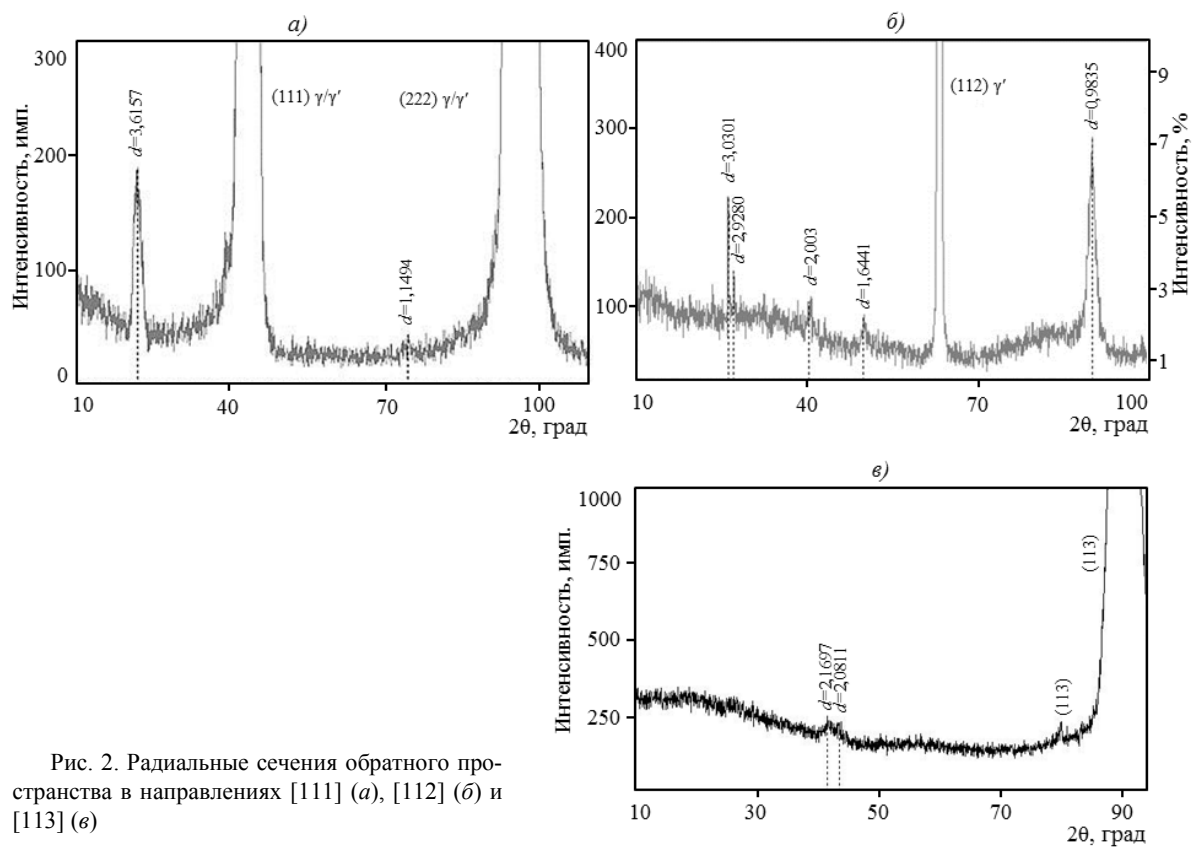


Рис. 2. Радиальные сечения обратного пространства в направлениях [111] (а), [112] (б) и [113] (в)

