

УДК 544.01:669

Г.И. Морозова¹**ЗНАЧЕНИЕ МЕТОДА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО АНАЛИЗА
В РАЗВИТИИ АВИАЦИОННОГО МЕТАЛЛОВЕДЕНИЯ
И СОЗДАНИИ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ***(К 125-летию со дня рождения Н.И. Блок)*

DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-1-50-55

Рассмотрен исторический аспект создания и развития метода физико-химического фазового анализа (ФХФА) для исследования авиационных сплавов на различных металлических основах. Статья посвящена Наталии Ильиничне Блок в связи со 125-летием со дня ее рождения. Н.И. Блок и возглавляемому ею коллективу принадлежит честь открытия γ' -фазы в жаропрочном никелевом сплаве ЭИ437Б и установления роли алюминия в ее образовании. Это способствовало ускоренному развитию в нашей стране новых жаропрочных сплавов для горячего тракта газотурбинных двигателей (ГТД). Открытие высокодисперсной γ' -фазы явилось основой теории гетерофазного упрочнения сплавов, позиции которой отстаивал академик С.Т. Кишкин. Приведены основные достижения в области изучения металлохимии никелевых сплавов с помощью метода ФХФА, используемые при выборе новых композиций сплавов, при изучении фазовых превращений в них и причин преждевременного их разрушения. Введено понятие баланса легирования. Получено уравнение для расчета сбалансированных композиций с повышенной фазовой стабильностью путем статистической обработки результатов фазового анализа множества сплавов.

Ключевые слова: физико-химический фазовый анализ, рентгеноструктурный анализ, аналитическая химия, никелевые жаропрочные сплавы, γ' -фаза, фазовые превращения.

In this paper the historical aspect of foundation and development of physicochemical phase analysis technique for investigation of aviation alloys with different basic metals was considered. This work is dedicated to the memory of Natalia I. Blok in connection with the 125th anniversary of her birth. In fairness, it must be said that N.I. Blok and her research team discovered the γ' -phase in Nickel superalloy EI437B and founded the role of aluminum in γ' -phase formation, which was done for the first time in the world. This discovery contributed to the accelerated development of new superalloys for hot sections of gas turbine engines. The discovery of the fine dispersed γ' -phase formed the basis of the theory of heterophase superalloys strengthening, this theory was advocated by the academician S.T. Kishkin. The main achievements in the field of research of nickel alloys chemistry by the physicochemical phase analysis applicable in selection of new alloy compositions, in study of phase transformations in them and their premature destruction causes are presented. The concept of the balance of alloy doping is introduced. The equation for calculating the balanced alloy compositions with high phase stability is obtained by the statistical processing of the results of phase analysis of multiple alloys

Keywords: physicochemical phase analysis, x-ray diffraction analysis, analytical chemistry, Nickel superalloys, γ' -phase, phase transformations.

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

Теория физико-химического анализа сплавов, разработанная в середине XIX в. Дж.В. Гиббсом, явилась основой для изучения и контроля условий равновесия фаз в сплавах. В России физико-химический фазовый анализ получил развитие в начале XX в. в работах Н.С. Курнакова и имел своей задачей изучение фазовых превращений в химически равновесных системах посредством физических методов и построения диаграмм состояния двойных и тройных систем сплавов. Построение диаграмм состояния многокомпонентных систем легирования, тем более сплавов в неравновесном состоянии, проблематично. Создание сложнoleгированных сплавов невозможно без понимания структурных и фазовых превращений в них. В 50–60-х гг. прошлого века оптическая и электронная микроскопия, а также рентгеноструктурный анализ монокристаллических образцов не всегда успешно справлялись с этой задачей. Прорыв в данном направлении был сделан благодаря применению методов разделения фаз с последующим их исследованием химическими и физическими методами анализа.

