

УДК 669.018.44:669.245

Е.Б. Чабина<sup>1</sup>**ВЛИЯНИЕ МИКРОЛЕГИРОВАНИЯ ЛАНТАНОИДАМИ  
НА ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ  
ГРАНИЦ ЗЕРЕН И МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦ  $\gamma/\gamma'$   
ЖАРОПРОЧНОГО НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА ТИПА ВЖ175**

DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-2-9-9

*Исследовано влияние микролегирования лантаноидами (La, Pr, Nd, Gd, Dy, Ho, Lu) на состояние границ зерен и межфазных границ  $\gamma/\gamma'$  жаропрочного деформируемого сплава типа ВЖ175. Показано, что во всех исследованных композициях в литом состоянии появляется дополнительная фаза – интерметаллид на основе никеля и редкоземельных элементов (РЗЭ). Фазы, в состав которых входят микролегирующие элементы, сохраняются в термообработанном материале – как первичные, так и вторичные, расположенные по границам зерен и межфазным границам. Методом просвечивающей электронной микроскопии установлено, что наноразмерные интерметаллидные фазы декорируют границы крупной первичной  $\gamma'$ -фазы, внося дополнительный вклад в упрочнение материала.*

*Исследовано влияние температуры и напряжения на состояние границ зерен и межфазных границ сплава типа ВЖ175, в том числе составов, содержащих различные лантаноиды. После испытаний при температурах 650 и 750°C на базе >1000 ч по границам зерен и по межфазным границам  $\gamma/\gamma'$ -сплава типа ВЖ175 увеличивается количество вторичных карбидов и боридов. При дополнительном микролегировании Nd, Gd и Lu с увеличением базы испытаний с 1000 до 3000 ч структура и локальный химический и фазовый состав не изменяются, что свидетельствует о структурной и фазовой стабильности материала.*

*Статья подготовлена в рамках реализации комплексного направления 2.1. «Фундаментально-ориентированные исследования» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].*

**Ключевые слова:** микролегирование, лантаноиды, деформируемые жаропрочные никелевые сплавы, границы зерен, межфазные границы.

*Microalloying influence by lanthanoids (La, Pr, Nd, Gd, Dy, Ho, Lu) on condition of grain boundaries and interphase boundaries of  $\gamma/\gamma'$  heat resisting deformable alloy of the VZh175 type is researched. It is shown that in all studied compositions in cast condition an additional phase – intermetallic compound on the basis of nickel and REE is present. Phases the structure of which include microdoping elements, remain in the thermoprocessed material, both primary, and secondary, located on grain boundaries and interphase boundaries. It is established by TEM method that nanodimensional intermetallic phases decorate boundaries of large primary  $\gamma/\gamma'$ -phases, making additional contribution to material hardening.*

*Influence of temperature and tension on condition of grain boundaries and interphase boundaries of alloy of the VZh175 type, including the structures containing different lanthanoids is investigated. After tests at temperatures of 650 and 750°C on the basis of over 1000 hours on grain boundaries and on interphase boundaries of  $\gamma/\gamma'$  alloy of the VZh175 type the amount of secondary carbides and borides increases. At additional microalloying of Nd, Gd and Lu with increase in base of tests from 1000 to 3000 hours the structure and local chemical and phase composition do not change that testifies for structural and phase stability of material.*

*The work is executed within the implementation of the complex scientific direction 2.1. «Fundamental- oriented researches» («The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030») [1].*

<sup>1</sup>Федеральное 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

*Keywords: microalloying, lanthanoids, deformable heat resisting nickel alloys, grain boundary, interphase boundaries.*

### Введение

Структурно-фазовая стабильность материала является одним из основных критериев его эксплуатационной надежности, особенно в случае, когда изготовленные из него конструкции работают в условиях циклического неравномерного изменения температур и напряжений – как это происходит с дисками турбины и последних ступеней компрессора современных газотурбинных двигателей (ГТД). Основным материалом для изготовления дисков турбин служат деформируемые жаропрочные никелевые сплавы [2–4], которые относятся к дисперсионно-твердеющим. При охлаждении из  $\gamma$ -твердого раствора, имеющего гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку, выделяется когерентная  $\gamma'$ -фаза (интерметаллическое соединение на основе  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ), дополнительно упрочняющая матрицу. Упрочнение границ зерен достигается вследствие выделения на них карбидов типа MC на основе Nb, Ti и W, а также избирательным микролегированием. Содержание  $\gamma'$ -фазы в наиболее сложнoleгированных сплавах достигает до 55–65%. Гетерофазная структура сплавов является одним из основных факторов, обеспечивающих их жаропрочность [5–7].

Одной из причин нестабильности структурно-фазового состояния гетерофазного поликристаллического материала является наличие в нем границ зерен и фаз, обладающих избыточной поверхностной энергией, на которых скапливаются поверхностно-активные элементы. Поэтому как в равновесном, так и в неравновесном состоянии материала, в нем существуют зоны химической неоднородности, в которых локальная концентрация содержащихся в материале в малых (порядка тысячных долей массовых процентов) количествах элементов может достигать десятков процентов [8–10]. Естественное стремление системы перейти в более стабильное состояние может с течением времени привести к изменению структуры и, следовательно, свойств материала, что может привести к его разрушению [4]. Решение задачи повышения структурной стабильности такого материала связано в первую очередь с поиском способов дополнительного упрочнения и стабилизации границ зерен и фаз.

Микролегирование является одним из инструментов повышения качества жаропрочных сплавов на никелевой основе без существенного изменения химического и фазового равновесного состава и разрабатывается с позиций оптимизации концентрационной неоднородности реальной структуры [11–14]. Опыт исследования и применения микролегирования показывает, что, несмотря на то, что влияние микрокомпонентов может изменяться от добавки к добавке, от сплава к сплаву, в сложном механизме микролегирования имеются общие закономерности. В силу большой химической активности и специфических физических свойств редкоземельных элементов (РЗЭ), бора, углерода и других микродобавок они весьма эффективно воздействуют на термодинамические характеристики поверхностей раздела (происходит снижение межфазной энергии, приводящее к измельчению выделений фаз; замедление диффузии через границу; увеличение когезии и, как следствие, затруднение распространения трещины и зарождения пор) и повышают однородность структуры и структурную стабильность сплавов [5, 8, 13]. Большую роль микродобавки играют в нейтрализации вредных примесей: они вытесняют их с внутренних поверхностей раздела или связывают в стойкие химические соединения, большая часть которых удаляется из жидкого металла со шлаком при вы-

плавке, а оставшиеся имеют микронный размер и благоприятную морфологию, что положительно сказывается на свойствах материала [11, 14–16].

В настоящее время для микролегирования высокожаропрочных деформируемых никелевых сплавов применяются такие элементы, как Mg, Zr, В, а также РЗЭ – Sc, Y, La, Ce [3, 7, 13, 17, 18]. Ведутся исследовательские работы по расширению перечня РЗЭ, используемых для микролегирования сплавов на никелевой основе, однако подбор элементов ведется на основании эмпирических данных или в расчет принимается какое-либо одно свойство – например, давление пара над ванной расплава.

Из 14 лантаноидов, относящихся к группе ШЬ Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева, используются в основном лантан и церий. Авторами работ [7, 19–21] исследована возможность использования для микролегирования жаропрочных деформируемых никелевых сплавов празеодима и неодима, входящих в группу лантаноидов, дополнительно к лантану и церию. Установлено, что микролегирование деформируемого сплава типа ВЖ175 празеодимом и неодимом приводит к выделению дополнительной интерметаллидной фазы, содержащей РЗЭ, а ее количество, размеры и морфология зависят от сочетания введенных в сплав лантаноидов [20, 21]. Показано, что совместное микролегирование сплава типа ВЖ175 неодимом, лантаном и скандием обеспечивает его структурную и фазовую стабильность при длительных наработках и повышение кратковременной и длительной прочности [19].

