

УДК 669.245:539.25/.26

*Козлов Э.В., Попова Н.А., Никоненко Е.Л., Сизоненко Н.Р., Конева Н.А.,
Колобов Ю.Р., Бунтушкин В.П.*

СОСТОЯНИЕ $g\zeta$ -ФАЗЫ В СЛОЖНОЛЕГИРОВАННОМ СПЛАВЕ НА ОСНОВЕ Ni-Al ПОСЛЕ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ОТЖИГА

Представлены результаты исследования состояния дальнего атомного порядка $g\zeta$ -фазы сложнолегированного сплава на основе Ni - Al, изготовленного способом направленной кристаллизации и обладающим монокристаллической структурой (ориентация [001]). Использовались методы растровой электронной микроскопии, дифракционной электронной микроскопии на тонких фольгах и рентгеноструктурный анализ. Выполнен фазовый анализ сплава. Экспериментально определена степень дальнего атомного порядка в $g\zeta$ -фазе. Установлено, что во всех случаях степень дальнего атомного порядка не превышает $h = 0.4$. В работе обсуждаются причины, приводящие к снижению степени дальнего атомного порядка в $g\zeta$ -фазе при легировании сплава.

Введение

Суперсплавы на основе $(\gamma+\gamma')$ -фаз [1-5], в которых γ -фаза представляет собой неупорядоченный ГЦК-твердый раствор, а γ' - упорядоченную фазу со сверхструктурой $L1_2$, создаются часто на основе сплава Ni - Al, легированного различными элементами. В этих сплавах γ' -фаза является основной фазой. По этой причине она во многом ответственна за формирование свойств сплава. Основными элементами, образующими γ' -фазу, являются Ni и Al. Для хорошего дальнего порядка в фазе $L1_2$ ($z \approx 1$, где η -параметр Горского-Брэгга-Вильямса [6]) необходимо соотношение Ni и Al, близкое к 3:1. В реальном сплаве картина может быть иной, а именно, указанное атомное соотношение может колебаться. Отсюда следует, что в фазе $L1_2$ не всегда может быть реализован высокий дальний атомный порядок. На состояние дальнего атомного порядка γ' -фазы существенное влияние оказывает, в частности, легирование сплава. Исследованию этой проблемы и посвящена настоящая работа.

Материал и методы исследования

Исследования выполнены на сплаве Ni - Al, содержащем ряд легирующих элементов, содержание которых в ат.% представлено в табл.1. Сплав был изготовлен методом направленной кристаллизации и обладал монокристаллической структурой (ориентация [001]). Структура сплава изучалась в двух состояниях:

1) исходное состояние – после длительной гомогенизации в виде серии отжигов в температурном интервале 1285 - 1340⁰C; 2) исходное состояние + последующий отжиг (900-1100⁰C, 105-3199 часов).

Основными методами исследования являлись: просвечивающая дифракционная электронная микроскопия на тонких фольгах, растровая электронная микроскопия и рентгеноструктурный анализ. Изучение тонких фольг выполнялось на электронном микроскопе ЭМ-125 при ускоряющем напряжении 125 кВ и рабочем увеличении в колонне микроскопа 25000 крат. Поверхность после травления исследовалась на сканирующем электронном микроскопе TESLA BS-301 при рабочих увеличениях 50-10000 крат. Съемки образцов для рентгеноструктурного анализа проводились при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-1,5 с автоматическим сканированием рентгеновского пучка в интервале углов 18–150 градусов в фильтрованном монохроматизированном Fe-K α излучении.

Фазовый анализ выполнялся на основе данных, полученных в просвечивающем электронном микроскопе из расшифровки соответствующих микроэлектроннограмм и наблюдений в светлых и темных полях высокого разрешения, а также из результатов рентгеноструктурного анализа по стандартным методикам. Средние размеры выделившихся фаз и плотность их распределения определялись по соответствующим микрофотографиям методом секущей. Полученные данные обрабатывались

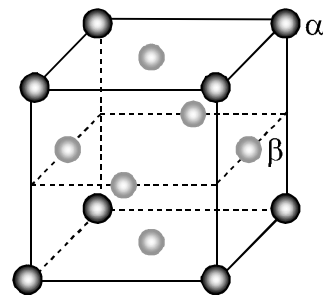
статистически. Параметры кристаллических решеток всех фаз и степень дальнего атомного порядка измерялись методом рентгеноструктурного анализа.

