

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.1'24:539.25

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ КЛАСТЕРОВ И ПЕРЕХОДНЫХ СЛОЕВ КОНТАКТИРУЮЩИХ γ - и γ' -ФАЗ В ЖАРОПРОЧНОМ НИКЕЛЕВОМ СПЛАВЕ

© 2023 г. С. В. Рогожкин^{a, b, *, **, *}, Л. Б. Бер^c, А. А. Хомич^a

^aНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

^bНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Каширское ш., 31, Москва, 115409 Россия

^cОАО “Всероссийский институт легких сплавов, ул. Горбунова, 2, Москва, 121596 Россия

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

**e-mail: SVRogozhkin@mephi.ru

Поступила в редакцию 27.09.2022 г.

После доработки 30.01.2023 г.

Принята к публикации 03.02.2023 г.

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

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

DOI: 10.31857/S0015323022601404, EDN: VHXQVY

ВВЕДЕНИЕ

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

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

Целью настоящей статьи является:

- выявление деталей образования внутри частиц γ' -фазы наноразмерных кластеров атомов Cr, Co, Mo и характеристика этих кластеров;
- определение зависимости ширины переходного слоя между контактирующими частицами γ - и γ' -фаз от коэффициентов диффузии химических элементов и параметров, определяющих размеры и взаимное расположение контактирующих частиц.

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

Таблица 1. Химический состав сплава ВВ751П

	Co	Cr	V	C	W	Ni	Mo	Ti	Nb	Al	Hf	B
мас. %	15.3	11	0.6	0.055	3.0	55.49	4.5	2.8	3.3	3.9	0.05	0.002
ат. %	14.95	12.19	0.67	0.26	0.94	54.48	2.7	3.38	2.04	8.32	0.016	0.008

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА

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

собой иглу с радиусом закругления кончика несколько десятков нанометров.

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

1. Наноразмерные кластеры атомов Cr, Co, Mo внутри частиц γ' -фазы

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

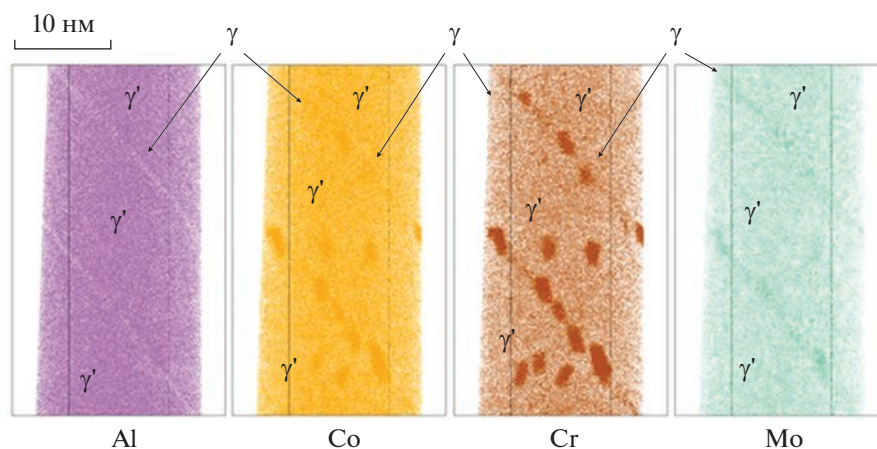


Рис. 1. Атомные карты распределения атомов Al, Co, Cr, Mo внутри исследованного объема заготовки № 2 (АЗТ анализ). Видны кластеры, расположенные как случайным образом, так и образующие строчки.

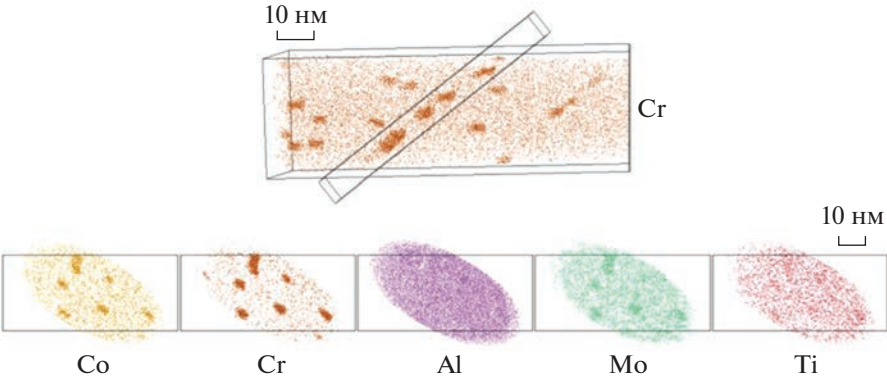


Рис. 2. Атомная карта распределения атомов Cr (сверху) с другим выделенным фрагментом заготовки № 2. Кластеры в этом фрагменте находятся в одной плоскости $\{111\}_{\gamma,\gamma'}$. На нижнем рисунке изображен тот же выделенный фрагмент после поворота в плоскость $\{111\}_{\gamma,\gamma'}$.