Лантаноиды расположены в шестом периоде Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева. С увеличением атомного номера с 58 (церий) до 71 (лютеций) достраивается внутренняя  $f$  орбиталь, имеющая емкость 14 электронов (по 7 электронов с противоположными спинами). Все лантаноиды имеют по два электрона на внешней  $s$  орбитали. При этом атомный радиус с ростом атомного номера уменьшается, так как заполнение внутренней  $f$  орбитали делает атом более плотным. Учитывая, что лантаноиды обладают схожими физическими и химическими свойствами, но при этом имеют различную валентность, электронное строение и атомный радиус [22], можно предположить, что их влияние на структурно-фазовое состояние и свойства деформируемых никелевых сплавов будет различаться. В этой связи представляет интерес изучение возможности использования для микролегирования других элементов группы ШЬ Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева.

Цель данного исследования – изучение особенностей отдельного влияния лантаноидов (La, Pr, Nd, Gd, Dy, Ho, Lu) на формирование структуры деформируемого жаропрочного никелевого сплава типа ВЖ175.

### Материалы и методы

Для исследования влияния лантаноидов на структуру и фазовый состав деформируемых никелевых сплавов выбран сплав ВЖ175, являющийся в настоящее время самым высокопрочным из современных отечественных деформируемых жаропрочных никелевых сплавов и не имеющий по комплексу свойств мировых аналогов [7]. В термообработанном состоянии структура сплава ВЖ175 представляет собой зерна  $\gamma$ -твердого раствора размером 20–40 мкм (6–7 балл). В структуре наблюдается равномерное распределение крупных 2,0–5,0 мкм частиц  $\gamma'$ -фазы по границам зерен. Внутри зерна твердый раствор упрочнен мелкими частицами вторичной  $\gamma'$ -фазы (размер частиц 0,1–0,3 мкм). Размер частиц наноразмерной  $\gamma'$ -фазы, расположенных в прослойках  $\gamma$ -твердого раствора, составляет 10–70 нм. Границы зерен упрочнены частицами зернограницной  $\gamma'$ -фазы и вторичными карбидами и боридами на основе Mo (рис. 1).

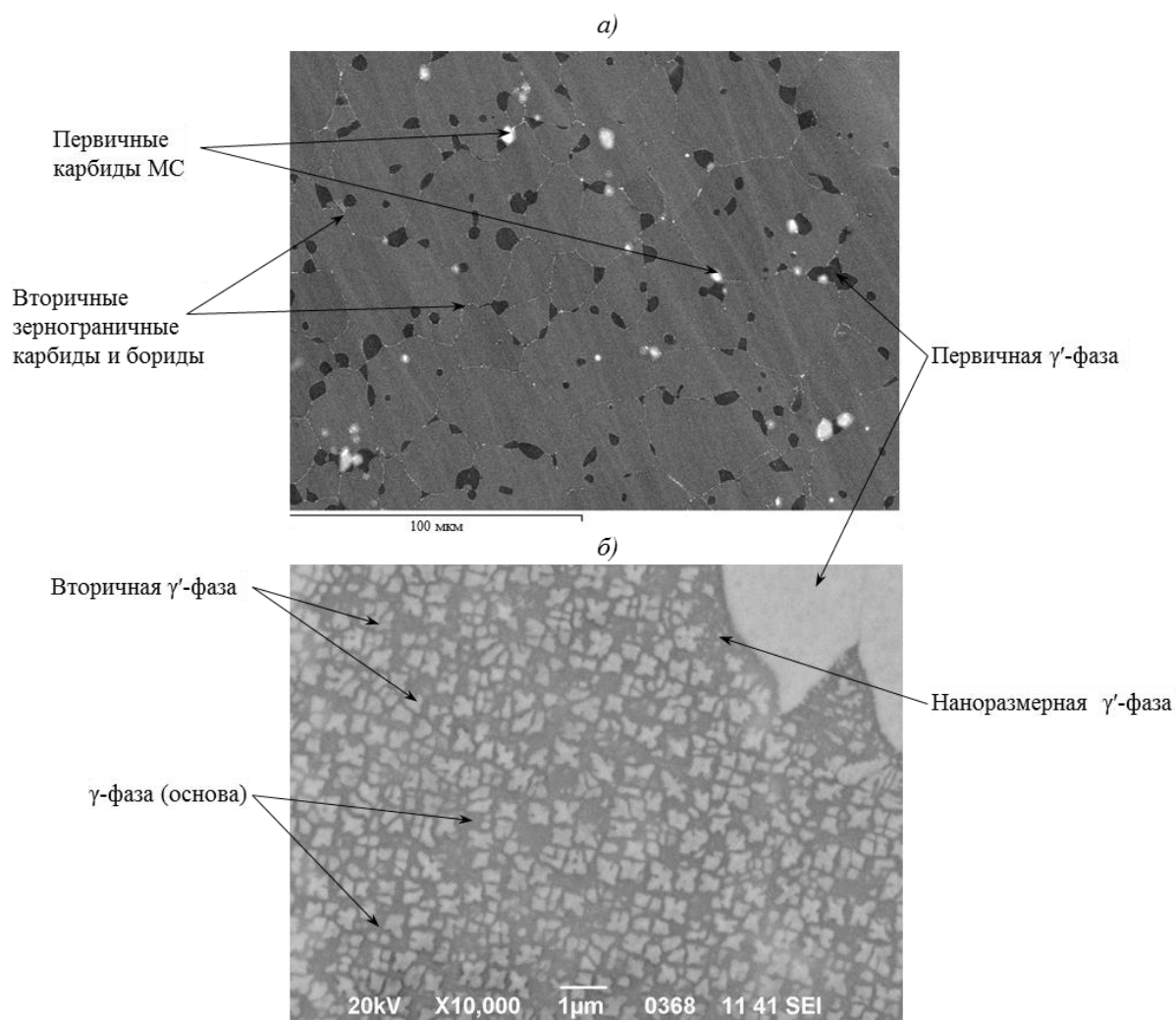


Рис. 1. Типичная структура (РЭМ) сплава ВЖ175 в термообработанном состоянии:  
 а – режим обратноотраженных электронов ( $\times 600$ ); б – режим вторичных электронов ( $\times 10000$ )

Традиционно для микролегирования сплава применяют лантан, скандий, церий и магний. В данной работе вместо скандия вводили лантаноиды, характеристики атомов которых приведены в табл. 1. Следует отметить, что данные характеристики относятся к свободным атомам. В реальном кристаллическом материале они могут меняться в результате взаимодействия с другими атомами кристаллической решетки [22].

Таблица 1

**Характеристики атомов лантаноидов**

Элемент	Атомный номер	Электронное строение внешних оболочек	Валентность	Атомный радиус, нм
Лантан (La)	57	$5d^1 6s^2$	+3	0,187
Празеодим (Pr)	59	$4f^3 6s^2$	+3, +4	0,182
Неодим (Nd)	60	$4f^4 6s^2$	+3	0,182
Гадолиний (Gd)	64	$4f^7 5d^1 6s^2$	+3	0,179
Диспрозий (Dy)	66	$4f^{10} 6s^2$	+3, +4	0,177
Гольмий (Ho)	67	$4f^{11} 6s^2$	+3	0,175
Лютеций (Lu)	71	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	+3	0,173

Наряду с лантаном, положительный опыт микролегирования которым никелевых жаропрочных сплавов хорошо известен, выбраны:

- лютеций (имеет полностью достроенную  $f$  орбиталь, строение  $d$  орбитали (1 электрон) такое же, как у лантана);
- гадолиний (строение  $d$  орбитали такое же, как у лантана и лютеция, а  $f$  орбиталь достроена наполовину (7 электронов с одинаковыми спинами));
- празеодим и неодим (нет электронов на  $d$  орбитали, а на  $f$  орбитали находится 3 и 4 электрона соответственно); положительное влияние неодима на свойства сплава типа ВЖ175 отмечено ранее в работе [19];
- диспрозий и гольмий (дополнительно к 7 электронам с одним спином на  $f$  орбитали находятся электроны с противоположным спином (3 и 4 соответственно), аналогично празеодиму и неодиму).

