

ПРИРОДА АНОМАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ (ГРАНУЛ) В БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ PREP ПОРОШКАХ – III. МНОГОУРОВНЕВОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ БОРА И УГЛЕРОДА В РМ HIP КОМПАКТАХ ЖАРОПРОЧНЫХ СУПЕРСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Ni ПРИ ГОРЯЧЕЙ ДЕФОРМАЦИИ И ТЕРМООБРАБОТКЕ

© 2022 г. А. В. Шульга*

Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, 115409 Россия

*E-mail: avshulga@mephi.ru

Поступила в редакцию 12.07.2021 г.

После доработки 15.07.2021 г.

Принята к публикации 16.07.2021 г.

Наличие аномальных частиц (гранул) с существенно различающимися концентрациями микролегирующих элементов внедрения углерода и бора является важной характеристикой однородности состава быстрозакаленных порошков жаропрочных суперсплавов на основе никеля и коррозионно-стойких сталей, полученных PREP методом. Проведено детальное многоуровневое экспериментальное исследование поведения бора и углерода в РМ HIP компактах супер сплавов на основе Ni при горячей деформации и термообработке. Прямые ядерно-физические методы активационной автордиографии по углероду по реакции $^{12}\text{C}(d,n)^{13}\text{N}$ и трековой автордиографии по бору по реакции $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$, металлографии, SEM, EDX и OIM использовались для выявления особенностей эволюции микроструктуры аномальных гранул в РМ HIP компактах жаропрочных суперсплавов на основе никеля. Выявлено существенное влияние горячей деформации и термообработки на поведение бора и углерода в РМ HIP компактах жаропрочных суперсплавов на основе Ni. Обнаружены и обсуждены существенные различия в эволюции углерода и бора. Предложена схематическая ТТТ-диаграмма для выделения боридной фазы в сопоставлении с выделением карбидной и гамма-штрих фаз.

Ключевые слова: суперсплавы на основе Ni, быстрозакаленный порошок, PREP метод, РМ HIP технология, горячая деформация, термообработка, ТТТ-диаграмма, автордиография, углерод, бор, микроструктура

DOI: 10.56304/S2079562922010390

1. ВВЕДЕНИЕ

Получение быстрозакаленных порошков суперсплавов на основе Ni, коррозионно-стойких сталей и других сплавов сложного состава для РМ HIP и АМ-технологий осуществляется обычно методом центробежного распыления слитка-электрода, оплаваемого плазмой (PREP-метод, Plasma Rotating Electrode Process), в частности, в отечественной РМ HIP-технологии, названной при ее создании – металлургией гранул [1–5].

Важным фактором улучшения структуры и механических свойств жаропрочных суперсплавов на основе Ni и коррозионно-стойких сталей, полученных с помощью РМ HIP- и АМ-технологий, является высокая скорость охлаждения расплава при PREP-атомизации расплава, позволяющая избежать ограничений, связанных с грубой неоднородностью макроструктуры массивного слитка

и ее наследованием в деформированном и термообработанном металле при традиционной технологии [6–9].

Однородность состава быстрозакаленного порошка, полученного PREP методом, является важнейшим фактором, определяющим качество РМ HIP компактов и изделий из суперсплавов на основе Ni, коррозионно-стойких сталей и других сплавов сложного состава [1, 6, 7].

Наличие аномальных частиц (гранул) со значительно различающимися концентрациями легирующих элементов, в основном углерода и бора, характеризует неоднородность частиц PREP порошка суперсплавов на основе Ni и коррозионно-стойких сталей [3, 6].

Аномальные частицы (гранулы) порошка в РМ HIP компактах и изделиях из суперсплавов на основе Ni и коррозионно-стойких сталей являются основным фактором нежелательной неоднородности

родности РМ HIP компактов суперсплавов на основе Ni и коррозионно-стойких сталей [1–3].

Многоуровневое исследование влияния термообработки и горячей деформации РМ HIP компактов суперсплавов на основе Ni на эволюцию структуры и поведение углерода и бора важно для лучшего понимания основ материаловедения жаропрочных сплавов, а также для оптимизации PREP и РМ HIP технологий суперсплавов на основе никеля.

Микролегирующие элементы внедрения углерод и бор образуют твердые растворы внедрения, характеризующиеся существенно более низкими значениями предельной растворимости по сравнению с легирующими элементами замещения, что определяет существенные методические проблемы при изучении их поведения. Следует также отметить, что существенный эффект карбидного упрочнения сталей, а также суперсплавов на основе Ni, при содержании углерода на уровне долей процента, определяется небольшим количеством карбидной фазы, высокая дисперсность частиц которой при равномерном распределении определяют существенный эффект дисперсионного твердения [1, 3, 10–12]. Вследствие этого применяется экспериментальный метод электрохимического изолирования – выделения карбидной (или боридной) фазы в осадок при электрохимическом растворении матрицы. Таким методом установлено образование боридных фаз в суперсплавах на основе Ni типа M_3B_2 и M_5B_3 , определен их элементный состав и кристаллическая структура [1, 13]. Основным недостатком метода электрохимического изолирования является отсутствие информации о локализации частиц в структуре исследуемого сплава. Метод АРТ (Atom Probe Tomography) в настоящее время активно применяется для решения задач по идентификации частиц боридных фаз и сегрегаций бора на атомарном уровне [11, 13].

В тоже время неоднородность распределения микролегирующих элементов бора и углерода, в значительной степени связанная с низкими значениями коэффициента распределения, существенно затрудняет получение объективной интегральной информации по образованию сегрегаций, выделений боридных и карбидных фаз локальными методами ТЕМ и АРТ. Характерно, что результаты по составу боридных фаз типа M_3B_2 и M_5B_3 , упомянутые выше подтверждаются современными теоретическими и экспериментальными работами [13].

Прямой ядерно-физический метод трековой авторадииграфии по бору позволяет оценивать

содержание бора в твердом растворе, наличие сегрегации атомов бора по сравнению плотности распределения отдельных треков, а образование частиц боридной фазы по слиянию треков. Это связано с возможностью идентичного облучения исследуемых образцов в тепловой колонне исследовательского ядерного реактора, при одинаковом флюенсе тепловых нейтронов и позволяет проводить весьма чувствительное сравнение содержания бора в твердом растворе, в виде сегрегаций и выделений боридных частиц на макроуровне и далее перейти к анализу областей ROI.

Таким образом, метод трековой авторадииграфии по бору является методом, позволяющим осуществить интегральное многоуровневое исследование поведения бора при термообработке и горячей деформации.

Жаропрочные суперсплавы на основе Ni являются примером наиболее сложнолегированных сплавов и представляют собой передовое достижение современного физического материаловедения [1]. Сложность состава жаропрочных суперсплавов на основе Ni обусловлена решением задачи по реализации в этих суперсплавах сочетания комплекса механизмов упрочнения: твердо-растворного механизма упрочнения тугоплавкими металлами (W, Mo, Nb, Ta, Re), дисперсионного упрочнения интерметаллидной γ -фазой и упрочнения дисперсными выделениями карбидных и боридных фаз.

Для оптимального выбора режимов термообработки, обеспечивающих научно-обоснованный выбор температурно-временных условий получения пересыщенного твердого раствора и его последующего старения с распадом пересыщенного твердого раствора в теории и практике термической обработки применяются ТТТ диаграммы [1, 2]. Диаграмма Time–Temperature–Transformation (TTT) для нормального фазового превращения – распада пересыщенного твердого раствора характеризует кинетику протекания превращения – распада твердого раствора и выделения избыточной, упрочняющей фазы. Таким образом, в соответствии с равновесной диаграммой состояния сплава, температура сольвус для упрочняющей фазы определяет минимальную температуру нагрева при закалке, а касательная к носу ТТТ диаграммы – минимальную скорость охлаждения при закалки, обеспечивающую подавление распада твердого раствора. ДТА анализ, применяемый для построения равновесных фазовых диаграмм дает сведения по равновесным температурам сольвус основных упрочняющих фаз на ТТТ диаграмме.

Экспериментальное построение ТТТ диаграмм для дисперсионно твердеющих сплавов основывается на проведении изотермических режимов термообработки, при которых наличие пересыщенного твердого раствора и его распад с эффектом дисперсионного твердения контролируется измерением твердости или параметра решетки твердого раствора, а также появлением зон — сегрегаций, кластеров и в дальнейшем выделений избыточной фазы.