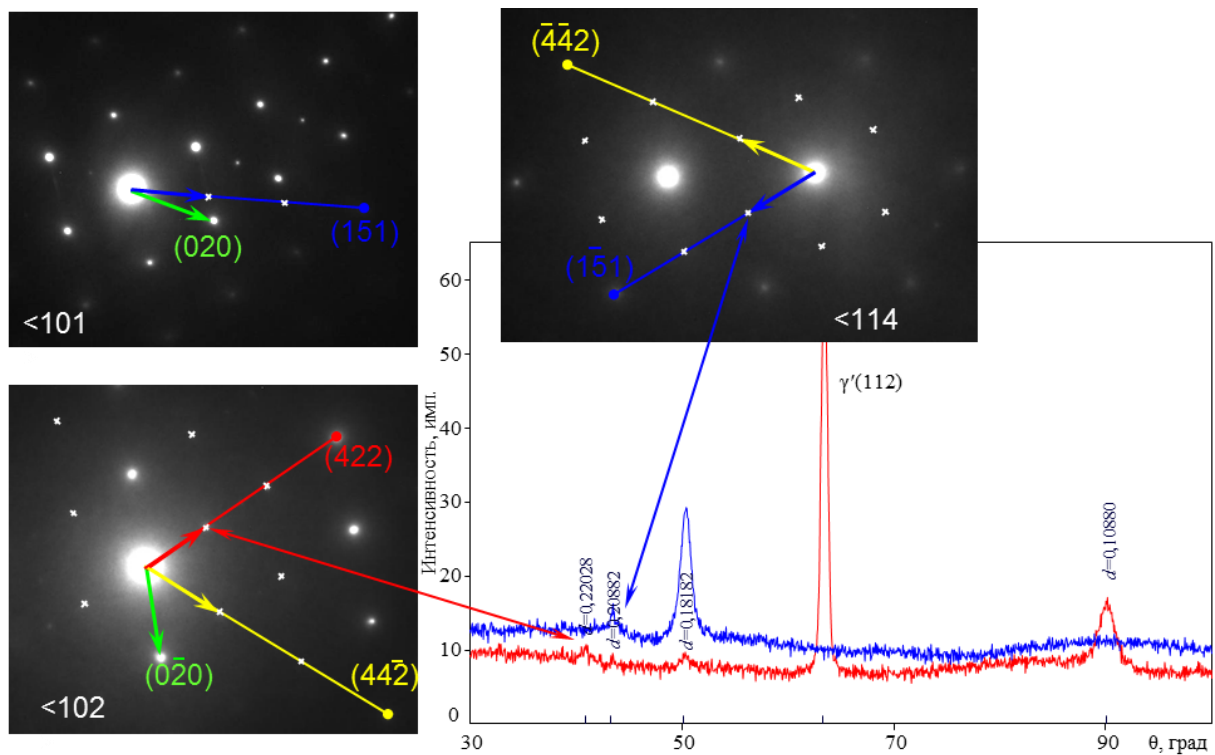


Рис. 3. Исследование параметров кристаллической решетки ГПУ фазы в сплаве ВЖМ6 методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеноструктурного анализа (РСА)

фазы в обратном пространстве на выбранных кристаллографических направлениях соотносятся с матричными рефлексами следующим образом: в направлении (020) фазовые рефлексы качественно совпадают с матричными; в направлениях ($1\bar{5}1$) и ($44\bar{2}$), фазовые рефлексы соотносятся с матричными в соотношении, близком к 3:1.

В результате проведенного анализа в обратном пространстве монокристалла выделена решетка ТПУ фазы, которая определяется следующими элементарными векторами трансляций:

$$\vec{K}_1 = \frac{2}{3a_\gamma^1} [22\bar{1}]_\gamma; \vec{K}_2 = \frac{1}{3a_\gamma^2} [1\bar{5}1]_\gamma; \vec{K}_3 = \frac{2}{a_\gamma^1} [010]_\gamma.$$

По межплоскостным расстояниям фазовых рефлексов, лежащих вдоль направлений обратного пространства [$1\bar{5}1$], [$22\bar{1}$] и [$2\bar{1}\bar{1}$], определенным методом рентгеноструктурного анализа, измерены параметры a_γ^1 и a_γ^2 . При этом справедливо соотношение:

$$\vec{K}_1 - \vec{K}_3 = \frac{2}{3a_\gamma^1} [2\bar{1}\bar{1}]_\gamma.$$

Элементарные векторы трансляций прямой решетки ТПУ фазы определяются по формулам:

$$\vec{a}_T = \frac{a_\gamma^1}{2} [\bar{1}01]_\gamma; \vec{b}_T = a_\gamma^2 [102]_\gamma; \vec{c}_T = \frac{a_\gamma^1}{2} [114]_\gamma,$$

где $a_T = \frac{a_\gamma^1 \sqrt{2}}{2}$; $b_T = a_\gamma^2 \sqrt{5}$; $c_T = \frac{a_\gamma^1}{2} 3\sqrt{2}$ – периоды

решетки ТПУ фазы, которые составляют $a_T=0,353$ нм; $b_T=0,806$ нм; $c_T=0,765$ нм.