Материалы и методы

Идея изолирования фаз принадлежит академику С.Т. Кишкину. Впервые в 1940 г. он применил карбидный фазовый анализ для изучения отпускной хрупкости сталей, связанной с образованием высокодисперсных частиц карбидов, не различимых с помощью оптического микроскопа, что впервые нашло отражение в статьях С.Т. Кишкина в журнале «Известия АН СССР. Отделение технических наук» (№3, 1941 г. и №6, 1943 г.) [1]. В этой работе впервые выявлен процесс перераспределения легирующих элементов между карбидами и твердым раствором в зависимости от режимов термической обработки. Показаны температурные интервалы коагуляции карбидов и связанный с этим процессом переход стали из хрупкого состояния в вязкое.

Исследования в этом направлении были прерваны войной и продолжены в начале 1950-х гг. в лаборатории физики металлов, руководимой С.Т. Кишкиным. Для их проведения привлекались талантливые исследователи – специалисты в области аналитической химии Н.И. Блок и Н.М. Попова, а также специалист по рентгеноструктурному анализу и металлоскопии Н.Ф. Лашко. Был сформирован замечательный высококвалифицированный коллектив, исследовательские работы которого на протяжении более чем 50 лет способствовали созданию авиационных сплавов на различных металлических основах разного назначения. Так, в ВИАМ появился метод физико-химического фазового анализа (ФХФА) сталей и сплавов, основанный на электрохимическом (с применением электролиза) или химическом растворении сплава с изолированием его фазовых составляющих (изолят). Путем применения рентгеноструктурного и химического анализа изолята можно получить информацию о кристаллической структуре фаз, их химическом составе и количестве в зависимости от технологического состояния сплава и воздействия на него внешних факторов. Метод ФХФА возник на пересечении нескольких научных направлений – аналитической химии, электрохимии, металлохимии, рентгеноструктурного анализа, металлоскопии, что делает его уникальным и весьма продуктивным.

Сначала методы изолирования фаз развивались в основном эмпирически и только в 1960-х гг. были научно обоснованы благодаря привлечению теории анодных и катодных процессов, построению поляризационных кривых с изучением активно-пассивного состояния сплава в процессе электролиза и изолирования фаз.

Одним из первых значительных трудов в этом направлении стала монография Н.М. Поповой «Карбидный анализ сталей» [2], содержащая оригинальные методиче-

ские разработки по изолированию карбидов и их дифференцированию, а также результаты исследования фазовых превращений в сталях. Были изучены многие ранее неизвестные фазы в сталях, в том числе прослежена кинетика образования тригонального карбида (ТГК) хрома и его соотношение с цементитом в малолегированных сталях; определен температурный диапазон термической устойчивости этих фаз, что впервые было опубликовано в статье С.З. Бокштейна, С.Т. Кишкина, А.Ф. Платоновой, Н.М. Поповой в журнале «Физика металлов и металловедение» (вып. 3, 1955 г.). Впервые установлена связь вторичной твердости стали, возникающей в интервале температур отпуска, с образованием дисперсных частиц карбидов и перераспределением углерода между карбидами и цементитом [1].

В лаборатории С.Т. Кишкина нашли развитие и применение методы фазового анализа титановых (А.И. Глазова, Е.И. Гуськова), магниевых (Г.И. Морозова, Ф.С. Андреева), алюминиевых сплавов (О.А. Хромова, Г.И. Морозова, Г.Н. Матвеева), а также сплавов на основе молибдена, ниобия, меди, хрома (А.Ф. Платонова, К.П. Сорокина, М.Н. Козлова). Открыты многие ранее неизвестные соединения в широко применяемых марочных сплавах, установлена роль каждого легирующего элемента в образовании той или иной фазы. Результаты исследований отражены в многочисленных публикациях и монографии [3].

Особое значение С.Т. Кишкин придавал фазовому анализу жаропрочных никелевых литейных и деформируемых сплавов (ЖС) для горячего тракта двигателей при решении проблем оптимального легирования в целях повышения жаропрочности и жаростойкости сплавов, а также ресурса и надежности изделий при эксплуатации [4–6].