Для суперсплавов на основе Ni существуют ТТТ диаграммы для выделения γ' фазы и карбидных фаз [14]. В связи с этим для построения схематической ТТТ-диаграммы распада пересыщенного твердого раствора бора, образования сегрегаций и выделения боридной фазы в РМ НРП компактах суперсплавов на основе Ni использовались ДТА-кривые в сочетании с результатами трековой авторадииографии с целью выявления наличия твердого раствора, сегрегаций и выделений избыточной боридной фазы, после заданных режимов термообработки.

Целью данной работы является многоуровневое исследование эволюции структуры, поведения углерода и бора в РМ НРП компактах суперсплавов на основе Ni, полученных с использованием быстрозакаленных PREP порошков, при термообработке и горячей деформации.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Состав исследованных суперсплавов на основе никеля приведен в табл. 1.

Быстрозакаленные сферические порошки исследуемых суперсплавов на основе никеля получены методом центробежного распыления вращающегося электрода, оплаваемого плазмой (PREP). Консолидация порошка производилась методом горячего изостатического прессования (HIP) со следующими параметрами: 1200°C, 150 МПа; 4 ч. Анализ влияния термической обработки (НТ) и горячей деформации (НФ) проводился с использованием результатов исследования следующих режимов НТ и НФ. НТ1: 1200°C, 4 ч, FC (охлаждение в печи, 0.5°C/мин); НТ2: 1200°C, 4 ч, АС (воз-

душное охлаждение 6°C/мин); НТ3: 1170°C, 4 ч, FC; НТ4, НТ5: 1190°C, 8 ч, АС с последующим высокотемпературным старением при 780 и 850°C, 16 ч, АС соответственно; НФ1, НФ2: испытание на сжатие при 1050°C и 1200°C, соответственно, скорость деформации 10^{-3} c^{-1} , АС.

Активационная авторадииография по углероду, используемая в работе, основана на ядерной реакции $^{12}\text{C}(d,n)^{13}\text{N}$ атомов углерода с дейтронами с энергией 2 МэВ. Для оценки времени экспозиции использовался высокочувствительный β -радиометр, позволяющий измерять интенсивность β -излучения, что прямо соответствует концентрации углерода. Этот прямой ядерный метод позволяет с высокой чувствительностью обнаруживать крупномасштабное распределение углерода в макроструктуре образца, а также микронеоднородность в виде аномальных гранул, обогащение углеродом наследственных границ гранул (prior particle boundary PPB) и выделение частиц карбидных фаз. Следует отметить, что уровень наведенной β -активности, измеряемый высокочувствительным β -радиометром существенно зависит от степени распада твердого раствора по углероду и дисперсности выделений карбидных фаз и, следовательно, в дополнение к возможности структурной локализации сегрегаций и выделений карбидных фаз, позволяет оценивать интегральную дисперсность карбидных частиц и ее изменение в процессе старения.

Трековая авторадииография по бору, применяемая для исследования распределения бора, основана на использовании ядерной реакции $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ на тепловых нейтронах и позволяет обнаруживать очень низкие уровни бора (до 1 ppm). В связи с этой уникальной особенностью применение трековой авторадииографии по бору позволяет детектировать предельно низкие концентрации бора в твердом растворе в объеме зерен, с высокой чувствительностью определять ее изменение при распаде пересыщенного твердого раствора, а также детектировать образование сегрегаций бора на границах зерен (GB) и выделение частиц боридной фазы в процессе термической обработки и при горячей деформации.

Таблица 1. Химический состав исследованных суперсплавов на основе Ni (мас. %)

Material	Ni	Al	Ti	Cr	Co	W	Mo	Nb	Hf	V	C	B
EP962	Bal.	4.1	2.5	12.7	9.9	3.4	4.5	3.8	0.4	0.3	0.07	0.012
EP741	Bal.	5.1	1.8	8.6	15.6	5.7	3.9	2.7	0.29	—	0.06	0.012

Концентрация бора, определяемая методом трековой авторадiorафии по плотности треков формируемых в тонкой пленке детектора, облучаемой в контакте с поверхностью образца потоком тепловых нейтронов по реакции $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ может быть выражена следующей зависимостью [15]:

$$\rho_B = \rho_\alpha + \rho_{\text{Li}} = NC_B \psi \sigma_B \eta_B (R_\alpha \varepsilon_\alpha + R_{\text{Li}} \varepsilon_{\text{Li}})$$

N — число атомов в единице объема, C_B — концентрация бора в атомных долях; ψ — флюенс тепловых нейтронов; σ_B — сечение поглощения тепловых нейтронов по ядерной реакции $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$; η_B — доля ^{10}B изотопа в природной смеси изотопов бора; R_α пробег α частиц (1.48 МэВ), R_{Li} — пробег ^7Li ядер (0.83 МэВ) в образце; ε_α и ε_{Li} — коэффициенты чувствительности детектора к действию α частиц и ^7Li ядер соответственно.

Следует отметить, что приведенное выше выражение отражает прямо пропорциональную связь между концентрацией бора и плотностью треков для различных участков образца, и позволяет по соотношению плотности треков определять изменение концентрации бора в различных структурных элементах образца. Проведение облучения в капсуле с набором исследуемых образцов позволяет проводить одновременное их облучение при одинаковом флюенсе тепловых нейтронов, что позволяет с высокой чувствительностью определять изменение плотности треков для исследуемого набора образцов.

Методы металлографии, SEM, EDX и OIM использовались также для выявления особенностей эволюции микроструктуры аномальных гранул в РМ НР компактах жаропрочных суперсплавов на основе никеля.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты металлографии, активационной авторадiorафии по углероду и трековой авторадiorафии по бору суперсплавов на основе Ni показывают присутствие аномальных частиц (гранул) с высокой концентрацией углерода в компактах, полученных консолидацией быстрозакаленного PREP порошков.

На рис. 1 приведены макроструктура и авторадiorафии распределения углерода и бора в области образца с аномальными гранулами РМ НР компакта суперсплава на основе Ni EP962, полученного с использованием быстрозакаленного PREP порошка.

Результаты по распределению бора подтверждают особенности влияния деформации на структурно-фазовое состояние РМ НР компактов суперсплавов на основе никеля [16, 17].

На рис. 2, 3 представлена микроструктура — SEM, IPF-карты и авторадiorафмы распределения углерода и бора в области аномальной гранулы, обозначенной синей стрелкой на рис. 1.

Следует отметить, что по результатам OIM исследования РМ НР компакта в области аномальной гранулы установлено наличие двойниковых границ типа (111)<111>, тогда как двойниковые границы типа (110)<110> отсутствуют (рис. 2, 3).

Важно отметить высокую дисперсность выделений карбидной и боридной фаз в объеме аномальных гранул исследованных РМ НР компактов жаропрочных суперсплавов на основе Ni (см. рис. 2–5).

На рис. 6 приведена микроструктура, активационная авторадiorафма по углероду и трековая авторадiorафма по бору слитка-электрода диаметром 80 мм суперсплава на основе никеля EP962, использованного для получения быстрозакаленного PREP порошка. Результаты металлографии и авторадiorафии одного и того же участка свидетельствуют о формировании грубой дендритной структуры, для которой параметр DAS ~50–100 мкм, а протяженность первичных осей составляет несколько миллиметров.

Прямые ядерно-физические методы активационной авторадiorафии по углероду и трековой авторадiorафии по бору выявляют существенное обогащение этими микролегирующими элементами внедрения межосных участков дендритной структуры в соответствии с низкими значениями коэффициентов распределения этих элементов между твердой и жидкой фазами при кристаллизации.

Выявлено и достоверно идентифицировано выделения карбидной и боридной фаз в межосных участках дендритной структуры. Следует отметить, что трековая авторадiorафия позволяет детектировать наличие атомов бора в твердом растворе в объеме дендритных осей, образование сегрегаций бора и выделений боридной фазы в межосных участках дендритной структуры.

Учитывая, что плотность распределения отдельных треков на авторадiorафме пропорциональна концентрации атомов бора можно количественно сопоставлять локальную концентрацию атомов бора в различных структурных элементах.