Результаты и их обсуждение

Как показали проведенные исследования, основными фазами в исследуемом сплаве во всех случаях являются γ' - и γ -фазы. γ' -фаза – это упорядоченный твердый раствор со сверхструктурой $L1_2$, γ -фаза – неупорядоченный ГЦК-твердый раствор. Объемная доля γ' -фазы в зависимости от состояния сплава достигает 0.70-0.85 от общей доли материала. Морфологически γ' -фаза в сплаве представляет собой квазикубоиды различной степени совершенства, разделенные прослойками γ -фазы [4,5]. Кроме основных фаз в исследуемом сплаве присутствуют вторичные фазы. А именно: 1) σ -фаза, обладающая тетрагональной кристаллической решеткой; эта фаза представляет собой многокомпонентный твердый раствор, содержащий Re, C, Ta, W, Mo, Ni, Co и в небольших количествах Al; 2) кубическая фаза Лавеса – твердый раствор, в котором обязательно присутствуют Ta, Co и Cr; 3) χ -фаза $TaRe_x$ – электронное соединение переходных металлов со сложной ОЦК решеткой; эта фаза содержит Re, Co, Mo, W, Ta; 4) алюминид Al_6Re , имеющий орторомбическую решетку; 5) интерметаллид $AlRe_2$ с тетрагональной кристаллической решеткой, являющийся твердым раствором и содержащий кроме Al и Re, Cr и Co.

Рассмотрим, прежде всего, возможное распределение легирующих элементов в исследуемом сплаве. На рис.1 представлена элементарная ячейка γ' -фазы. В сверхструктуре $L1_2$ присутствуют узлы двух типов: узлы, законные для Ni (узлы первого типа - α), и узлы, законные для Al (узлы второго типа - β) [7]. Узлы первого типа расположены в центрах граней, второго типа – в вершинах куба. Соотношение узлов первого типа ко второму, как 3 : 1. Состав сплава позволяет заполнить все узлы первого типа атомами никеля и кобальта. Как следует из рассмотрения, проведенного в [8], в узлах второго типа атомы Al и Ta располагаются определенным образом. Суммарное их количество, согласно табл.1, не превышает 18 ат.%. Атомы Mo, Cr и W могут располагаться в узлах обоих типов. Есть основание полагать, что Re

мало растворим в γ' -фазе, поскольку Re обладает ГПУ структурой $A3$. Схема «никелевого угла» тройной диаграммы Ni-Al-Re, построенная на основе данных [9,10], представлена на рис.2. Анализ ее показывает, что при переходе со стороны Ni-Re на сторону Ni-Al область γ -фазы сокращается. При этом атомы Re должны осаждаться на дефектах упаковки и ядрах дислокаций. В связи с этим заметим, что легирование Re может влиять на механические свойства сплава, в частности, тормозить дислокационную ползучесть.



- - Ni (α - узлы первого типа)
- - Al (β - узлы второго типа)

Рис.1. Элементарная ячейка γ' -фазы, обладающей сверхструктурой $L1_2$

Анализ полученных в работе результатов позволяет утверждать, что в γ' -фазе исследуемого сплава, в принципе, не может быть высокой степени дальнего атомного порядка. Это следует из того, что, *во-первых*, присутствующие в материале алюминид Al_6Re и интерметаллид $AlRe_2$ забирают часть атомов Al из γ' -фазы. Следовательно, движущая сила образования дальнего атомного порядка должна уменьшаться. *Во-вторых*, другие вторичные фазы, образовавшиеся в исследуемом сплаве, не обладают сверхструктурой $L1_2$, но близки к ней квазиизоморфными структурами, частично кубическими, частично тетрагональными, частично гексагональными и даже орторомбическими. Кластеры атомов этих вторичных фаз, попадая в γ' -фазу, нарушают ее структуру и, соответственно, дальний атомный порядок. *В-третьих*, введение в сплав Re также должно осложнять состояние γ' -фазы. Хотя, как указывалось выше, Re мало растворим в γ' -фазе, тем не менее какое-то количество его в ней присутствует. В этом случае атомы Re в γ' -фазе, согласно тройной диаграмме Ni-Al-Re (рис.2), могут располагаться на узлах как первого (узлы