Такая форма записи векторов трансляций является наиболее удобной для низкосимметричных кристаллических решеток и определяет ориентационные соотношения фазы с матрицей.

В прямой кристаллической решетке векторы трансляций параллельны осям зон, на которых присутствуют выбранные сетки рефлексов, а именно $\langle 10\bar{1} \rangle$, $\langle 102 \rangle$ и $\langle 114 \rangle$. Таким образом, ни один вектор трансляции не равен другому, и углы между ними также не равны. Следовательно, кристаллическая решетка ТПУ фазы относится к типу решетки с наименьшей степенью симметрии – триклинной. При этом, по результатам измерений периодов решетки ТПУ фазы, несоответствие периодов решеток ТПУ фазы и γ -матрицы минимально по двум кристаллографическим направлениям трансляций, а по третьему направлению кристаллическая решетка ТПУ фазы сопрягается с γ' -фазой.

Перед проведением исследований рабочей части образцов на просвечивающем электронном микроскопе, образцы ориентировались на рентгеновском дифрактометре для последующей вырезки пластин в кристаллографической плоскости (110). Плоскость фольги для исследований при этом содержит направление деформации растяже-

ния, а структура монокристалла ориентирована наиболее удобно для наблюдения рафтированной структуры γ - и γ' -фаз. Для установления областей существования Т-фазы при ползучести исследованы образцы после выдержки в течение 200 и 400 ч при температурах 900, 1000 и 1100°C. Структура образцов после выдержки 200 ч при температурах 900 и 1000°C соответствует начальной стадии рафтирования. Наблюдаются процессы слипания кубоидов γ' -фазы в направлении, перпендикулярном деформации растяжения и формирования рафтированных пластин γ' -фазы. При температурах 900, 1000°C и выдержке 400 ч, а также при температуре 1100°C и выдержке 200 ч структура образцов соответствует установившейся стадии ползучести. Структура γ' -фазы представляет собой сформированные рафтированные пластины. При этом наблюдаются процессы слипания γ' -пластин в кристаллографическом направлении (110) и формирования «вилок» γ' -фазы, что приводит к инверсии структуры γ - и γ' -фаз. Процессы слипания кубоидов γ' -фазы на начальной стадии и рафтированных пластин на установившейся стадии ползучести протекают с образованием дислокационных сеток в γ -фазе. Исследования фазовых превращений в образцах сплава ВЖМ6 при ползучести темнопольными методами ПЭМ показали, что пластины Т-фазы наиболее интенсивно образуются в условиях ползучести при температурах 900 и 1000°C. Пластины Т-фазы, как и в недеформированных частях образцов, наблюдаются в γ -матрице, а их рост ограничен поверхностью раздела γ/γ' -фаз. В результате протекания процессов деформации, вдоль границ γ/γ' -фаз образуются скопления более мелкодисперсных выделений Т-фазы. Размеры частиц в таких скоплениях не превышают 2–3 нм. Интенсивность образования таких скоплений, малый размер выделений и большое количество близко расположенных зародышей Т-фазы можно объяснить протеканием процессов деформации и, как результат, ускоренными диффузионными процессами. При интенсивном выделении мелкодисперсных образований Т-фазы (900°C, 400 ч и 1000°C, 200 ч) в процессе ползучести, они полностью заполняют межфазные границы γ/γ' -пластин.