На рис. 6в ρ_a и ρ_i обозначают плотность треков от атомов бора в твердом растворе в выделенных кольцами областях в объеме оси дендрита и в межосном участке, значения их определены соответственно равными $\rho_{a-s-s} = 1.3 \cdot 10^4 \text{ мм}^{-2}$ и $\rho_{i-s-s} = 2.3 \cdot 10^4 \text{ мм}^{-2}$. Сегрегационное отношение получаем на уровне ~2 и, следовательно коэффициент

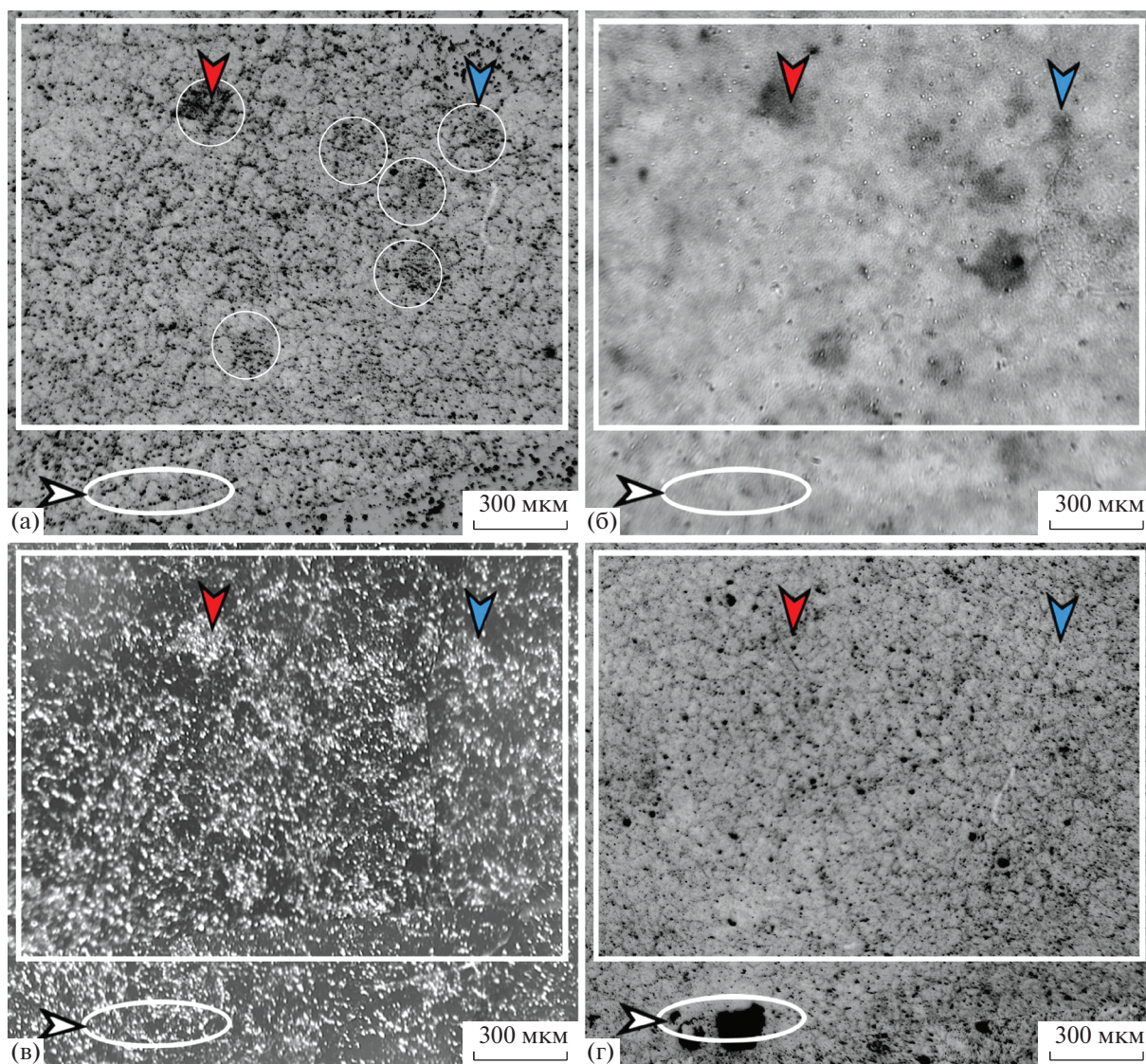


Рис. 1. Макроструктура (а, в) и активационная авторadiограмма по углероду (б), трековая авторadiограмма по бору (г) PM HIP компакта суперсплава на основе никеля EP962, полученного с использованием быстрозакаленного PREP порошка. Белый прямоугольник указывает детально исследованную область; белые кольца показывают аномальные частицы (гранулы); (а, в) LM, светлое и темное поле, соответственно.

распределения ~ 0.5 . Следует отметить, что учет наличия крупных выделений боридной фазы M_3B_2 приводит к существенному снижению этого параметра в соответствии с данными по коэффициенту распределения бора в никеле [1].

Результаты EDX анализа для двух крупных выделений боридной фазы в слитке-электроде, использованного для получения быстрозакаленного PREP порошка жаропрочного суперсплава EP962 (рис. 7 – TSR области) приведены в табл. 2

По результатам EDX анализа выделений боридной и карбидной фаз в слитке-электроде жаропрочного никелевого сплава EP962 установлен следующий элементный состав обна-

руженных боридов и карбидов $(Mo_{0.30}Cr_{0.27}Nb_{0.12}Ni_{0.11}W_{0.07}Co_{0.05}Si_{0.03}Ti_{0.02}V_{0.02})_3(B_{0.64}C_{0.09})_2$ и $(Nb_{0.61}Ti_{0.22}Ni_{0.10}Cr_{0.02}W_{0.01}Hf_{0.01})(C, B)$ соответственно.

Локализация выделений боридной и карбидной фаз в короне неравновесной эвтектики в областях TSR определяется коэффициентами распределения легирующих элементов между твердой и жидкой фазами ($k_0 = C_{axis}/C_{interaxis}$, табл. 3), а также между γ' и γ фазами ($k_d = C_{\gamma'}/C_{\gamma}$, табл. 4), поскольку неравновесная γ'/γ эвтектика содержит существенно большее количество γ' фазы. Следует отметить, что по результатам EDX анализа определено наличие углерода в бориде и соотно-