Первые руководители отдела фазового анализа Н.И. Блок и Н.Ф. Лашко большое внимание уделяли подбору кадров, что в значительной мере определило успешное развитие этого научного направления. Достоверность научных результатов была гарантирована тщательным проведением методических работ и электрохимическими исследованиями (М.Н. Козлова, К.П. Сорокина, Г.И. Морозова, Н.Х. Богина), а также выполнением работ коллективом опытных специалистов в области аналитической химии (А.А. Бурмистрова, Г.Г. Георгиева, Е.И. Гуськова, Л.И. Дмитриева, А.Н. Капотова, А.А. Кузнецова, Г.Н. Матвеева, Н.М. Руднева) и рентгенографии (Н.Ф. Лашко, М.И. Ермолова, Н.А. Колмыкова, К.В. Смирнова).

Результаты

В области исследования фазового состава жаропрочных никелевых сплавов наиболее важными являются следующие открытия и достижения.

1. В 1954 г. Н.И. Блок, А.И. Глазова, О.А. Дубовикова, С.Т. Кишкин и Н.Ф. Лашко в журнале «Заводская лаборатория» (1954. №8. С. 903–906) опубликовали статью, в которой впервые было заявлено об открытии γ' -фазы в жаропрочном никелевом сплаве ЭИ437Б (типа «Нимоник»). Установлены количество этой фазы, ее кристаллическая структура и химический состав, который отвечал соединению $(\text{Ni}, \text{Cr})_3(\text{Al}, \text{Ti})$. Впоследствии γ' -фазу назвали упрочняющей. Для ее изолирования был разработан режим электролиза и состав электролита, который до сих пор применяется в некоторых странах, где имеются лаборатории по исследованию жаропрочных никелевых сплавов, без ссылок на работы наших исследователей. При определении состава γ' -фазы установлена решающая роль алюминия в ее образовании. В то время алюминий считался вредной примесью как единственный непереходной элемент среди остальных металлических компонентов сплава. Только три года спустя в Англии γ' -фаза была обнаружена в подобном сплаве с помощью электронного микроскопа.

Открытие γ' -фазы легло в основу гетерофазной теории жаропрочности, позиции которой отстаивал С.Т. Кишкин вопреки господствующей в то время теории гомогенного упрочнения сплавов. **Введено понятие « γ' (Al, Ti, Nb, Ta)- и γ (Cr, Mo, W, Re)-образующие элементы».**

2. Впервые методом ФХФА установлена связь между содержанием алюминия в сплавах, количеством γ' -фазы и их жаропрочностью (Н.Ф. Лашко, Н.И. Блок, М.Н. Козлова, К.П. Сорокина). Это способствовало созданию серии жаропрочных сплавов, применяемых до сих пор: литейных – ЖС6К, ЖС6У, ЖС26, ЖС32, ЖС40 и др. [4], деформируемых – ЭИ437Б, ЭИ698, ЭП742, ЭП962, ЭП975 и многих других [7]. Количество γ' -фазы повысилось с 10%, например в сплаве ЭИ437Б, до 60–62% в сплавах ЖС32, ВЖМ4 и др., длительно работающих при температурах 1000–1100°C.

3. Предложены различные методы для изолирования избыточных фаз (карбидов, боридов, ТПУ фаз) и их дифференцированного анализа (Н.И. Блок, М.Н. Козлова, К.П. Сорокина, Г.И. Морозова). Установлена роль каждого легирующего элемента в образовании таких соединений. **Введено понятие «карбидообразующие элементы»** (Ti, Nb, Ta, Cr, Mo, W). Определены температурные интервалы существования этих фаз, что имеет большое значение при оптимизации легирования сплавов и режимов их термической обработки. Установлена стимулирующая роль напряжений в образовании карбида M_6C [8], присутствие которого в сплаве в пластинчатой форме нежелательно.

4. Впервые применен послойный метод фазового анализа для исследования процессов, протекающих в диффузионных зонах после химико-термической обработки жаропрочных сплавов или в результате их взаимодействия с окружающей средой в процессе эксплуатации (М.Н. Козлова, Н.М. Руднева). Так, исследование поверхностных слоев никелевых сплавов после термической обработки на воздухе позволило выявить и объяснить природу «белого слоя». Установлено распределение легирующих элементов, в частности хрома, по слоям в зависимости от температуры и продолжительности контакта сплава с агрессивной средой. Определены химический состав и кристаллическая структура соединений, образованных на поверхности лопаток ГТД после их эксплуатации. Полученные результаты связаны с проблемой жаростойкости сплавов и защитой их от горячей коррозии [3] и впервые опубликованы в 1961 г. в статье Н.И. Блок, С.Т. Кишкина, М.Н. Козловой и др. в журнале «Заводская лаборатория» (1961. №10. С. 1185–1189).