α), так и второго (узлы β) типов. В обоих случаях дальний порядок в γ' -фазе будет уменьшаться. Экспериментальные результаты настоящей работы показали, что состояние дальнего атомного порядка γ' -фазы полностью коррелирует с ожидаемым. Об этом свидетельствуют следующие факты.

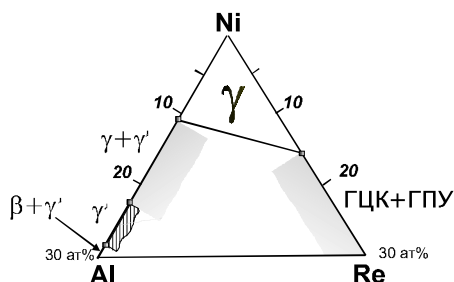


Рис.2. Схематическая диаграмма «никелевого угла» системы Ni-Al-Re

Во-первых, состояние дальнего атомного порядка в γ' -фазе действительно весьма несовершенное. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, степень дальнего атомного порядка колеблется в пределах $\eta=0.1-0.4$, по крайней мере, степень дальнего атомного порядка ни в одном из исследованных состояний сплава не превышала значения $\eta=0.4$.

Во-вторых, γ' -твердый раствор отличается неоднородностью по концентрации. Об этом свидетельствуют обнаруженные электронно-микроскопически нарушения строгой микрофракционной картины, соответствующей γ' -фазе, т.е. сверхструктуре $L1_2$. Эти нарушения следующие. 1) Появление сателлитов вблизи основного рефлекса $\langle 200 \rangle$ (рис.3а), что указывает на микрорасслоение γ' -твердого раствора. Здесь необходимо подчеркнуть, что помимо такого микрорасслоения в сплаве присутствует еще и мезорасслоение, так что волны неоднородности структуры простираются на расстояния в несколько мкм. Об этом свидетельствует тот факт, что в одних участках образца сател-

литы вблизи $\langle 200 \rangle$ присутствуют (рис.3а), в других – отсутствуют (рис.3б). 2) Наличие тяжелой у основных рефлексов $\langle 200 \rangle$ и $\langle 220 \rangle$ (рис.3в) также свидетельствует о неоднородности γ' -фазы. 3) Присутствие характерного контраста на электронно-микроскопических изображениях структуры – типа «соль-перец» (рис.3г), который при увеличении разрешения или увеличении размера выделившихся частиц вторичных фаз переходит в контраст наноразмерной фазы. Во многих случаях мелкие частицы вторичных фаз выделялись на дислокациях внутри квазикубоидов γ' -фазы. Объемная доля этих частиц колеблется от 0.03% до 0.50%. Размеры частиц по данным электронной микроскопии варьируют от 8 до 20 нм. По результатам рентгеноструктурного анализа размеры нановыделений и кластеров простираются в интервале от 15 нм до 67 нм со средним значением 30 нм. Судя по микрофракционной картине, эти наночастицы представляют собой смесь χ -фазы, алюминида Al_6Re и интерметаллида $AlRe_2$.