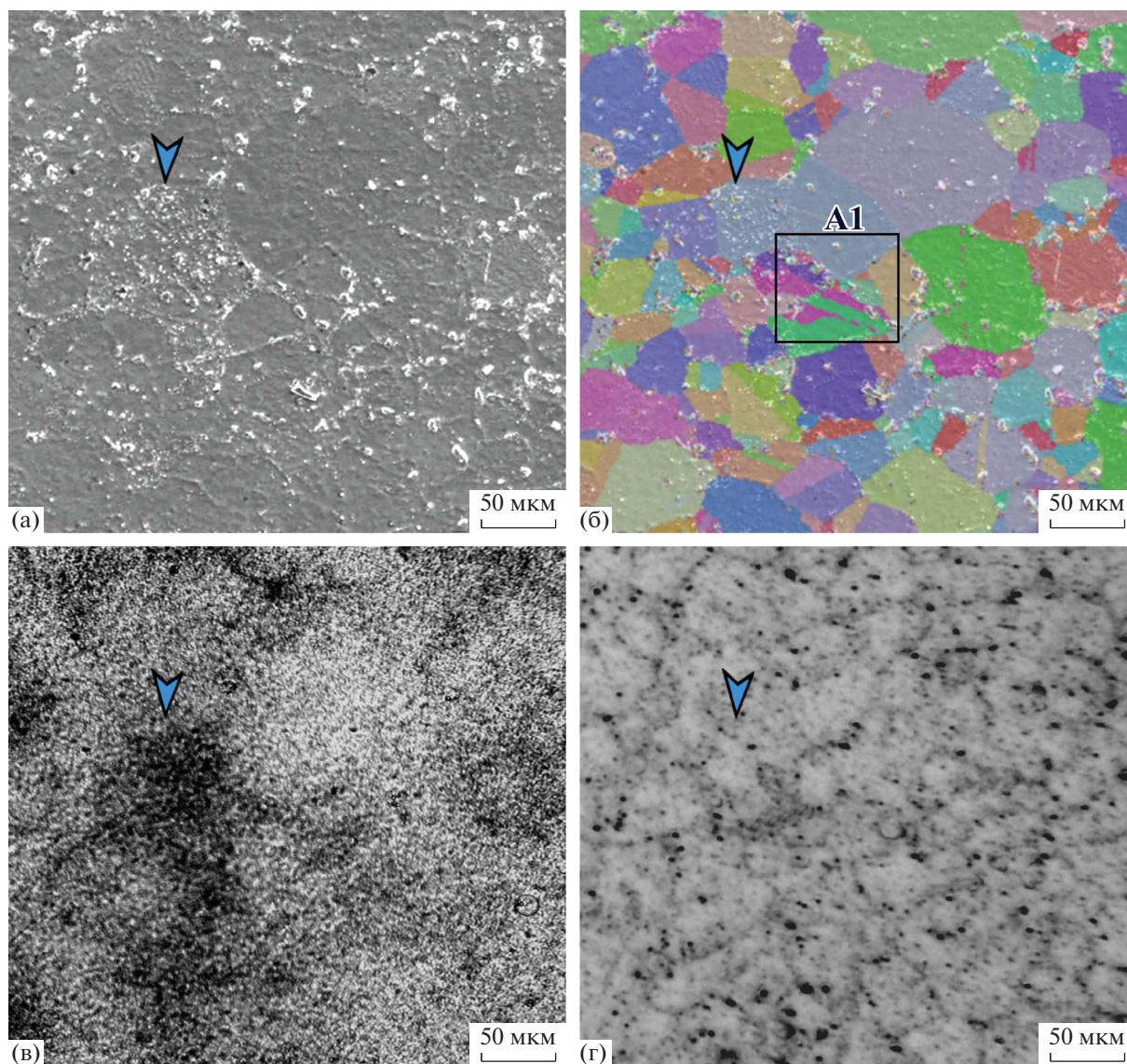


Рис. 2. Микроструктура (SEM) (а) и суперпозиция SEM + IPF (б), активационная автордиограмма по углероду (в), трековая автордиограмма по бору (г) в области аномальной гранулы в РМ НРР компакте суперсплава на основе никеля ER962.

шение бора и углерода в бориде, что позволяет идентифицировать указанную фазу как борокарбид. Можно полагать по результатам EDX анализа, что для карбиной фазы также характерно наличие атомов бора по типу замещения атомов углерода в структуре карбида MC.

Установлено, что легирующие элементы Nb, Mo, Cr, Ti, Co, V, Si, Hf, для которых значение коэффициента распределения $k_0 = C_{\text{axis}}/C_{\text{interaxis}} < 1$ обогащают межосные участки дендритной структуры, причем наиболее заметно Nb, а наименее заметно Hf. Эти элементы, естественно входят в составы карбидной и/или боридной фаз, образу-

ющихся в областях TSR дендриной структуры (рис. 6, 7).

Следует отметить важный результат по особенности распределения W, для которого коэффициент распределения k_0 больше единицы ($k_0 = 1.28$), что соответствует обогащению оси дендритов. Обогащение этим элементом короны неравновесной γ'/γ эвтектики и обогащение боридной фазы M_3B_2 определяется перераспределением W в процессе роста γ'/γ эвтектики (табл. 4), которая содержит значительное количество γ' -фазы, обедненной вольфрамом. Представленные в табл. 4 результаты ($k_d = C_{\gamma'}/C_{\gamma}$) показывают также, что Mo, Cr, Co, V, Si, обогащающие межосные участ-

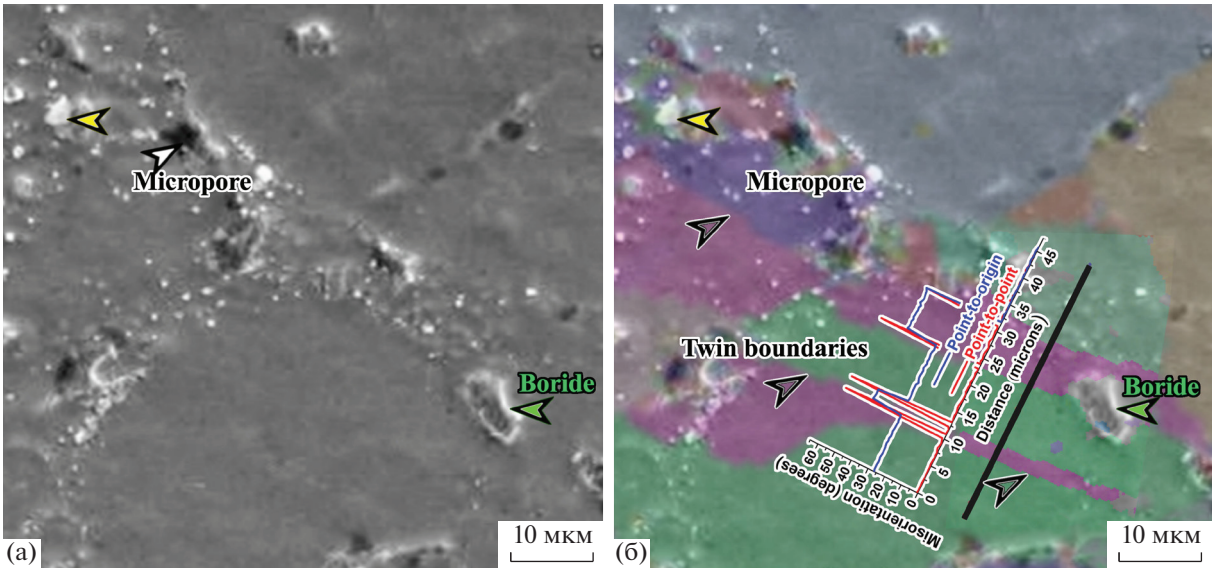


Рис. 3 Микроструктура (SEM) (а) и суперпозиция SEM + IPF (б) в области аномальной гранулы РМ НІР компакта суперсплава на основе никеля EP962; вставка на рис. 3б показывает наличие двойниковых границ типа $\langle 111 \rangle \langle 111 \rangle$.

ки дендритной структуры согласно результатам, приведенным в табл. 3, интенсивно, вытесняются на периферию неравновесной γ/γ' эвтектики в ее корону, обогащая боридную и/или карбидную фазу. Это определяется их низкими значениями коэффициента распределения k_d , и, соответственно, пониженным содержанием этих элементов в γ' фазе, доминирующей по объему в неравновесной γ/γ' эвтектике

Таким образом, доминирующее влияние на образование выделений боридной фазы M_3B_2 , обогащенной Mo, Cr, W, Co в короне неравновесной γ/γ' -эвтектики, оказывает перераспределение этих элементов в процессе роста неравновесной γ/γ' -эвтектики.

Рисунок 8 иллюстрирует с использованием результатов металлографического анализа и трековой авторадииографии существенное влияние режимов термообработки на поведение бора в РМ НІР компактах суперсплава на основе никеля EP741 после термообработки по режимам НТ1–НТ3. Обнаружено образование в основном твердо-

го раствора бора–(НТ2), сегрегация бора на границах зерен (GB)–(НТ1) и выделение боридной фазы–(НТ3). В табл. 5 приведены результаты анализа трековых авторадииограмм по бору (см. рис. 8).

При анализе трековых авторадииограмм определены плотности треков в объеме зерен (ρ_{s-s}), наличие сегрегации бора на границах зерен (GB), плотность треков для GBSB (ρ_{GBBS}), а также наличие частиц боридной фазы, выявляемых по слиянию треков и плотность их распределения ($\rho_{Borides}$) для трех режимов термообработки НТ1–НТ3 образцов РМ НІР компактов суперсплава на основе Ni EP741 при одновременном их облучении флюенсом тепловых нейтронов 10^{17} м^{-2} .

Важно отметить сравнительный характер анализа трековых авторадииограмм РМ НІР компактов суперсплава EP741, полученных при одновременном облучении и идентичной обработке.