Выплавку базовых плавов деформируемого высокожаропрочного никелевого сплава типа ВЖ175 системы легирования Ni–Co–Cr–Al–Ti–W–Mo–Nb, в которые по расчету добавлен лантан в количестве 0,05% (по массе), проводили в вакуумной индукционной печи ИСВ-016. Полученные заготовки переплавлены с добавлением РЗЭ в вакуумной индукционной печи ВИАМ-1НК. Изготовлено 7 электродов, содержащих по расчету (дополнительно к лантану): Pr, Nd, Gd, Dy, Ho, Lu в количестве 0,05% (по массе) каждого элемента (одна из плавов содержала только лантан). Полученные электроды переплавлены в вакуумно-дуговой печи VAR L200 с компьютерным управлением в кристаллизаторе  $\varnothing 100$  мм.

Слитки продеформированы методом осадки на гидравлическом прессе за пять проходов. Между деформациями проводили гомогенизирующий отжиг для снятия остаточных напряжений и выравнивания состава материала по объему штамповки. Термообработку проводили по стандартному режиму для сплавов данного класса, а именно: закалка с температуры полного растворения упрочняющей  $\gamma'$ -фазы и двухступенчатое старение для обеспечения наиболее полного выделения вторичной  $\gamma'$ -фазы [3, 5].

Определение массовой доли элементов проводили рентгенофлуоресцентным методом анализа на спектрометре S4 Explorer с применением утвержденного типа стандартных образцов состава жаропрочного сплава системы легирования Ni–Co–Cr–Al–Ti–W–Mo–Nb. Исследование содержания РЗЭ проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на атомно-эмиссионном спектрометре Varian 730ES по МИ1.2.036–2011 и МИ1.2.038–2011. Определение азота и кислорода проводили на газоанализаторе LECO TCH600, серы и углерода – на газоанализаторе LECO CS600.

Определяли механические свойства: при растяжении при комнатной температуре (Z400, ГОСТ 1497–84), ударную вязкость (копер РН300-СНУ, ГОСТ 9454–78), длительную прочность при 650 и 750°C (ZST 2/3-ВИЭТ, ГОСТ 3248–81).

В процессе проведения работ реализован комплексный подход к анализу структурно-фазового состояния материала [23]. Исследования проводили на материале в литом состоянии, после полной термической обработки и после испытаний на длительную прочность при 650 и 750°C, что рассматривали в качестве имитации условий эксплуатации.

Исследования проводили с использованием следующих методов:

- растровой электронной микроскопии (РЭМ), дифракции обратноотраженных электронов (ДОЭ) и качественного микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) на растровом электронном микроскопе FEI Verios 460 XHR SEM и растровом электронном микроскопе JSM-6490LV с приставками для МРСА (INCA 450) и для ДОЭ (INCA HCL) для исследования на шлифах микроструктуры, определения разориентировки границ зерен и межфазных границ, качественного определения состава фаз и включений;
- количественного МРСА с локальностью 1  $\mu\text{м}^2$  на установке JCMA-733 на шлифах для определения локального фазового состава и коэффициентов ликвации легирующих

элементов; качественного МРСА с локальностью 20 нм на фольгах на просвечивающем электронном микроскопе JEM 200CX с системой энергодисперсионного микроанализа Inca Energy 250TEM для определения природы наноразмерных фаз; полуколичественного МРСА на фольгах на просвечивающем электронном микроскопе TECNAI F20 S-TWIN, оснащенный микрорентгеноспектральным анализатором X-Max80 (Oxford) с энергетическим разрешением 127 эВ и диаметром зонда в сканирующем режиме 2 нм, для определения распределения химических элементов в зоне границ зерен, межфазных  $\gamma/\gamma'$  и межфазных границ карбидов, боридов и интерметаллидов;

– просвечивающей электронной микроскопии для анализа дислокационной структуры и микроструктуры на фольгах на просвечивающих электронных микроскопах TECNAI F20 S-TWIN и JEM 200CX;

– электронной спектроскопии для определения качественного состава внутренних поверхностей раздела путем анализа методом Оже-электронной спектроскопии поверхностей разрушения образцов, полученных в высоком вакууме, с использованием комплексной установки для анализа поверхности ESCALAB-5 и электронного спектрометра со сферическим секторным анализатором KRATOS AXIS ULTRA DLD.

### Результаты и обсуждение

Во всех композициях в литом состоянии наблюдалась химическая и структурная неоднородность: оси дендритов обогащены вольфрамом, молибденом и хромом, а междендритные пространства – алюминием, титаном и ниобием. В междендритной области во всех исследованных образцах имеются следующие фазы:  $\gamma'$ -эвтектическая; первичные карбиды MC (на основе ниобия и титана, в их состав входят также РЗЭ); две избыточные фазы, содержащие легирующие элементы (фаза на основе хрома, кобальта, молибдена и ниобия и фаза, обогащенная ниобием); интерметаллидные фазы на основе хрома, кобальта, молибдена и никеля, которые наряду с легирующими элементами содержат микролегирующие. В литом состоянии во всех исследованных образцах наблюдается размерная неоднородность частиц  $\gamma'$ -фазы, связанная с ликвационной неоднородностью.

При технологических переделах (гомогенизирующий отжиг слитка, деформация, термическая обработка штамповки) во всех композициях происходит выравнивание химического состава по объему штамповок и растворение части избыточных фаз. В полностью термообработанном материале коэффициенты ликвации легирующих элементов снижаются до значений, близких к единице. Структура материала аналогична структуре сплава ВЖ175 и представляет собой зерна  $\gamma$ -твердого раствора, внутри которых наблюдаются мелкодисперсные выделения  $\gamma'$ -фазы двух размерных уровней; по границам зерен расположены крупные частицы  $\gamma'$ -фазы, вторичные карбиды и бориды на основе Mo. В сплаве содержатся карбиды MC на основе Nb и Ti, состав которых не изменяется. В материале присутствуют глобулярные фазы размером не более 10 мкм, содержащие РЗЭ и вредные примеси (серу, фосфор и др.). Интерметаллидные фазы, в состав которых входят микролегирующие элементы, сохраняются в материале – как первичные, так и вторичные, расположенные по границам зерен и межфазным границам. Типичная структура материала приведена на рис. 2, в качестве примеров выбраны составы с неодимом (рис. 2, а) и празеодимом (рис. 2, б).

Анализ спектров разориентировок границ зерен материала в термообработанном состоянии, полученных методом дифракции обратноотраженных электронов, показал, что большинство границ зерен имеют разориентировку 40–60 град (рис. 3 а, б), что является типичным для деформируемых сплавов на основе никеля. Анализ спектра специальных границ – границ зерен и межфазных границ с высокой плотностью совпадения узлов решетки, обладающих упорядоченной структурой с определенным периодом ( $\Sigma$  – обратная плотность узлов совпадения) и пониженной энергией, показал, что наряду с двойниковыми границами  $\Sigma 3$  (угол разориентировки 60 град, плоскость двойникования (111)) в структуре образцов присутствуют специальные границы  $\Sigma 5$ ,  $\Sigma 9$ ,  $\Sigma 11$  и

другие, хотя их доля значительно меньше, чем доля границ  $\Sigma 3$ . Специальными в основном являются межфазные границы  $\gamma/\gamma'$ . Сравнение показало, что во всех образцах набор специальных границ одинаков (рис. 3, е).