С помощью темнопольных методов просвечивающей электронной микроскопии проведены исследования взаимодействия выделений Т-фазы с γ - и γ' -фазами в сплаве ВЖМ6 при высокотемпературной ползучести. Исследованы образцы после испытаний на длительную прочность на разных стадиях высокотемпературной ползучести. При формировании Т-фазы в процессе ползучести, пластины зарождаются преимущественно на границах γ/γ' -фаз, перпендикулярных оси деформации. По мере формирования рафтированной структуры образуются области γ' -фазы, выгнутые перпендикулярно оси деформации. Внутри таких областей наблюдаются участки, содержа-

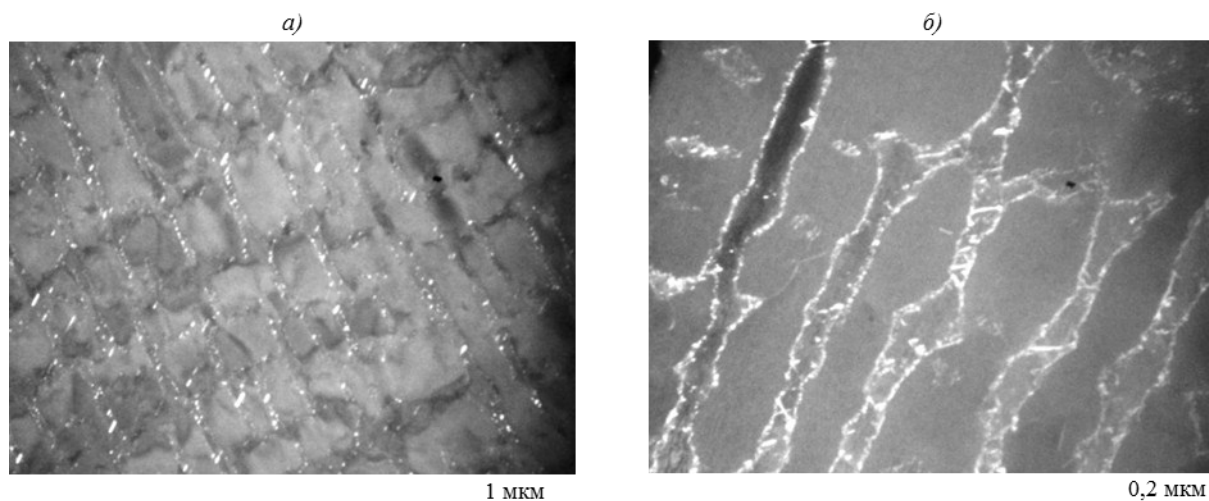


Рис. 4. Темнопольные изображения пластинчатых выделений Т-фазы в сплаве ВЖМ6 на ранних стадиях ползучести (а) и на установившейся стадии ползучести с диспергированием по границам γ/γ' -фаз (б)

щие пластины Т-фазы, геометрия расположения которых наследует исходную кубоидную структуру после предварительной термической обработки (ПТО). Таким образом, по результатам исследования взаимодействия Т-фазы со структурой γ -, γ' -фаз, можно сделать вывод о влиянии периодичности исходной структуры на формирование структуры пластин Т-фазы, которая сохраняется в процессе ползучести и влияет на формирование рафинированной структуры.

С помощью темнопольных методов проведено исследование взаимодействия Т-фазы с дислокационной структурой в сплаве ВЖМ6 в процессе высокотемпературной ползучести. Получены фотографии структур в различных дифракционных условиях (рис. 4). На выбранном участке образца получены снимки пластин Т-фазы в тяже одного из кристаллографических направлений – (111). На том же участке получены снимки в матричных рефлексах (002), (022) и (111).

Анализ изображений пластин Т-фазы и сопряженных участков γ -матрицы показал кристаллографическую разориентацию участков матрицы, находящихся по разные стороны относительно пластин Т-фазы. Разориентацию участков матрицы можно оценить визуально по контрасту изображения между ними. На рис. 5 два участка γ -матрицы А и В имеют различный уровень интенсивности отраженных электронов (участок В – менее интенсивный). Контраст на изображении возникает вследствие отклонения кристаллографических плоскостей участка В относительно участка А. Отклонение участка матрицы А от отражающего положения меньше, чем отклонение участка В. Из серии полученных снимков контраст на разориентированных участках матрицы наиболее отчетливо проявляется при действующем векторе отражения (022). Данный результат свидетельствует о взаимодействии пластин

Т-фазы с дислокационной структурой образца. Разориентация участков матрицы реализуется за счет прохождения дислокаций через один из участков. Так как пластины Т-фазы (см. рис. 5, темнопольное изображение слева) находятся между такими участками матрицы, можно сделать вывод о том, что дислокации не перерезают пластины Т-фазы. Следовательно, пластины Т-фазы вносят вклад в дополнительное упрочнение сплава в процессе деформации.