Термообработка по режиму НТ2 обеспечивает достижение максимальной плотности треков в объеме зерен среди указанных режимов термооб-

Таблица 2. Химический состав [ат. %] частиц боридной фазы в TSR области суперсплава на основе Ni EP962

Номер частицы	Ni	Al	Ti	Cr	Co	W	Mo	Nb	Hf	V	Si
1	8.99	0.61	1.76	27.58	3.1	7.49	31.7	12.97	0	1.85	3.02
2	12.65	0.35	1.96	25.94	6.01	7.13	29.05	10.62	0	1.58	2.64
Состав – в среднем	10.82	0.48	1.86	26.76	4.56	7.31	30.38	11.80	0.00	1.72	2.83

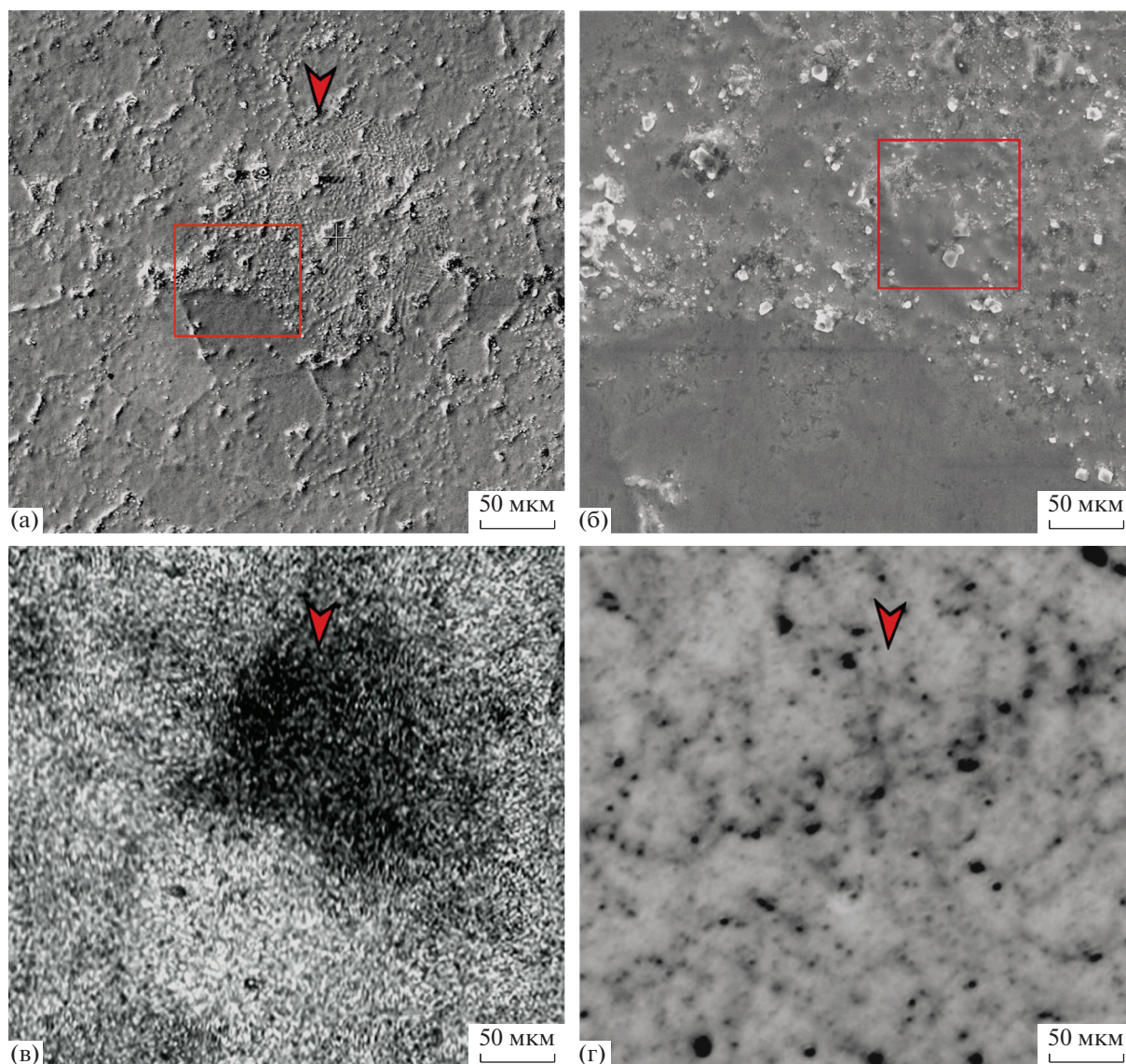


Рис. 4. Микроструктура (SEM) (а, б), активационная автордиограмма по углероду (в), трековая автордиограмма по бору (г) в области аномальной гранулы (красная стрелка) в РМ НР компакте суперсплава на основе никеля EP962.

работки, практически полное отсутствие сегрегаций по границам (GB) и некоторое количество боридных выделений. Наличие выделений бо-

ридной фазы свидетельствует о содержании бора в суперсплаве EP741 (0.06 ат. %) превышающем предел растворимости бора в РМ НР компакте

Таблица 3. Коэффициент распределения ($k_0 = C_{\text{axis}}/C_{\text{interaxis}}$) легирующих элементов в структурных элементах дендритной структуры слитка-электрода, использованном для изготовления PREP-порошка суперсплава на основе Ni EP962

Структурный элемент	Ni	Al	Ti	Cr	Co	W	Mo	Nb	Hf	V	Si
Дендритные оси, C_{axis}	52.8	2.57	1.35	9.81	8.30	3.52	3.42	1.54	—	0.32	0.08
Межосные области, $C_{\text{interaxis}}$	46.8	1.84	1.57	11.9	8.57	2.76	4.60	2.42	—	0.35	0.11
Коэффициент распределения, $k_0 = C_{\text{axis}}/C_{\text{interaxis}}$	1.13	1.40	0.86	0.83	0.97	1.28	0.74	0.63	0.97	0.91	0.76

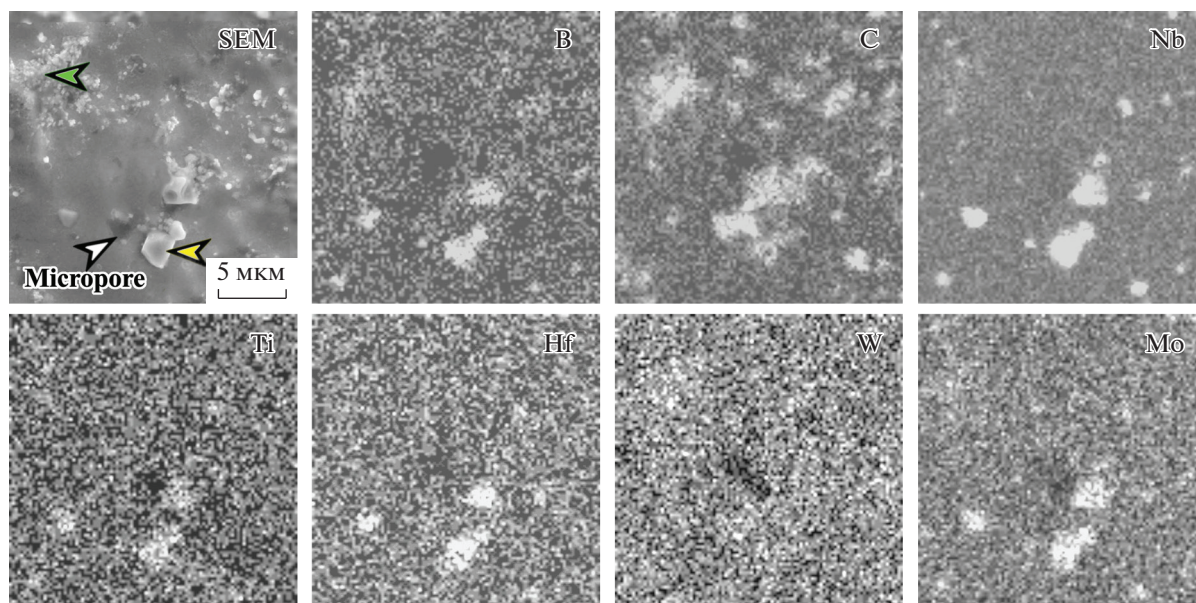


Рис. 5 Микроструктура (SEM) и EDX карты (ROI — красный квадрат на рис. 4) аномальной гранулы в РМ HIP компакте суперсплава на основе Ni EP962; зеленая и желтая стрелки — частицы боридной и карбидной фаз, соответственно.