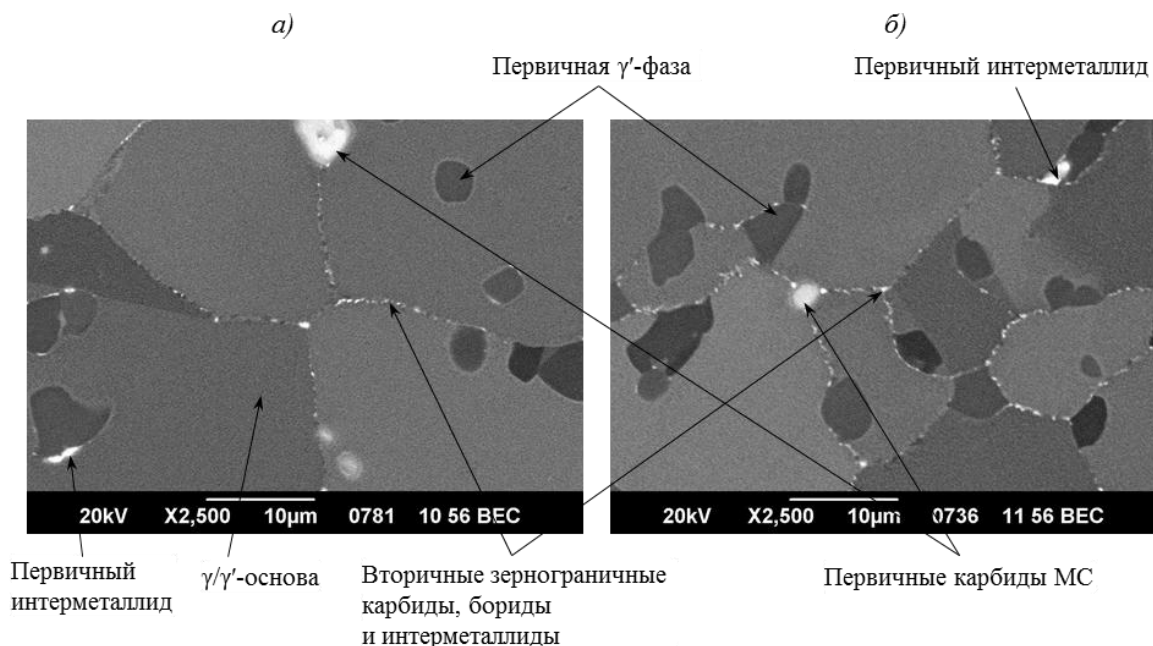


Рис. 2. Структура (РЭМ в режиме обратноотраженных электронов) сплава типа ВЖ175 с дополнительным микролегированием лантаноидами неодимом (а) и празеодимом (б) в термообработанном состоянии

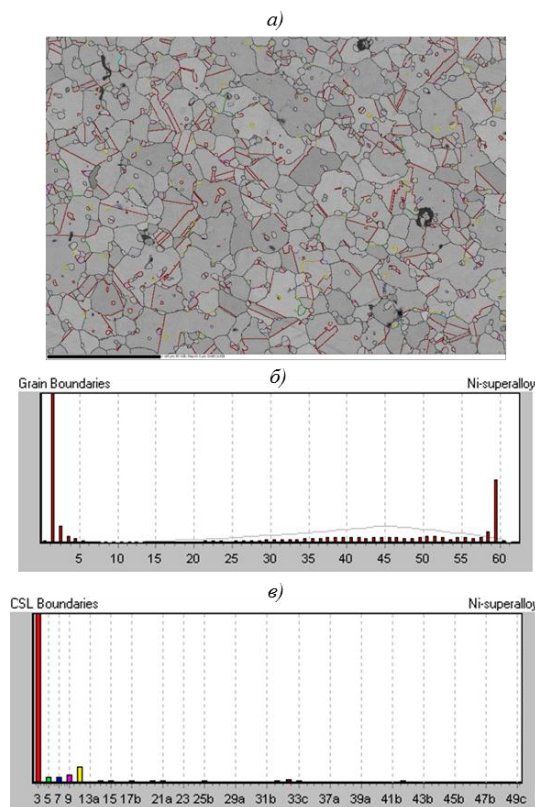


Рис. 3. Типичная структура (а), спектры углов разориентировки границ зерен (б) и специальных границ (е) сплава типа ВЖ175 с дополнительным микролегированием лантаноидами (на примере состава с диспрозием)

Механические свойства изученных композиций приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Механические свойства сплава типа ВЖ175 с микролегированием лантаноидами**

Микролегирование	$\sigma_b$	$\sigma_{0,2}$	$\delta$	$\psi$	КСУ, Дж/см <sup>2</sup>	Долговечность, ч	
	МПа		%			при 650°C, $\sigma=1070$ МПа	при 750°C, $\sigma=650$ МПа
La	1610	1140	18,0	20,0	38	268 <sup>00</sup>	44 <sup>40</sup>
La+Pr	1560	1130	15,0	17,0	37	338 <sup>45</sup>	108 <sup>00</sup>
La+Nd	1600	1150	18,5	20,0	40	304 <sup>30</sup>	135 <sup>15</sup>
La+Gd	1640	1140	15,5	14,4	33	166 <sup>05</sup>	125 <sup>00</sup>
La+Dy	1590	1170	14,0	13,5	32	127 <sup>30</sup>	133 <sup>00</sup>
La+Ho	1600	1190	14,5	15,0	31	240 <sup>00</sup>	111 <sup>35</sup>
La+Lu	1600	1140	19,5	21,5	43	367 <sup>00</sup>	135 <sup>30</sup>

Видно, что наибольшее значение прочности при комнатной температуре (1640 МПа) получено на образце с гадолинием. Пластичность (относительное удлинение и сужение) удовлетворительная у всех составов, но наиболее высокие значения при прочности на уровне 1600 МПа зафиксированы у композиций с лантаном, а также у композиций, дополнительно микролегированных неодимом и лютецием. Эти же три композиции имеют самые высокие значения ударной вязкости. При испытаниях на длительную прочность при 650°C (нагрузка 1070 МПа) дольше всех до разрушения простояли композиции с празеодимом, неодимом и лютецием (>300 ч); при 750°C (нагрузка 650 МПа) – композиции с неодимом, диспрозием и лютецием (>130 ч). По комплексу свойств при комнатной и повышенной температурах следует отметить составы, дополнительно к лантану микролегированные неодимом и лютецием. Состав с гадолинием, показавший самую высокую прочность при комнатной температуре по сравнению с остальными, имеет меньшие характеристики пластичности и длительной прочности, так же низкие пластические характеристики показал состав с гольмием. Состав, в который был введен только лантан, простоял при температуре 750°C и нагрузке 650 МПа менее 100 ч.

Исследования структуры и локального состава материала, выполненные методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа на шлифах и фольгах, показали, что интерметаллидные фазы, содержащие РЗЭ, имеют различную морфологию и размер: от глобулярных размером 3,0–7,0 мкм (первичные фазы, равномерно распределены в объеме материала) до включений размером 0,1–1,0 мкм (вторичные фазы, выделившиеся по границам зерен и межфазным границам  $\gamma/\gamma'$  совместно с карбидами и боридами) и пластин толщиной <10 нм на межфазных границах. Морфология вторичных фаз, выделившихся по границам зерен и первичной  $\gamma'$ -фазы для составов с различными РЗЭ, отличается. Так, в случае, когда добавлены лантан и лютеций, частицы вторичных карбидной, боридной и интерметаллидной фаз на границах зерен и межфазных границах имеют глобулярную форму и расположены равномерно (рис. 4, а). Такое строение границ благоприятно для деформируемых никелевых сплавов и обеспечивает высокие характеристики прочности и пластичности материала. При добавлении лантана и гольмия вторичные фазы образуют по границам зерен почти непрерывную сетку (рис. 4, б), что отрицательным образом сказывается на их когезивной прочности и снижает свойства материала (состав с гольмием имеет самое низкое значение ударной вязкости и пластичности при комнатной температуре – табл. 2).