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

На атомных картах (рис. 1) γ' -образующих элементов (Al, Nb, Ti) отдельные кластеры не выявляются. Только на атомной карте Al наблюдаются строчки с пониженным содержанием Al (рис. 1). Кластеры на этом рисунке, как правило, имеют эллиптическую форму и размеры 2–5 нм. Объем скопления составляет ~8–100 нм³.

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

2. Ширина переходного слоя между контактирующими частицами γ - и γ' -фаз

На рис. 4 схематически показана зона контакта между соседними частицами γ - и γ' -фазы.

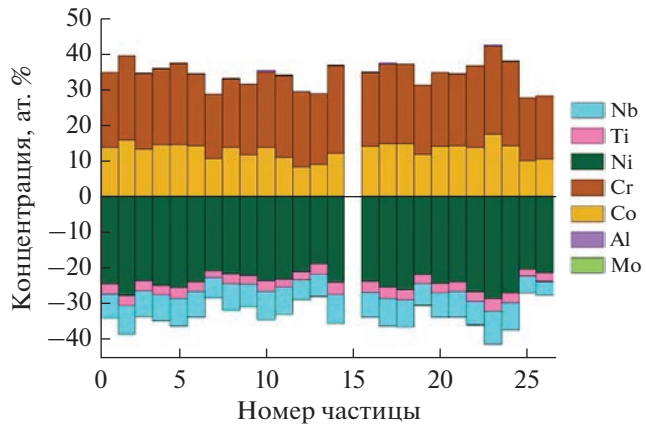


Рис. 3. Гистограмма обогащения и обеднения некоторых γ -кластеров, находящихся внутри частиц γ' -фазы. Первые 14 частиц находятся в плоскостях, остальные 11 частиц произвольно расположены в объеме материала.

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

$$C(x) = A \operatorname{th}((x - x_0)/2b) + B, \quad (1)$$

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

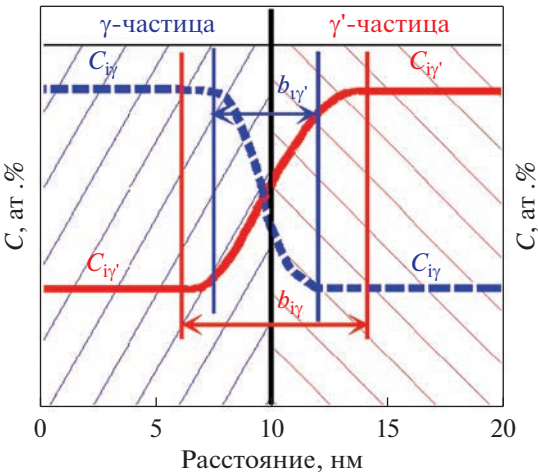


Рис. 4. Схема распределения атомов различных химических элементов в переходном слое между соседними частицами γ - и γ' -фаз в направлении, перпендикулярном межфазной границе.

Таблица 2. Ширина переходного слоя (b_i , нм) между контактирующими частицами γ - и γ' -фаз