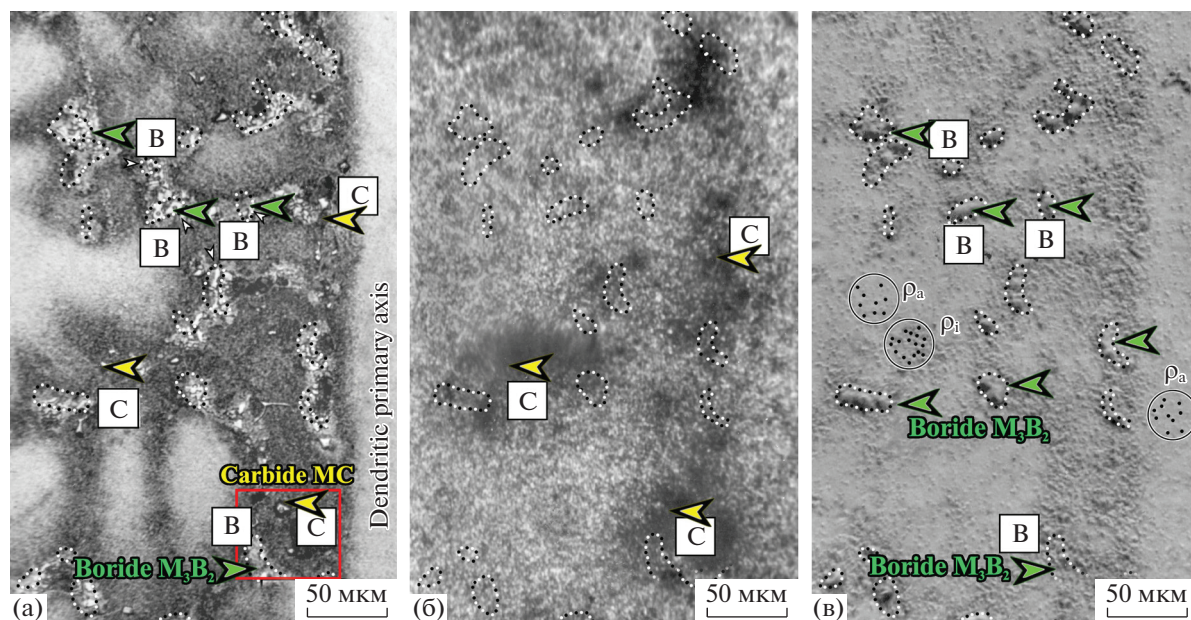


Рис. 6. Микроструктура (а), активационная автордиограмма по углероду (б), трековая автордиограмма по бору (в) слитка-электрода суперсплава на основе никеля EP962, использованного для получения быстрозакаленного PREP порошка; ρ_a и ρ_l — плотность треков в выделенных кольцами областях в объеме оси дендрита и в межзональном участке, соответственно.

суперсплава EP741, достигаемый при термообработке по режиму HT2 с нагревом до температуры 1200°C, превышающей температуру сольвуса боридной фазы в РМ HIP компакте суперсплава EP741.

Термообработка по режиму HT1 с нагревом также до 1200°C, но с более медленным охлаждением в печи (FC) приводит к интенсивному обра-

зованию сегрегаций GB, снижению плотности треков в объеме зерен и возрастанию количества выделений частиц боридной фазы в результате протекания распада твердого раствора при замедленном охлаждении (FC). Следует отметить наличие на границах зерен отдельных боридных выделений, что свидетельствует о формировании ча-

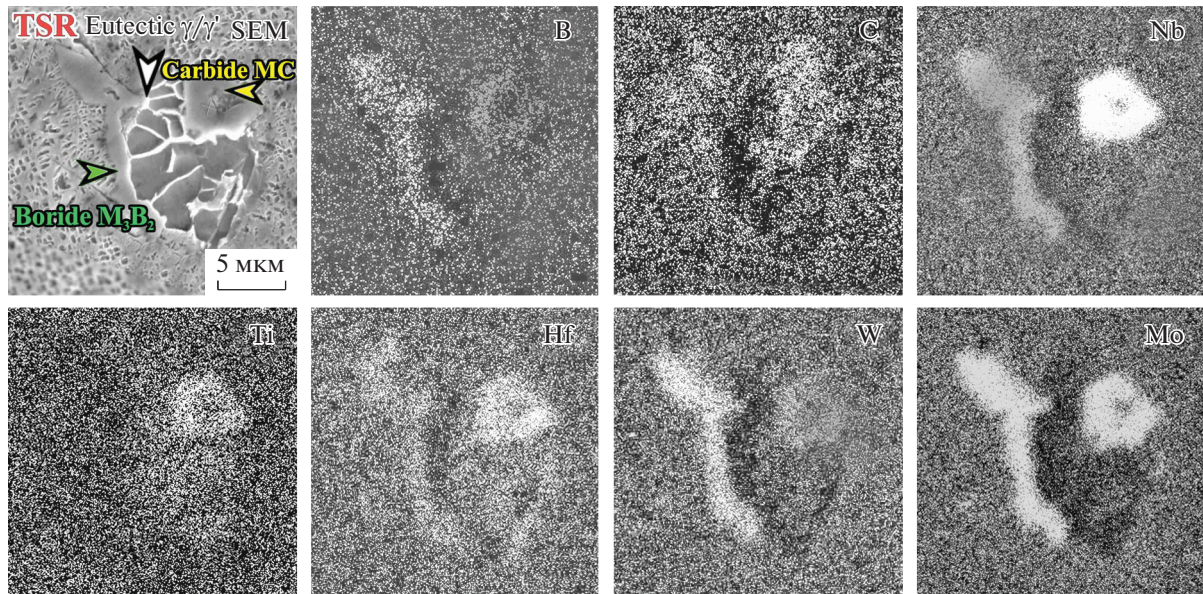


Рис. 7 Микроструктура (SEM) и EDX карты ROI (красный квадрат на рис. 6) терминальной области затвердевания (TSR) в объеме слитка-электрода суперсплава на основе никеля EP962, использованного для получения быстрозакаленного PREP порошка.

стиц боридной фазы как результат перехода от сегрегации (кластера) к частице боридной фазы, согласно основным положениям материаловедческой теории распада пересыщенных твердых растворов и образования выделений упрочняющих фаз.

Термообработка по режиму HT3 с нагревом до температуры 1170°C и выдержкой 4ч сопровождается интенсивным распадом твердого раствора при температуре 1170°C, ниже температуры сольвуса боридной фазы в РМ НРП компакте суперсплава EP741 и, в соответствии с этим, приводит к выделению максимального количества выделений боридной фазы. Анализ распределения выделений боридной фазы в этом случае свидетельствует о преимущественно пограничном выделении, что объясняет отсутствие сегрегаций GB в связи с более интенсивной степенью распада твердого раствора.

На основе этих результатов предложена схематическая ТТТ-диаграмма распада пересыщенного твердого раствора бора с сегрегацией бора на

границах зерен (GB) и выделением боридов в РМ НРП компакте суперсплава на основе никеля EP741 (рис. 9, верхняя часть).

Следует отметить, что граница ТТТ диаграммы для боридной фазы проведена на основании учета образования не только боридных частиц, но также образования сегрегаций GB, что согласно практике построения ТТТ диаграмм соответствует началу рассматриваемого превращения — распада пересыщенного твердого раствора.

Рисунок 10 демонстрирует сегрегацию бора на границах GB и выделение частиц боридной фазы как после термообработки по режиму HT4, так и по режиму HT5, а также обогащение углеродом границ исходных частиц (гранул) (PPB) после термообработки по режиму HT5. Эти результаты позволяют предложить схематическую диаграмму ТТТ в нижней части для выделения боридной фазы M_3B_2 на рис. 9 в сопоставлении с выделением карбидной фазы MC.