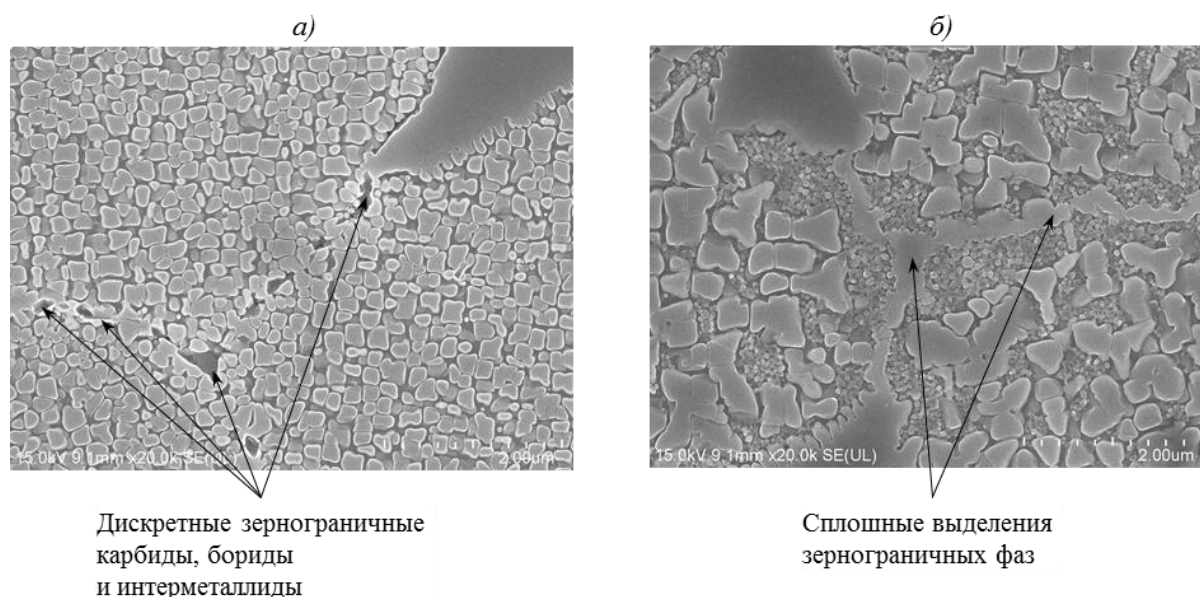


Рис. 4. Строение ( $\times 20000$ ) границ зерен сплава типа ВЖ175 при дополнительном микролегировании лантаном и лютецием (а) и лантаном и гольмием (б)

Как показано в работе [24], дополнительное микролегирование жаропрочного никелевого деформируемого сплава лантаноидами приводит к дополнительному выделению частиц наноразмерной  $\gamma'$ -фазы по межзеренным и межфазным границам. Для различных составов количество дополнительно выделившейся фазы различно. Минимальное количество наблюдается в составах с лантаном и лантаном и лютецием, атомы которых имеют аналогичное строение внешних электронных оболочек; максимальное – в составе с лантаном и гольмием. В образце, содержащем лантан и гольмий, наблюдается выделение наноразмерной  $\gamma'$ -фазы в прослойках  $\gamma$ -фазы по всему объему материала, чего не наблюдается в других составах.

Исследования тонкой структуры образцов составов, содержащих микролегирующие добавки лантаноидов, проведенные методом просвечивающей электронной микроскопии на фольгах, показали, что во всех исследованных образцах в термообработанном состоянии на границах зерен и на границах расположенных на них крупных включений  $\gamma'$ -фазы наблюдаются частицы интерметаллидных фаз, содержащие РЗЭ (рис. 5, а–в). Частицы состоят из фрагментов, представляющих собой пластины толщиной  $< 10$  нм (рис. 5, г). Частицы имеют благоприятную глобулярную форму и дополнительно упрочняют межфазную границу. Локальный (2 нм) МРСА на фольгах показал, что кроме интерметаллидных фаз на межфазных границах  $\gamma/\gamma'$  присутствуют наноразмерные глобулярные и пленочные соединения РЗЭ с примесями внедрения – серой и фосфором (рис. 6). Выявлен ряд особенностей тонкого строения материала, содержащего различные РЗЭ. В составе, содержащем лантан и гадолиний, наблюдаются частицы  $\gamma'$ -фазы, имеющие кристаллографическую огранку, повторяющуюся в пределах одного зерна. На продолжениях граней наблюдаются дефекты (микродвойники, рис. 5, б), образованные скольжением краевых дислокаций. Такие же дефекты встречаются в структуре образца, содержащего лантан и празеодим. Подобные частицы в объеме зерна активно участвуют в процессах формирования крупных двойников. Двойники наблюдаются в структуре всех исследованных образцов – как в  $\gamma$ -матрице, так и в крупных частицах  $\gamma'$ -фазы.

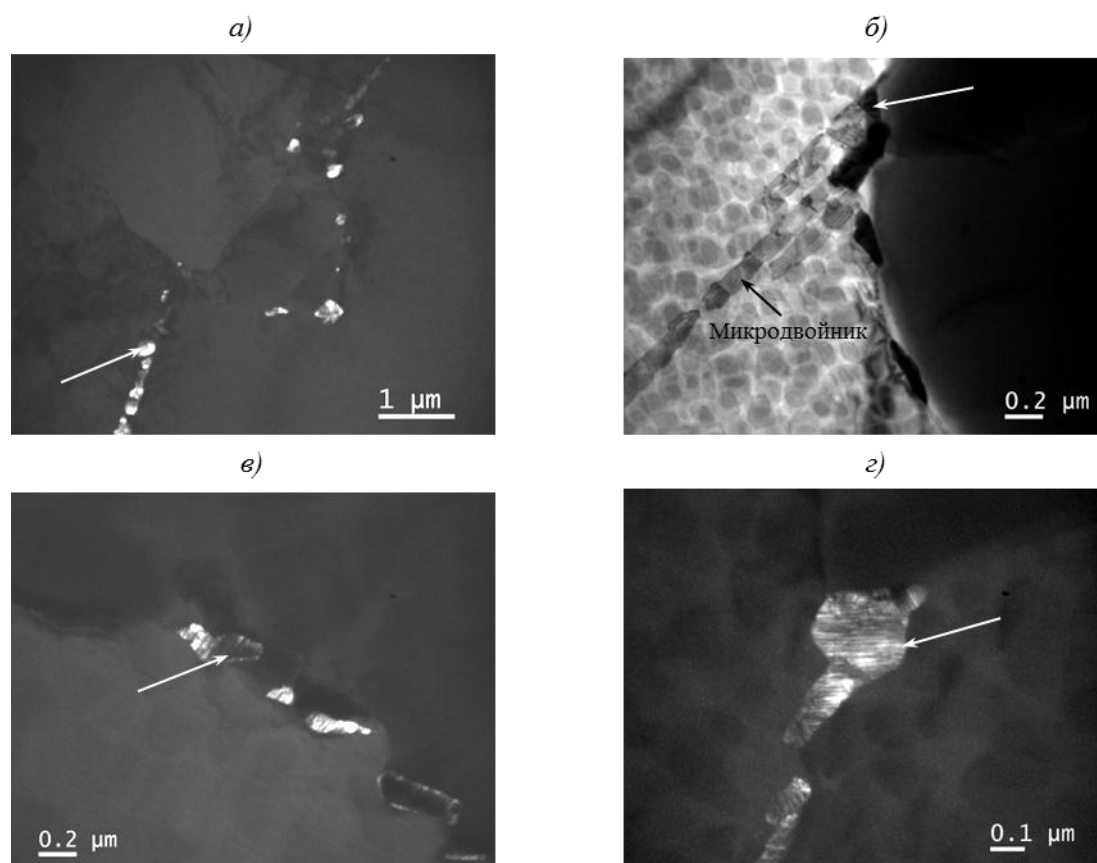


Рис. 5. Интерметаллидные фазы (*а, в, з* – темнопольный снимок) на границах зерен и межфазных границах  $\gamma/\gamma'$  (показаны стрелками) составов с лантаном при добавлении гадолиния (*а*), празеодима (*б*), гольмия (*в*) и диспрозия (*з*)