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

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

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

ОБСУЖДЕНИЕ

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

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

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

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

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

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

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

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

Важные детали микродвойникования применительно к серийному дисковому сплаву ME3 (René 104) изучены в работах [17, 18]. Было показано, что для зарождения в упорядоченной кристаллической структуре лидирующей двойнивающей частичной сверхдислокации Шокли типа $\{211\}_{\gamma}$ требуется одновременный поворот двух атомов Al и двух атомов Ni на 60° с образованием разупорядоченной ГЦК-решетки. Для осуществления такого поворота нужно преодолеть высокий энергетический барьер (~ 300 мДж/м²). Но этот барьер будет значительно меньше, если в повороте будут участвовать не атомы Al и Ni фазы Ni₃Al с кристаллической решеткой $L1_2$, а находящиеся в той же решетке γ' -фазы атомы γ -образующих элементов Cr, Co, Mo и др. Указанные элементы могут поступить из расположенного рядом ДУ, окаймленного частичными сверхдислокациями типа Шокли $\frac{a}{6}[\bar{2}11]_{\gamma}$ и $\frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}]_{\gamma}$, составляющими полные парные сверхдислокации $\frac{a}{2}[\bar{1}10]_{\gamma}$ в плоскостях $(111)_{\gamma}$. Возможность диффузионного обогащения ДУ в кристаллической решетке $L1_2$ γ -образующими элементами обусловлена тем, что растворимость этих элементов внутри ДУ отличается от их растворимости в остальном объеме упорядоченной γ' -фазы. Сегрегации такого типа внутри ДУ γ' -фазы имеют такую же природу, как и известные сегрегации Сузуки внутри ДУ в решетке ГЦК [19].

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

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

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

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

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

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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иноземцев А.А., Черкашнев Н.Н., Черкашнев Г.В. Сотрудничество АО “ОДК-Авиадвигатель” и ОАО “ВИЛС” в создании новых авиационных двигателей // *Технология легких сплавов*. 2021. № 2. С. 48–52.
2. Рогожкин С.В., Бер Л.Б., Никитин А.А., Хомич А.А., Разницын О.А., Лукьянчук А.А., Шутков А.С., Карашаев М.М., Залужный А.Г. Исследование гранулируемого жаропрочного никелевого сплава методом атомно-зондовой томографии // *ФММ*. 2020. Т. 121. № 1. С. 60–71.
3. Бер Л.Б., Рогожкин С.В., Хомич А.А. Распределение легирующих элементов между частицами γ - и γ' -фаз в жаропрочном никелевом сплаве // *ФММ*. 2022. Т. 123. № 2. С. 177–191.
4. Рогожкин С.В., Алеев А.А., Лукьянчук А.А., Шутков А.С., Разницын О.А., Кириллов С.Е. Прототип атомного зонда с лазерным испарением // *Приборы и техника эксперимента*. 2017. № 3. С. 129–134. <https://doi.org/10.7868/S0032816217020227>
5. Алеев А.А., Рогожкин С.В., Лукьянчук А.А., Шутков А.С., Разницын О.А., Никитин А.А., Искандаров Н.А., Корчуганова О.А., Кириллов С.Е. Программный комплекс по восстановлению, обработке и анализу томографических атомно-зондовых данных “КВАНТМ-3D” V1.0.0. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2018661876, рег. 20.09.2018.
6. Miller M.K. Atom Probe Tomography: Analysis at the Atomic Level. Kluwer Academic, N.Y., 2000. P. 239.
7. Рогожкин С.В., Искандаров Н.А., Никитин А.А., Хомич А.А., Хорошилов В.В., Богачев А.А., Лукьянчук А.А., Разницын О.А., Шутков А.С., Кулевова Т.В., Федин П.А., Залужный А.Г. Сегрегация легирующих элементов на малоугловые границы в ферритно-мартенситных сталях при облучении ионами // *Перспективные материалы*. 2020. №5. С. 38–50. <https://doi.org/10.30791/1028-978X-2020-5-38-50>
8. Rogozhkin S.V., Iskandarov N.A., Nikitin A.A., Khomich A.A., Khoroshilov V.V., Bogachev A.A., Lukyan-
chuk A.A., Raznitsyn O.A., Shutov A.S., Kulevoy T.V., Fedin P.A., Zaluzhnyi A.G. Segregation of Alloying Elements on Small-Angle Grain Boundaries in Ferritic-Martensitic Steels under Ion Irradiation // *Inorganic Mater.: Applied Research*. 2020. V. 11. № 5. P. 1103–1109. <https://doi.org/10.1134/S2075113320050275>
9. Паташинский А.З., Шумило Б.И. Теория релаксации метастабильных состояний // *Журн. теоретич. и экспериментальной физики*. 1979. Т. 77. С. 1417–1431.
10. Devyatko Y.N., Rogozhkin S.V., Fedotov B.A. Theory of the kinetics of nucleation in adsorbing layer: the approach based on the relaxation of order parameter field // *Surface Science*. 1996. V. 345. P. 138–154.
11. Bagot P.A.J., Silk O.B.W., Douglas J.O., Pedrazzini S., Crudden D.J., Martin T.L., Hardy M.C., Moody M.P., Reed R.C. An Atom Probe Tomography study of site preference and partitioning in a nickel-based superalloy // *Acta Materialia*. 2017. V. 125. P. 156–165.
12. Auburtin P., Wang T., Cockcroft S.L., Mitchell A. Freckle formation in superalloys // *Metall. Mater. Trans. B*. 2000. V. 31. P. 801–811.
13. Cadel E., Lemarchand D., Chamberland S., Blavette D. Atom Probe tomography investigation of the microstructure of superalloys N18 // *Acta Materialia*. 2002. V. 50. P. 957–962.
14. Lemarchand D., Chamberland S., Cadel E., Blavette D. Investigation of grain-boundary structure-segregation relationship in an N18 nickel-based superalloy // *Phil. Mag. A*. 2002. V. 82. P. 1651–1669.
15. Mottura A., Miller M.K., Reed R.C. Atom probe tomography analysis of possible rhenium clustering in nickel-based superalloys // *Superalloys*. 2008. P. 891–900.
16. Barba D., Pedrazzini S., Vilalte-Clemente A., Wilkinson A.J., Moody M.P., Bagot P.A.G., Jerusalem A., Reed R.C. On the composition of microtwins in a single crystal nickel-based superalloy // *Scripta Mater*. 2017. V. 127. P. 37–40.
17. Barba D., Alabort E., Pedrazzini S., Collinz D.M., Wilkinson A.J., Bagot P.A.G., Moody M.P., Atkinson C., Jerusalem A., Reed R.C. On the microtwinning mechanism in a single crystal superalloy // *Acta Mater*. 2017. V. 135. P. 314–329.
18. Unocic R.R., Sarosi P.M., Viswanathan G.B., Mills M.G., Whitt D.A. The Creep deformation mechanisms of nickel base superalloy René 104 // *Microscopic Microanalysis*. 2005. V. 11 (Supply 2). P. 1874–1875.
19. Штрель М.А. Прочность сплавов. Ч. II. Деформация. Учебник. М.: МИСИС, 1997. 527 с.
20. Unocic R.R., Kovarik L., Shen C., Sarosi P.M., Wang Y., Li J., Ghosh S., Mills M.G. Deformation mechanisms in Ni-base disk superalloys at higher temperatures // *Superalloys*. 2008. P. 377–385.
21. Morinaga M., Yucava N., Adachi H., Ezaki H. New PHACOMP and its application to alloy design // *Superalloys*. 1984. (Fifth International Symposium). AIME, 1984. P. 523–532.