Таблица 4. Коэффициент распределения ($k_d = C_\gamma/C_\gamma$) легирующих элементов в структуре неравновесной γ'/γ эвтектики в слитке-электроде, использованном для изготовления PREP-порошка суперсплава на основе Ni EP962

Структурный элемент	Ni	Al	Ti	Cr	Co	W	Mo	Nb	Hf	V	Si
γ' -фаза, $C_{\gamma'}$	58.8	3.88	3.36	2.03	4.69	1.10	0.87	4.04	5.85	0.09	0.00
γ -фаза, C_γ	49.3	2.21	1.76	9.44	7.69	2.57	3.92	2.80	0.28	0.26	0.11
Коэффициент распределения, $k_d = C_{\gamma'}/C_\gamma$	1.19	1.76	1.91	0.22	0.61	0.43	0.22	1.44	20.9	0.35	0.00

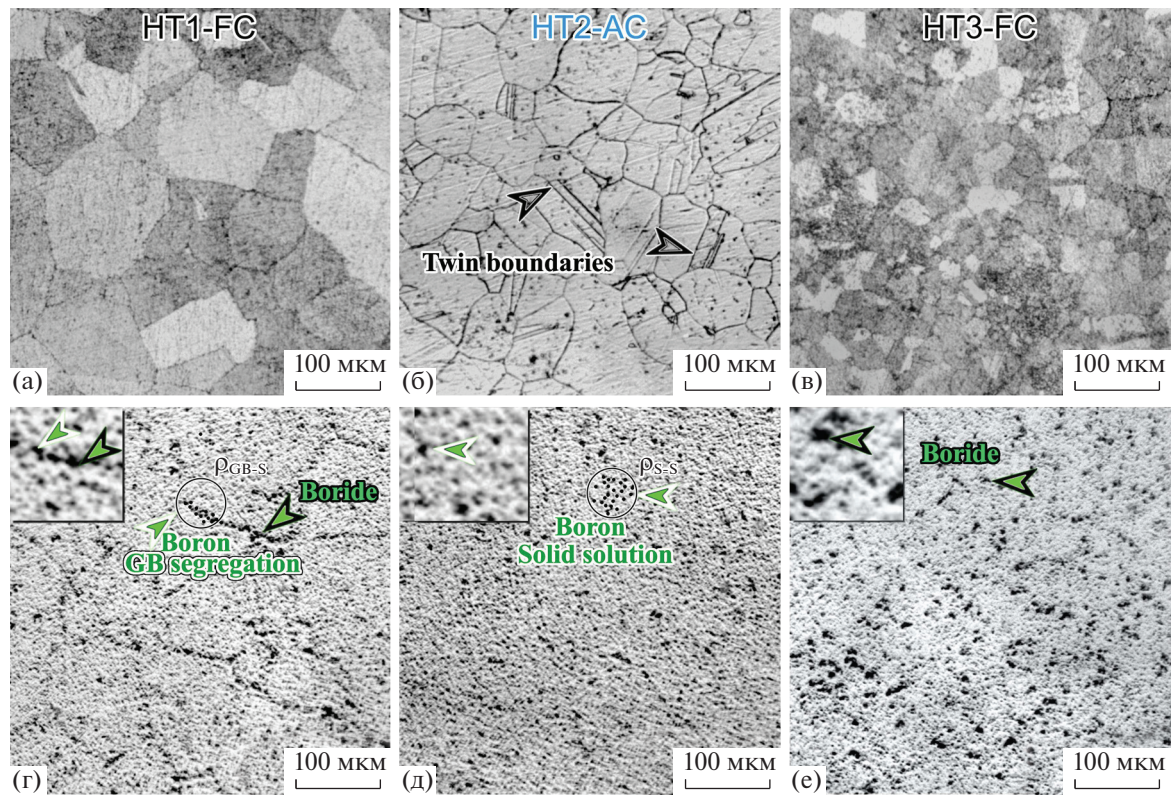


Рис. 8. Микроструктура (а–в) и трековые авторадииограммы по бору (г–е) РМ НІР компакта суперсплава на основе никеля EP741 после термообработки по режимам НТ1, НТ2, НТ3; ρ_{s-s} и ρ_{GB} – плотность треков в выделенных кольцами областях в объеме зерна и на границе зерна, соответственно.

Следует отметить, что существующие ТТТ диаграммы для суперсплавов на основе Ni, характеризующие кинетику протекания превращений – распада твердого раствора и выделения карбидных фаз и гамма-штрих фазы, используются для определения свойств суперсплавов, выяснения оптимальных режимов термообработки [1, 14].

Согласно теории термической обработки вид ТТТ диаграммы распада пересыщенного твердого раствора определяется действием двух факторов – термодинамического стимула превращения – избыточной свободной энергии пересыщенного твер-

дого раствора, возрастающего с увеличением переохлаждения, и диффузионного механизма превращения – распада пересыщенного твердого раствора существенно замедляющегося при понижении температуры, т. е. при увеличении переохлаждения.

Таким образом, из общих положений теории термической обработки следует, что на ТТТ-диаграмме существует область переохлажденного, пересыщенного твердого раствора и область выделения избыточной (боридной) фазы, верхняя граница которой асимптотически стремится к го-

Таблица 5. Параметры трековых авторадииограмм РМ НІР компактов суперсплава на основе Ni EP741 после термообработки по режимам НТ1–НТ3: плотность распределения треков – в объеме зерен (ρ_{s-s}), – в сегрегации на границах зерен (ρ_{GBBS}); плотность распределения выделений боридных частиц ($\rho_{Borides}$)

Плотность треков/Структурный элемент/НТ Режим	ρ_{s-s} $10^4, \text{мм}^{-2}$	ρ_{GBBS} 10^4мм^{-2}	$\rho_{Borides}$ мм^{-2}	Бориды – расстояние между частицами, мкм
НТ1	4.5	12.4	21.0	69.1
НТ2	9.1	—	13.7	85.6
НТ3	3.6	—	73.7	36.9

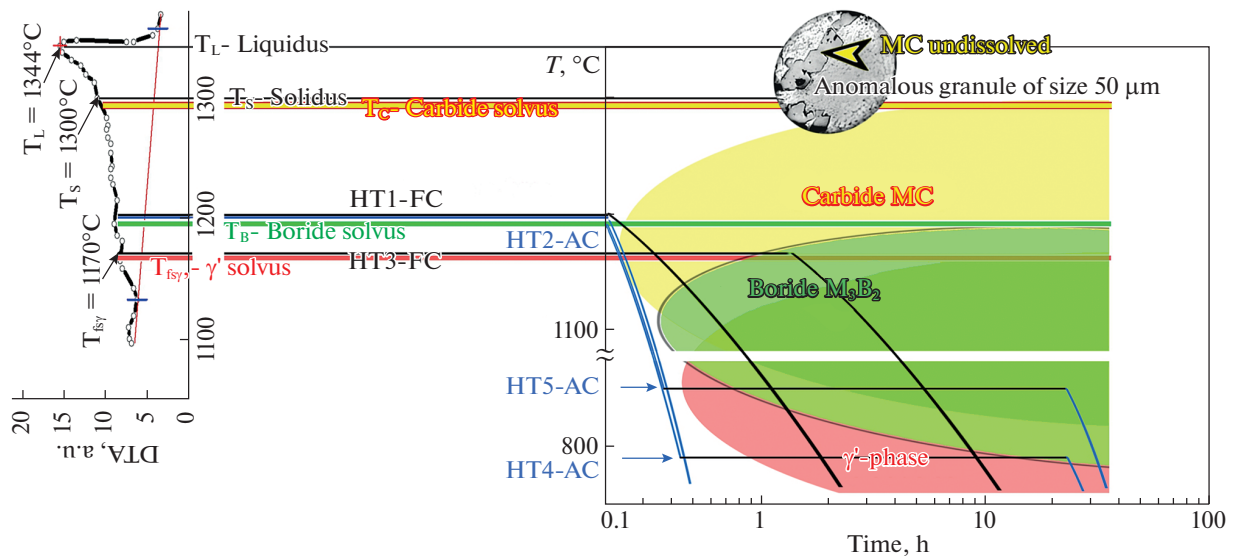


Рис. 9. Схематическая ТТТ-диаграмма (Time–Temperature–Transformation время–температура–превращение) в корреляции с кривой ДТА для выделения боридной фазы (зеленое поле) в РМ НР компактах суперсплавов EP741 (HT1–HT3) и EP962 (HT4, HT5) в сопоставлении с соответствующими областями для выделения карбидной- и γ' -фаз (желтое и красное поля соответственно).