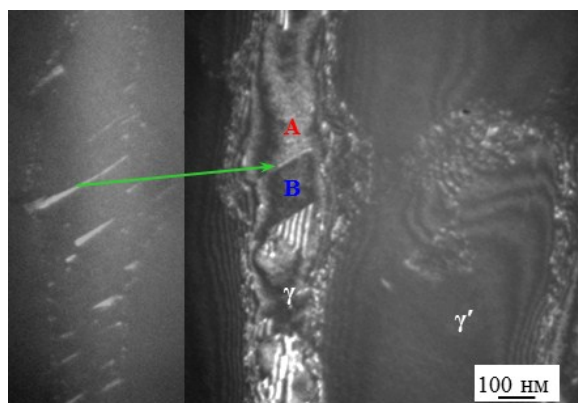


Рис. 5. Исследование взаимодействия пластин Т-фазы с дислокационной структурой образца сплава ВЖМ6 после испытаний на ползучесть (слева – темнопольное изображение частиц; справа – изображение матрицы того же участка образца (022))

Наибольший эффект упрочнения за счет дополнительных фаз реализуется при равномерном распределении выделений данных фаз в объеме сплава. Равномерное распределение выделений дополнительных фаз напрямую зависит от периодического расположения γ -, γ' -фаз в исходной структуре и от режима гомогенизации сплава. С учетом того, что дополнительная фаза выделяется

в γ -прослойках, а в процессе ползучести прослойки параллельны оси растяжения и заполняются γ' -фазой при формировании рафтированной структуры, формирование дополнительной фазы в таких прослойках нежелательно. Получить такую структуру можно за счет выделения дополнительных фаз непосредственно в процессе ползучести при условии их отсутствия после исходной термической обработки.

Такие элементы, как Re и Ru, входящие в состав Т-фазы в сплаве ВЖМ6, замедляют диффузионные процессы в твердом растворе при высокотемпературной ползучести. При выделении большого количества Т-фазы в структуре сплава, твердый раствор обедняется химическими элементами, входящими в состав Т-фазы. В результате чего увеличивается диффузионная активность и снижается жаропрочность сплава. Таким образом, при выборе режима термической обработки необходимо контролировать плотность выделений до-

полнительных фаз, содержащих химические элементы, повышающие жаропрочность сплава. В сплаве ВЖМ6 дополнительное упрочнение за счет Т-фазы реализуется при формировании пластинчатых выделений в процессе высокотемпературной ползучести при полном отсутствии Т-фазы после исходной термообработки.