До сих пор представляют интерес результаты фазового анализа азотированных слоев никелевых сплавов. Снижение пластичности сплава объясняется наличием в верхних слоях азотированного сплава пластинчатых частиц нитрида хрома Cr_2N .

5. Метод ФХФА весьма эффективен при определении причины брака продукции, связанной с выделением хрупких фаз, снижающих пластичность и ударную вязкость сплавов. Например, установлено, что образование трещин в листовом сплаве ВЖ102 для камер сгорания объясняется повышенным выделением фазы Лавеса Fe_2Mo в результате нарушения режимов термической обработки. Установлены температурно-временная область существования этой фазы и ее допустимое количество.

6. Многолетние исследования химического состава γ' -фазы, выделенной из самых разных никелевых сплавов в литом, деформированном или термически обработанном состояниях, позволили установить закономерность формирования ее состава в условиях многокомпонентного легирования в соответствии с законами металлохимии [9]. Уникальность γ' -фазы, ее феномен заключается в способности растворять практически все переходные ds -элементы с сохранением высокой степени порядка и координации струк-

туры $L1_2$ соединения на основе Ni_3Al в соответствии с правилом Юм–Розери, концепцией Брюэра о правомерности усреднения плотности валентных электронов и правилом компенсационного изоморфизма.

На основании этого открытия сформулированы основные принципы легирования сплавов на основе Ni_3Al , что способствовало созданию серии интерметаллидных легких и жаростойких сплавов типа ВКНА, способных работать при температурах 1100–1200°C [10].

7. Путем статистической обработки результатов химического и фазового анализа множества никелевых сплавов Г.И. Морозовой получено уравнение баланса легирования ΔE никелевых сплавов [11, 12]: $\Delta E = \sum E_i C_i - (0,036 \sum A_i C_i + 6,28)$, где A_i , E_i и C_i – соответственно атомная масса, количество валентных электронов и атомная концентрация i -го компонента сплава (без учета элементов внедрения углерода или бора). Уравнение связывает прямолинейной зависимостью атомную массу сплава с концентрацией валентных электронов и характеризует предельную растворимость легирующих элементов в никеле по механизму замещения при совместном их присутствии в сплаве при температуре ниже 900°C. Химический состав марочных сплавов часто не сбалансирован, и их электронная концентрация отличается от идеального значения на величину ΔE [13].

Обсуждение и заключения

Отклонение показателя ΔE от нуля свидетельствует о вероятных фазовых превращениях в сплаве в процессе термической обработки и эксплуатации, выделении избыточных фаз, кристаллическая структура которых отличается от ГЦК структуры γ'/γ -матрицы. Расчет дисбаланса легирования позволяет установить допустимое значение ΔE для разрешенного уровня легирования сплава. В противном случае возникнет потеря фазовой стабильности сплава и, как следствие, снижение его служебных характеристик.

Уравнение баланса легирования позволяет заменить большую часть малопродуктивной экспериментальной работы по оптимизации состава жаропрочных сплавов. Как показала практика, проблема оптимизации состава сплава требует рассмотрения нескольких сбалансированных вариантов и выбора окончательного – наиболее экономичного и перспективного по физическим и термодинамическим показателям. Решение этой проблемы возможно с помощью компьютерного метода конструирования сплавов [14–16], способствующего созданию жаропрочных никелевых сплавов для монокристаллических лопаток газовых турбин с наименьшими затратами на эксперименты.

Метод ФХФА является единственно возможным на данный момент средством определения кристаллической структуры, химического состава и количества фаз, размер частиц которых и содержание в сплаве ниже порога чувствительности современного электронного оборудования. Метод ФХФА не исключает, но дополняет современные методы исследования монокристаллических образцов, так как истина лежит там, где разные методы дают сходящиеся результаты, что особенно важно при исследовании авиационных материалов [17].