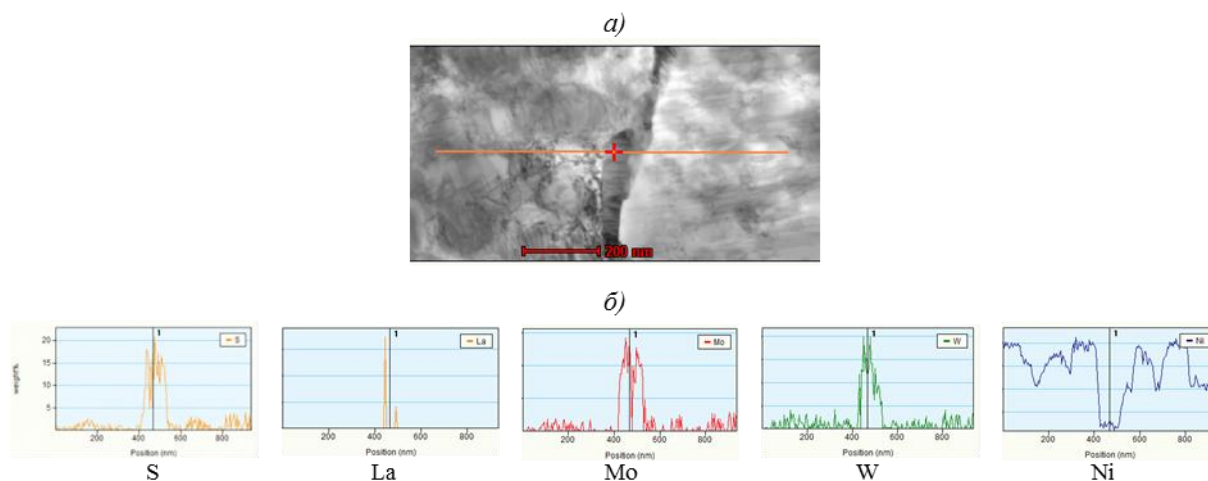


Рис. 6. Сложный наноразмерный сульфид лантана, содержащий вольфрам и молибден, на внутренней поверхности раздела в сплаве типа ВЖ175, микролегированном лантаном и диспрозием:

*а* – сульфид и линия сканирования при качественном МРСА; *б* – распределение элементов по линии сканирования

Качественный состав поверхностей разрушения образцов составов с различными лантаноидами в термообработанном состоянии исследовали методом Оже-электронной

спектроскопии (ОЭС). Разрушение проводили при изгибе в камере спектрометра. Во всех случаях изломы имели смешанный характер: разрушение по границам зерен или межфазным границам  $\gamma/\gamma'$  крупной  $\gamma'$ -фазы и вязкое разрушение по телу зерна. Качественные составы участков разрушения по телу зерна и по границам зерен или межфазным границам  $\gamma/\gamma'$  различаются. На границах обнаружены микролегирующие элементы, а также примеси замещения (сера, фосфор), которых нет в области разрушения по телу зерна. Примеси могут находиться как в сегрегированном состоянии, так и в связанном в соединения с РЗЭ. Эти результаты подтверждают данные о сегрегациях примесей серы и фосфора на межфазных границах  $\gamma/\gamma'$ , полученные микрорентгеноспектральным анализом на фольгах. Примеси внедрения (бор, углерод, азот) в свободном состоянии (сегрегации) не обнаружены. Все эти примеси обнаружены только в связанном состоянии, входящие в состав карбидов, оксидов, нитридов, боридов и интерметаллидов.

При испытаниях на длительную прочность при температурах 650 и 750°C фазовый состав деформируемого высокожаропрочного никелевого сплава типа ВЖ175, содержащего микролегирующие добавки лантаноидов ( $\gamma$ -твердый раствор, упрочненный мелкодисперсными частицами вторичной  $\gamma'$ -фазы и наноразмерной  $\gamma'$ -фазы; частицы первичной  $\gamma'$ -фазы; первичные карбиды MeC; интерметаллидные фазы на основе лантаноидов; вторичные карбиды, бориды и интерметаллиды по границам зерен и межфазным границам), не изменяется, выделений ТПУ фаз не обнаружено, что свидетельствует о фазовой стабильности материала.

Характер излома образцов, изготовленных из рабочих частей образцов после испытаний на длительную прочность и разрушенных при изгибе в вакууме в камере электронного спектрометра, практически не изменяется по сравнению с термообработанным состоянием, но увеличивается доля разрушения по границам зерен. При этом амплитуда пика фосфора на границах зерен после испытаний на длительную прочность при 750°C (воздействие на материал повышенной температуры и напряжения) несколько увеличивается по сравнению с амплитудой пика фосфора на границе зерна образца в термообработанном состоянии, что свидетельствует о дополнительной диффузии фосфора к границам зерен при испытаниях на длительную прочность. Аналогичный результат получен при исследовании межфазных границ на фольгах: при испытаниях на длительную прочность увеличивается содержание фосфора и серы на межфазных границах  $\gamma/\gamma'$  (рис. 7, 8).

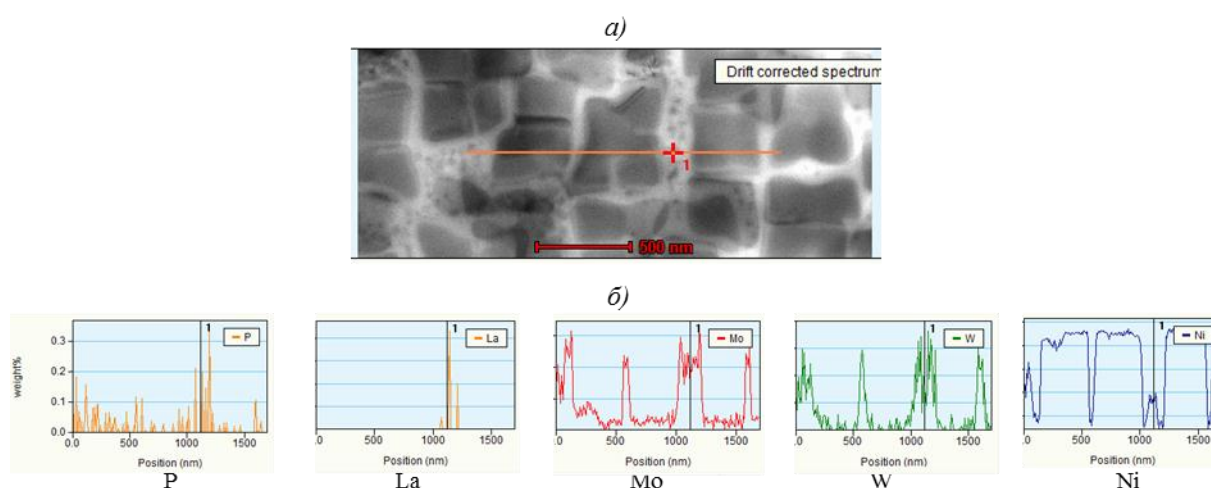


Рис. 7. Сегрегация фосфора на межфазной границе  $\gamma/\gamma'$  в образце, дополнительно микролегированном лантаном и гольмием:

*a* – линия сканирования при качественном МРСА; *б* – распределение элементов по линии сканирования