Упрочнение жаропрочных никелевых сплавов дополнительными фазами зависит от морфологии упрочняющих частиц. В результате неограниченного роста частиц дополнительных фаз происходит охрупчивание сплава. При выборе режима термической обработки необходимо учитывать размер выделений дополнительной фазы. Наибольший эффект упрочнения, связанный с дополнительными фазами, достигается при выделении дисперсных частиц пластинчатой формы толщиной порядка нескольких нанометров, рост которых не приводит к перерезанию основной упрочняющей γ' -фазы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Авиационное материаловедение: итоги и перспективы // Вестник РАН. 2002. Т. 72. №1. С. 3–12.
2. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 7–17.
3. Каблов Е.Н., Светлов И.Л., Петрушин Н.В. Никелевые жаропрочные сплавы для литья лопаток с направленной и монокристаллической структурой (часть I) // Материаловедение. 1997. №4. С. 32–39.
4. Каблов Е.Н., Светлов И.Л., Петрушин Н.В. Никелевые жаропрочные сплавы для литья лопаток с направленной и монокристаллической структурой (часть II) // Материаловедение. 1997. №5. С. 14–16.
5. Бондаренко Ю.А., Каблов Е.Н. Направленная кристаллизация жаропрочных сплавов с повышенным температурным градиентом // МиТОМ. 2002. №7. С. 20–23.
6. Ломберг Б.С., Овсепян С.В., Бақрадзе М.М., Мазалов И.С. Высокотемпературные жаропрочные никелевые сплавы для деталей газотурбинных двигателей // Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 52–57.
7. Ломберг Б.С., Овсепян С.В., Бақрадзе М.М. Особенности легирования и термической обработки жаропрочных никелевых сплавов для дисков газотурбинных двигателей нового поколения // Авиационные материалы и технологии. 2010. №2. С. 3–8.
8. Алексеев А.А., Зайцев Д.В., Тренингов И.А. Рений-, рутенийсодержащие монокристаллические никелевые сплавы – новый класс жаропрочных материалов (структурный аспект) / В сб. лекций Всероссийской науч. школы для молодежи «Материалы и энергосберегающие технологии для производства ответственных деталей высокоэффективных газотурбинных двигателей промышленных энергетических силовых установок и приводов». М.: ВИАМ. 2010. С. 37–41.
9. Alekseev A.A., Petrushin N.V., Zaitsev D.V., Treninikov I.A., Filonova E.V. Precipitation in solid solution and structural transformations in single crystals of high rhenium ruthenium-containing nickel superalloys at high temperature creep / In: 9-th Liege Conference: Materials for Advanced Power Engineering. 2010. P. 733–740.
10. Тренингов И.А., Алексеев А.А., Зайцев Д.В., Филонова Е.В. Исследования фазовых и структурных изменений, а также остаточных напряжений в процессе высокотемпературной ползучести в сплаве ВЖМ4 // Авиационные материалы и технологии. 2011. №2. С. 11–19.
11. Неруш С.В., Евгенов А.Г. Исследование мелкодисперсного металлического порошка жаропрочного сплава марки ЭП648-ВИ применительно к лазерной LMD-наплавке, а также оценка качества наплавки порошкового материала на никелевой основе на рабочие лопатки ТВД // Труды ВИАМ. 2014. №3. Ст.01 (viam-works.ru).
12. Морозова Г.И. Закономерность формирования химического состава γ'/γ -матрицы многокомпонентных никелевых сплавов // ДАН. 1991. Т. 320. №6. С. 1413–1416.
13. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л. Современные литые никелевые жаропрочные сплавы / В сб. трудов Международной науч.-технич. конф. «Научные идеи С.Т. Кишкина и современное материаловедение». М.: ВИАМ. 2006. С. 39–55.
14. Erickson G.L. The development and application of CMSX-10. Superalloys-1996 // Minerals, Metal & Materials Society. 1996. P. 35–43.
15. Walston S., Ceterl A., Mackay R. Joint development of a fourth generation single crystal. Superalloys-2004 // Minerals, Metals & Materials Society. 2004. P. 15–24.

-
16. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Бронфин М.Б., Алексеев А.А. Особенности монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов, легированных рением //Металлы. 2006. №5. С. 47–57.
 17. Петрушин Н.В., Чабина Е.Б., Назаркин Р.М. Конструирование жаропрочных интерметаллидных сплавов на основе γ' -фазы с высокой температурой плавления //МиТОМ. 2012. №2 (680). С. 32–38; №3 (681). С. 20–23.
 18. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Елютин Е.С. Монокристаллические жаропрочные сплавы для газотурбинных двигателей //Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2011. Спец. вып. «Перспективные конструкционные материалы и технологии». С. 38–52.
 19. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Демонис И.М. Никелевые литейные жаропрочные сплавы нового поколения //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 36–52.
 20. Тренингов И.А., Алексеев А.А., Зайцев Д.В. Строе-ние узлов обратной решетки монокристаллического жаропрочного никелевого сплава //ФММ. 2012. Т. 113. №10. С. 988–997.