Благодарности

Автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории №17: старшему научному сотруднику О.Б. Тимофеевой и ведущему инженеру Н.А. Калмыковой – за плодотворное сотрудничество в области исследования фазовых превращений в ЖНС, а также

главному научному сотруднику лаборатории №3 д.т.н. Н.В. Петрушину – за многолетний совместный труд в области создания и исследования фазовостабильных жаропрочных сплавов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кишкин С.Т., Лашко Н.Ф., Попова Н.М., Заславская Л.В., Рыбина М.Ф., Платонова А.Ф. Применение дифференциального карбидного анализа для изучения природы вторичной твердости стали / В сб. науч. тр. ВИАМ. М.: Оборонгиз, 1957. Вып. 6. С. 88–95.
2. Попова Н.М. Карбидный анализ стали. М.: Оборонгиз, 1956. 100 с.
3. Лашко Н.Ф., Заславская Л.В., Козлова М.Н., Морозова Г.И., Сорокина К.П., Яковлева Е.Ф. Физико-химический фазовый анализ сталей и сплавов. М.: Металлургия, 1978. 336 с.
4. Кишкин С.Т., Каблов Е.Н. Литейные жаропрочные сплавы для турбинных лопаток / В сб.: Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2002: юбилейный науч.-технич. сб. / под ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2002. С. 48–58.
5. Каблов Е.Н., Кишкин С.Т. Перспективы применения литейных жаропрочных сплавов для производства турбинных лопаток ГТД // Газотурбинные технологии. 2002. №1. С. 34–37.
6. Кишкин С.Т., Логунов А.В., Петрушин Н.В., Глезер Г.М., Кулешова Е.А., Морозова С.Г. Научные основы легирования жаропрочных никелевых сплавов / В сб.: Вопросы авиационной науки и техники: Сер. «Авиационные материалы». М.: ВИАМ, 1987. С. 6–18.
7. Ломберг Б.С., Овсепян С.В., Бакрадзе 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. Кишкин С.Т., Морозова Г.И., Беляев М.С., Гневшева А.И., Сорокина Л.П. Фазовые превращения в жаропрочном никелевом сплаве ЖС6У, испытанном на усталость // Физика металлов и металловедение. 1984. Т. 58. Вып. 6. С. 1171–1178.
9. Морозова Г.И. Феномен γ' -фазы // Доклады АН СССР. 1992. Т. 325. №6. С. 1193–1198.
10. Каблов Е.Н., Бунтушкин В.П., Морозова Г.И., Базылева О.А. Основные принципы легирования интерметаллида Ni_3Al при создании высокотемпературных сплавов // Материаловедение. 1998. №7. С. 13–17.
11. Кишкин С.Т., Морозова Г.И. Особенности метода физико-химического фазового анализа современных жаропрочных никелевых сплавов / В сб.: Вопросы авиационной науки и техники. Сер. «Авиационные материалы». М.: ВИАМ, 1987. С. 86–93.
12. Морозова Г.И. Закономерность формирования химического состава γ'/γ -матрицы многокомпонентных никелевых сплавов // Доклады АН СССР. 1991. Т. 320. №6. С. 1413–1416.
13. Морозова Г.И. Компенсация дисбаланса легирования жаропрочных никелевых сплавов // МитОМ. 2012. №12. С. 52–56.
14. Каблов Е.Н., Петрушин Н.И. Компьютерный метод конструирования литейных жаропрочных никелевых сплавов / В сб.: Литейные жаропрочные сплавы. Эффект Кишкина. М.: Наука, 2006. С. 56–78.
15. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Демонис И.М. Никелевые литейные жаропрочные сплавы нового поколения // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 36–52.
16. Белов Н.А. Экономнолегированные жаропрочные алюминиевые сплавы: принципы оптимизации фазового состава // Авиационные материалы и технологии. 2011. №2. С. 6–11.
17. Карачевцев Ф.Н., Загвоздкина Т.Н., Орлов Г.В. Разработка и исследование метрологических характеристик экспресс-методики анализа жаропрочных никелевых сплавов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №11. Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 14.10.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-11-9-9.