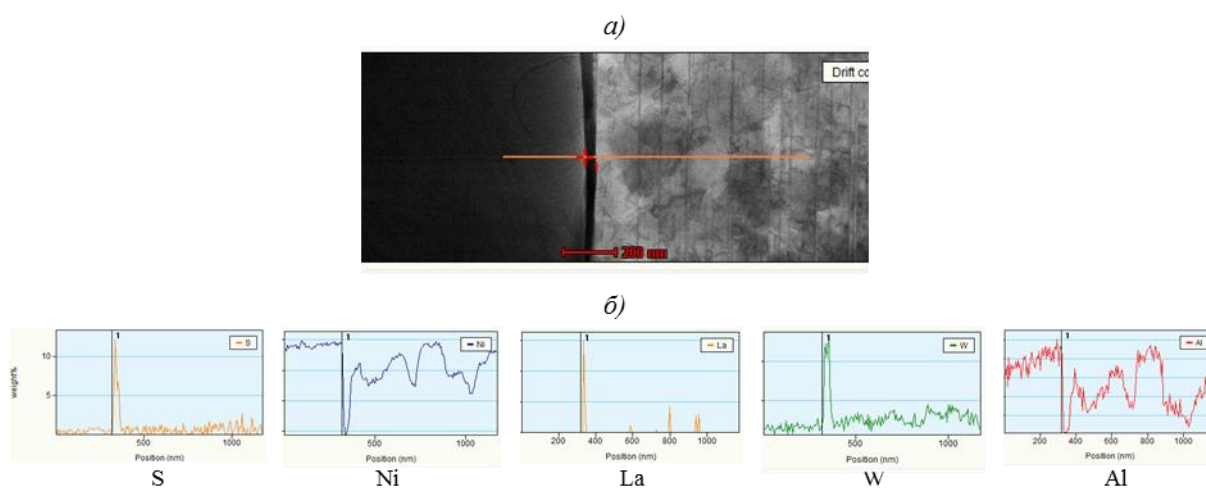


Рис. 8. Сегрегация серы на межфазной границе первичной  $\gamma'$ -фазы в образце, дополнительно микролегированном лантаном и неодимом, после испытаний на длительную прочность при  $750^\circ\text{C}$ :

*a* – линия сканирования при качественном МРСА; *б* – распределение элементов по линии сканирования

Исследование структуры образцов после испытаний на длительную прочность методом растровой электронной микроскопии и качественного МРСА показало, что при воздействии на материал повышенной температуры и напряжения происходит дополнительное выделение вторичных карбидных, боридных и интерметаллидных фаз на границах зерен и межфазных границах, при этом зона  $\gamma$ -твердого раствора вокруг границ обедняется легирующими элементами. Частицы вторичной  $\gamma'$ -фазы растворяются, остается только наноразмерная. Эти изменения можно объяснить наличием в зоне границ лантаноидов, которые, снижая энергию поверхностей раздела, приводят к измельчению структурных составляющих [22].

Процессы пластической деформации в сплаве реализуются преимущественно посредством скольжения в наиболее плотноупакованных плоскостях ГЦК кристаллической решетки  $\{111\}$ . На межфазных границах наблюдается частичное торможение процессов деформации. При этом часть полос скольжения пересекает межфазные границы  $\gamma/\gamma'$  – как первичной, так и вторичной. Процессы скольжения дислокаций сдвига через межфазные границы зависят от несоответствия периодов кристаллических решеток фазы и матрицы, которые зависят от химического состава [5]. С применением метода МРСА установлено, что отношение легирующих элементов Al и Ti различается в первичной и вторичной  $\gamma'$ -фазах. Первичная фаза более обогащена Ti и содержит меньше Al, чем вторичная  $\gamma'$ -фаза. Кроме того, вблизи границ первичной фазы наблюдается нелинейное распределение этих элементов с обратной зависимостью. Можно предположить, что в результате микросегрегации  $\gamma'$ -образующих элементов параметры кристаллической решетки немонотонно изменяются от объема к границам выделений первичной  $\gamma'$ -фазы. На структурном уровне данная особенность наблюдается в виде приграничной зоны внутри выделений первичной фазы с отсутствием характерных структурных элементов, в том числе и дефектов кристаллической решетки, наблюдаемых в объеме выделений (рис. 9, *a*).

На начальных стадиях пластической деформации границы зерен и двойников, имеющие большие углы разориентировки кристаллических решеток соседних фрагментов, максимально препятствуют протеканию процессов скольжения (рис. 9, *б*). В процессе развития пластической деформации в объеме зерен начинают работать механизмы деформационного упрочнения, когда образовавшиеся полосы сдвига препятствуют скольжению в поперечных направлениях (рис. 9, *в*).

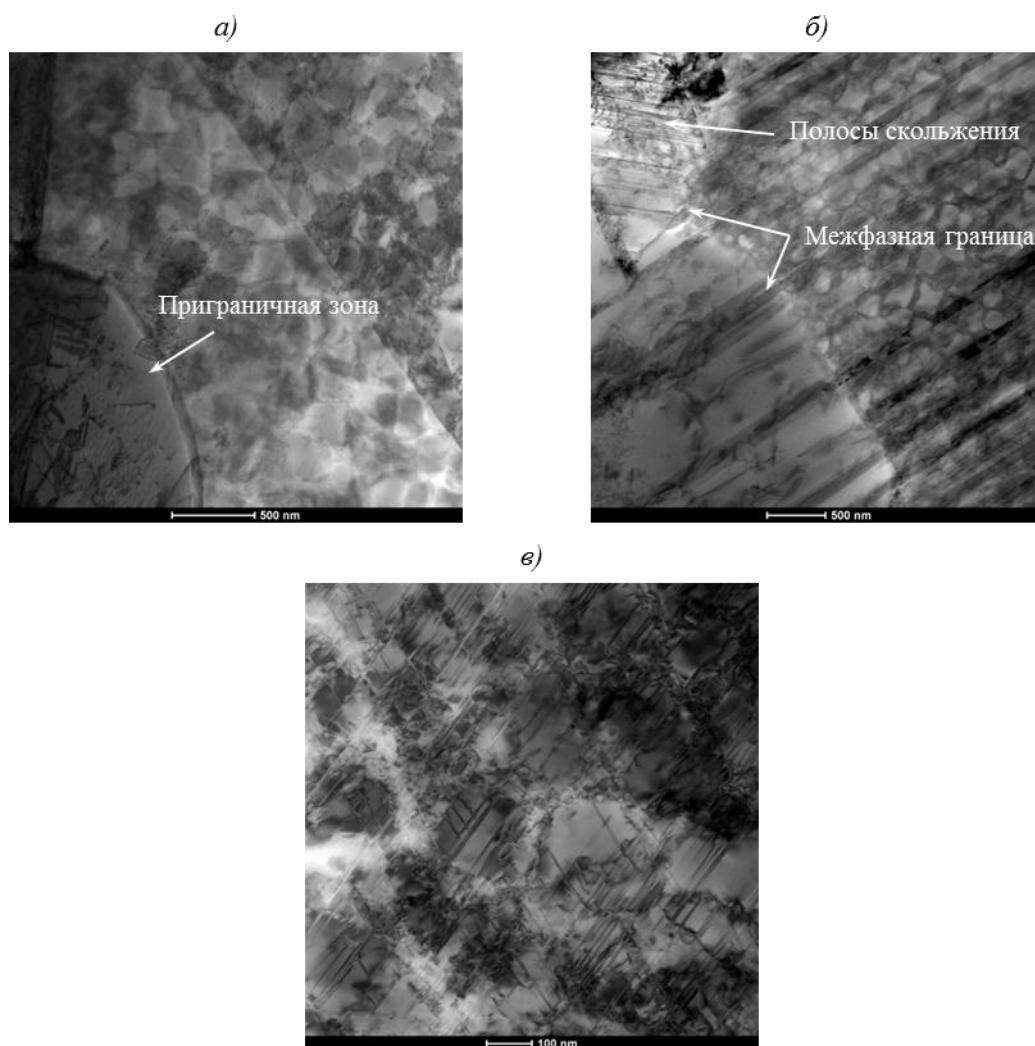


Рис. 9. Изменение структуры сплава типа ВЖ175, дополнительно микролегированного лантаноидами, при испытаниях на длительную прочность (при температуре 650°C):

*a* – граница первичной  $\gamma'$ -фазы в образце с лантаном и неодимом; *б* – частичное торможение полос скольжения на межфазных границах (первичная  $\gamma'$ -фаза) в образце с лантаном и гольмием; *в* – деформационное упрочнение в объеме зерен в образце с лантаном и гадолинием

В работе [19] показано, что при введении в сплав ВЖ175 неодима после отжига в течение 1000 ч при 750°C не происходит снижения пластичности и длительной прочности материала, а при испытаниях на длительную прочность на базе 3000 ч при 750°C, имитирующих наработку, структура сплава и фазовый состав не меняются. В данной работе для композиций с различными РЗЭ проведены аналогичные исследования и подтверждены результаты, полученные ранее для неодима. Высокие результаты получены для составов, которые содержали лантан и лютеций, а также лантан и гадолиний. Введение в сплав типа ВЖ175 гольмия увеличивает время до разрушения материала на базах испытаний 1000 ч и более, но меньше, чем при введении лантана или лютеция – на ~30%. При введении в материал празеодима или диспрозия существенных изменений не происходит.