В-третьих, есть основание полагать, что большая часть атомов таких элементов, как W, Mo, Ta, Re и часть Al находятся во вторичных фазах, а не в γ' -фазе. На это указывают следующие факты: 1) объемная доля выделяющихся в результате отжига вторичных фаз, которая по данным электронной микроскопии составляет 1-5%, и 2) параметр кристаллических решеток γ' - и γ -фаз, экспериментально измеренный во всех состояниях сплава, равен 0.3600 нм. Это означает, что элементы с большим атомным радиусом (W, Mo, Ta, Re и Al) находятся за пределами γ' - и γ -фаз, то есть во вторичных фазах. Отметим, что уход значительной части атомов элементов с большим радиусом ускоряет диффузию в смеси ($\gamma'+\gamma$) и может оказывать влияние на процесс ползучести сплава.

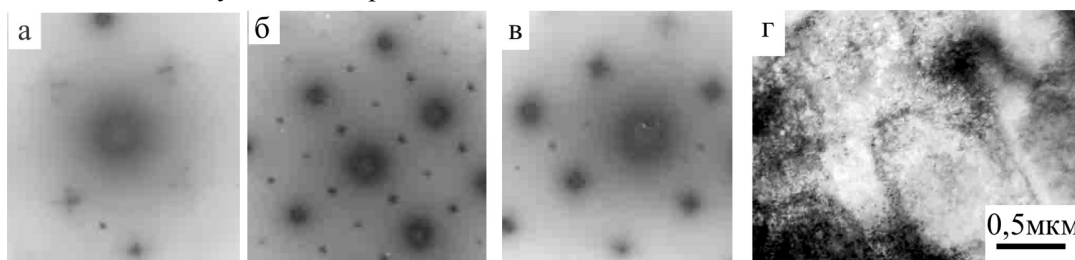


Рис.3. Микрофракционные картины (а-в) и электронно-микроскопическое изображение (г) сложнелегированного сплава на основе Ni-Al, иллюстрирующие неоднородность по концентрации γ' -твердого раствора (см. текст)

Таким образом, экспериментально установлено, что введение легирующих элементов в количествах, указанных в табл.1, в сложнелегированный сплав на основе Ni-Al приводит к понижению степени дальнего атомного порядка и расслоению по концентрации γ -твердого раствора.

Таблица 1. Состав исследуемого сплава на основе Ni – Al

Элемент	Содержание, ат. %
Ni	69.1-59.2
Al	12.2-14.7
Cr	2.3-3.7
Co	9.9-13.0
W	0.03-0.6
Mo	1.1-1.6
Ta	2.7-3.5
Re	2.6-3.4
C	0.01-0.3
La, Ce, Nd, Y	<0.1

Список используемой литературы

1. Шалин Р.Е., Светлов И.Л., Качанов Е.Б. и др. Монокристаллы никелевых жаропрочных сплавов. – М.: Машиностроение, 1997. – 333с.
2. Каблов Е.Н., Голубовский Е.Р. Жаропрочность никелевых сплавов. – М.: Машиностроение, 1998. – 464с.
3. Гринберг Б.А., Иванов М.А. Интерметалли-

ды Ni₃Al и TiAl: микроструктура, деформационное поведение. – Екатеринбург: УРО РАН, 2002. – 358с.

4. Козлов Э.В., Коновалова Е.В., Никоненко Е.Л. и др. // Изв. АН. Серия Физическая. – 2004. – Т.68, №5. – С.632-635.
5. Козлов Э.В., Никоненко Е.Л., Конева Н.А. и др. // Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах. ОМА-2004. – Сочи. – 2004. – С.202-205.
6. Смирнов А.А. Молекулярно-кинетическая теория металлов. – М.: Наука, 1996. – 488с.
7. Матвеева Н.М., Козлов Э.В. Упорядоченные фазы в металлических системах. – М.: Наука, 1989. – 247с.
8. Федорищева М.В., Есиков Д.В., Козлов Э.В. // Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах. ОМА-2002. Ч.П. – Ростов: РГПУ, 2002. – С.128-131.
9. Симс Ч., Хагель В. Жаропрочные сплавы. – М.: Metallurgy, 1976. – 568с.
10. Козлов Э.В., Никоненко Е.Л., Конева Н.А. и др. // Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах. ОМА-2004. – Сочи, 2004. – С.202-205.

Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия.

Подписано в печать 23.03.05.