22. Штремель М.А. Разрушение. Книга 1. Разрушение материала. Монография. М.: МИСиС. 2014. 670 с. Книга 2. Разрушение структур. Монография. М.: МИСиС, 2015. 976 с.
23. Бер Л.Б. Температурно-временные диаграммы распада γ -твердого раствора в гранулируемых жаропрочных никелевых сплавах ЭП741НП и ВВ751П, их построение и использование при закатке заготовок дисков // Технология легких сплавов. 2017. № 4. С. 5–15.
24. Tian V.H., Sano T., Nemoto M. Hardening of ordered γ -Ni₃(Al,Ti) by precipitation of disordered γ // Scripta Met. 1986. V. 20. № 6. P. 933–936.
25. Smithells Metals Reference Book. 8th Edition. Eds W.F. Gale, T.C. Totemeier. N.Y., 2004. 2080 p.
26. Burachunsky V., Cahoon J.R. A theory for solute impurity diffusion, which considers engel-brewer valences, balancing the fermi energy levels of solvent and solute, and differences in zero point energy // Met. Mater. Trans. A. 1997. V. 28. P. 563–582.
27. Епишин А.И., Линк Т., Нольце Г., Светлов И.Л., Бокштейн Б.С., Родин А.О., Нойман Р.С., Одер Г. Диффузионные процессы в многокомпонентной системе никелевый жаропрочный сплав–никель // ФММ. 2014. Т. 115. № 1. С. 23–31.
28. Moniruzzaman Md., Fukaya H., Murata Y., Tanaka K., Iruji H. Diffusion of Al and Al-Substituting Elements in Ni₃Al at Elevated Temperatures // Mater. Trans. 2012. V. 53. № 12. P. 2111–2118.
29. Чуистов К.В. Старение металлических сплавов. Киев: Академперіодика, 2003. 567 с.