### Выводы

1. Введение в деформируемый жаропрочный никелевый сплав системы легирования Ni–Co–Cr–Al–Ti–W–Mo–Nb микролегировующих добавок РЗЭ группы Шв Периода

дической системы химических элементов Д.И. Менделеева (лантана, празеодима, неодима, гадолиния, диспрозия, гольмия, лютеция) приводит к изменению его фазового состава. Дополнительно к имеющимся в материале фазам ( $\gamma$ -твердый раствор, упрочняющая  $\gamma'$ -фаза, карбиды и бориды) происходит выделение первичных (равномерно в материале) и вторичных (по границам зерен и межфазным границам) интерметаллидных фаз, содержащих лантаноиды, количество и состав которых зависят от того, какие именно РЗЭ введены в материал.

2. Микролегирование жаропрочного никелевого деформируемого сплава лантаноидами приводит к дополнительному выделению частиц наноразмерной  $\gamma'$ -фазы по границам зерен и межфазным границам. Количество наноразмерной  $\gamma'$ -фазы зависит от того, какой именно РЗЭ введен в материал, и минимально для лантана и лютеция, атомы которых имеют одинаковое строение внешних электронных орбиталей.

3. При дополнительном микролегировании деформируемых жаропрочных никелевых сплавов лантаноидами реализуется дополнительное упрочнение межфазных границ  $\gamma/\gamma'$  вследствие выделения на них интерметаллидных фаз на основе никеля и РЗЭ благоприятной морфологии.

4. При одновременном воздействии на материал температуры и напряжения происходит увеличение содержания примесей серы и фосфора на границах зерен и межфазных границах  $\gamma/\gamma'$ .

5. Установлена структурная и фазовая стабильность деформируемого жаропрочного никелевого сплава типа ВЖ175 на базах испытаний >1000 ч при дополнительном микролегировании Nd, Gd и Lu.

6. Данные о влиянии добавок лантаноидов на структуру жаропрочных никелевых сплавов могут быть использованы для разработки научных основ управления процессами формирования заданной структуры материалов (в первую очередь внутренних поверхностей раздела) при разработке новых и совершенствовании существующих.

### Благодарности

Автор выражает благодарность Е.В. Филоновой, Д.В. Зайцеву, А.Н. Раевских за помощь в проведении структурных исследований методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ. Офи м Конкурс ориентированных фундаментальных исследований по актуальным междисциплинарным темам 2013 года. Проект №13-08-12102.*

### ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Ломберг Б.С., Овсепян С.В., Бакрадзе М.М., Мазалов И.С. Высокотемпературные жаропрочные никелевые сплавы для деталей газотурбинных двигателей // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 52–57.
3. 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.
4. Бокштейн С.З., Кишкин С.Т., Шалин Р.Е. Структурная стабильность конструкционных материалов // *Авиационные материалы на рубеже XX–XXI веков*. М.: ВИАМ, 1994. С. 547–553.
5. *Суперсплавы* / под ред. Ч.Т. Симса, Н.С. Столоффа, У.К. Хагеля. М.: Металлургия, 1995. Т. II, кн. 1. 384 с.

6. Каблов Е.Н., Бронфин М.Б. Эффект С.Т. Кишкина, или почему структура жаропрочных никелевых сплавов должна быть гетерофазной // Литейные жаропрочные сплавы. Эффект С.Т. Кишкина: научно-техн. сб. М.: Наука, 2006. С. 7–14.
7. Чабина Е.Б., Филонова Е.В., Ломберг Б.С., Бакрадзе М.М. Структура современных деформируемых никелевых сплавов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №6. С. 22–27.
8. Физическое металловедение / Под ред. Р.У. Кана, П. Хаазена. М.: Металлургия, 1987. Т. 1. Атомное строение металлов и сплавов. 639 с.
9. McLean M., Strang A. Effects of trace elements on mechanical properties of superalloys // Metals Technology. 1984. Vol. 11. No. 10. P. 454–465.
10. Meetham G. W. Trace elements in superalloys – overview // Metals technology. 1984. Vol. 11. No. 10. P. 414–418.
11. Каблов Е.Н., Логунов А.В., Сидоров В.В. Микролегирование РЗМ – современная технология повышения свойств литейных жаропрочных никелевых сплавов // Перспективные материалы. 2001. №1. С. 23–34.
12. Каблов Е.Н. России нужны материалы нового поколения // Редкие земли. 2014. №3. С. 8–13.
13. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Ломберг Б.С., Сидоров В.В. Приоритетные направления развития технологий производства жаропрочных материалов для авиационного двигателестроения // Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2013. №3. С. 47–54.
14. Мин П.Г., Сидоров В.В. Опыт переработки литейных отходов сплава ЖС32-ВИ на научно-производственном комплексе ВИАМ по изготовлению литых прутковых (шихтовых) заготовок // Авиационные материалы и технологии. 2013. №4. С. 20–25.
15. Ломберг Б.С., Бакрадзе М.М., Чабина Е.Б., Филонова Е.В. Взаимосвязь структуры и свойств высокожаропрочных никелевых сплавов для дисков газотурбинных двигателей // Авиационные материалы и технологии. 2011. №2. С. 25–30.
16. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Ломберг Б.С. Комплексная инновационная технология изотермической штамповки на воздухе в режиме сверхпластичности дисков из супержаропрочных сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 129–141.
17. Артюшов В.Н., Кудрин А.А., Кирпичников М.С., Пономарева Л.Л. Влияние микролегирования на технологическую пластичность жаропрочного сплава ХН62МБКТЮ (ЭП-742) // Металлург. 2011. №8. С. 69–72.
18. Козлов Э.В., Никоненко Е.Л., Попова Н.А., Конева Н.А. Влияние легирования лантаном на фазовый состав суперсплава на основе Ni–Al–Cr // Вестник ТГУ. 2013. Т. 18. №4. С. 1527–1528.
19. Ломберг Б.С., Бакрадзе М.М., Чабина Е.Б., Филонова Е.В. Влияние микролегирующих элементов на структурно-фазовую стабильность и свойства жаропрочного деформируемого сплава (при длительных наработках) // Металлург. 2013. №9. С. 93–97.
20. Чабина Е.Б., Филонова Е.В., Ломберг Б.С., Зайцев Д.В. Особенности формирования структуры высокожаропрочного никелевого сплава при комплексном микролегировании лантаноидами // Металлы. 2014. №6. С. 62–69.
21. Chabina E.B., Filonova E.V., Lomberg B.S., Bakradze M.M. La, Pr, Nd microalloying influence on deformable heat resisting nickel alloy of the VZh175 type structure forming. // Letters of materials. 2015. Vol. 5 (4). P. 380–384.
22. Савицкий Е.М., Терехова В.Ф., Буров И.В., Маркова И.А., Наумкин О.П. Сплавы редкоземельных металлов // М.: Изд-во АН СССР, 1962. 267 с.
23. Чабина Е.Б., Алексеев А.А., Филонова Е.В., Лукина Е.А. Применение методов аналитической микроскопии и рентгеноструктурного анализа для исследования структурно-фазового состояния материалов // Сб. докл. Всерос. конф. по испытаниям и исследованиям свойств материалов «ТестМат–2013». 2013. С. 32–37.
24. Чабина Е.Б., Филонова Е.В., Ломберг Б.С., Бакрадзе М.М. Влияние лантаноидов на структуру жаропрочных никелевых сплавов // Вестник РФФИ. 2015. №1 (85). С. 38–44.