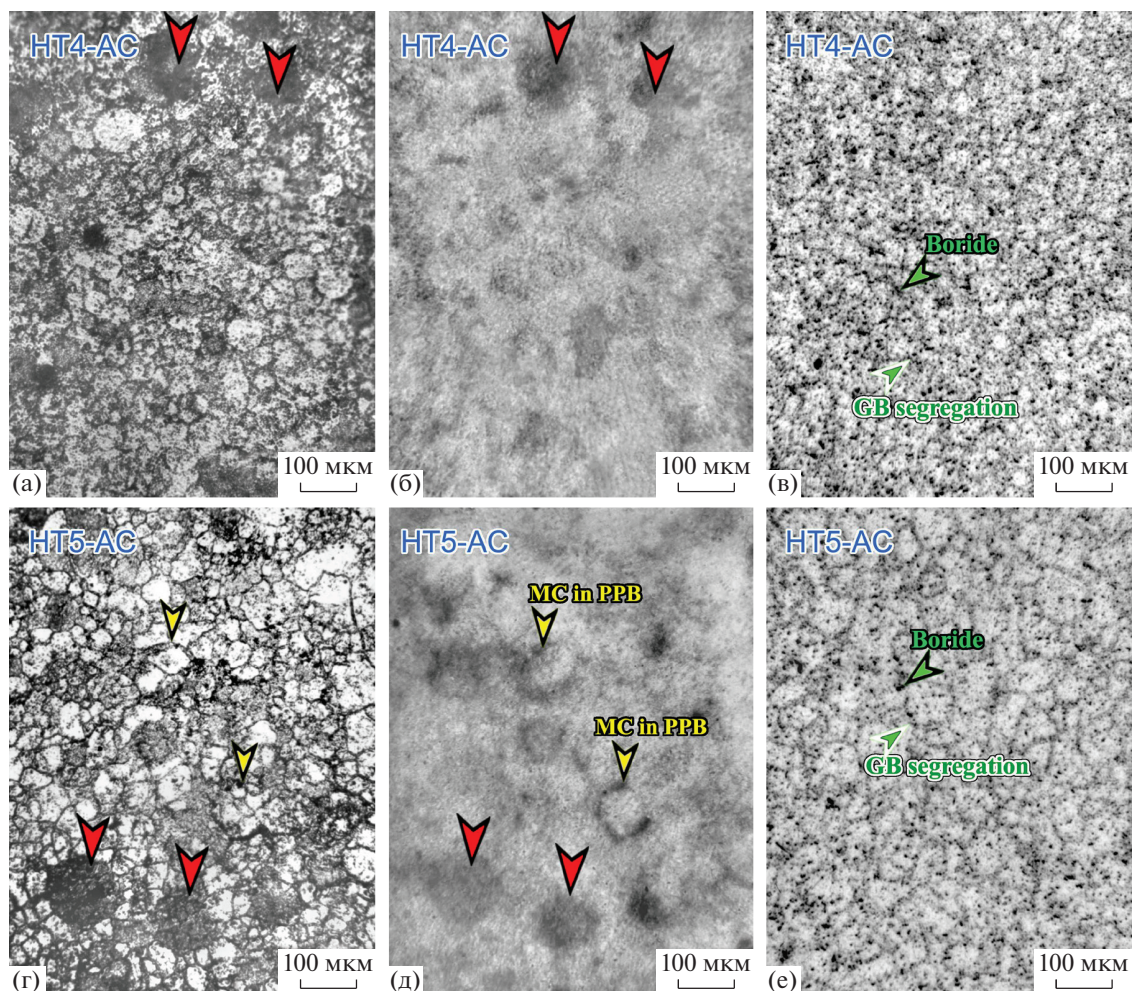


Рис. 10. Микроструктура (а, г), активационные авторадиограммы по углероду (б, д), трековые авторадиограммы по бору (в, е) РМ НР компактов суперсплава типа EP962 после высокотемпературного старения по режимам HT4, HT5.

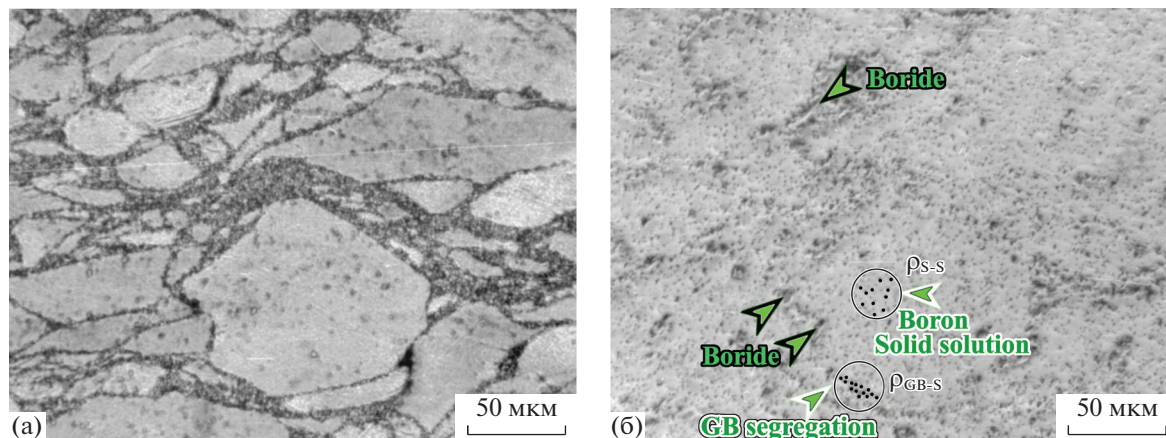


Рис. 11 Микроструктура (SEM) (а) и трековая автордиограмма по бору (б) PM HIP компакта суперсплава EP741 после высокотемпературного испытания на сжатие по режиму HF1 при температуре 1050°C и скорости деформации 10^{-3} с^{-1} ; ρ_{s-s} и ρ_{GB} — плотность треков в выделенных кольцами областях в объеме зерна и на границе зерна (GB).

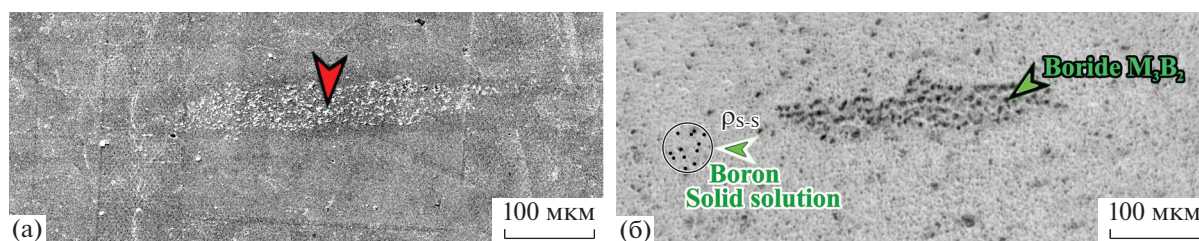


Рис. 12. Микроструктура (а) и трековая автордиограмма по бору (б) PM HIP компакта суперсплава на основе никеля EP741 после испытаний на сжатие по режиму HF2 со следующими параметрами: 1200°C; 10^{-3} с^{-1} ; ρ_{s-s} — плотность треков в выделенной кольцом области образца.

ризонтальной линии — температуре сольвус — равновесной температуре выделения избыточной фазы. Максимальная скорость распада соответствует носу ТТТ диаграммы и определяет скорость охлаждения при закалке.

В соответствии с этими положениями теории термической обработки для построения схематической ТТТ-диаграммы выделения боридной фазы в PM HIP компактах суперсплавов на основе Ni EP741 и EP962 использовались DTA-кривые в сочетании результатами трековой автордиографии по наличию твердого раствора, сегрегаций и выделений избыточной боридной фазы, после заданных режимов термообработки HT1–HT5.

В структуре суперсплава EP741 после термообработки по режиму HT2 установлено наличие двойников (рис. 8б) и согласно трековой автордиографии, практически полное отсутствие выделений боридной фазы и пограничных сегрегаций бора с одновременным увеличением плотности треков атомов бора в твердом растворе (рис. 8д).

Для выяснения природы этой взаимосвязи важно обратить внимание на существенное влия-

ние допирования никеля бором на каталитические свойства никеля, установленное в работах [18, 19]. При экспериментальном изучении парового риформинга углеводородов на никелевом катализаторе установлено повышение каталитической стабильности и высокой каталитической активности никеля при микролегировании бором [18, 19].

Экспериментальные исследования [19], и теоретические оценки [18, 20] показали, что атомы бора в октаэдрических междоузлиях в плоскости (111) в значительной степени определяют упомянутый эффект улучшения каталитических свойств никеля.

Этот эффект определяется конкурентным действием атомов бора по отношению к атомам углерода, поступающего в октаэдрические междоузлия в процессе катализа и снижающего активность никелевого катализатора, а также смещением атомов никеля в плоскости (111), таким образом, что один ряд атомов Ni перемещается вверх на $0.27 \text{ \AA}$, а другой — вниз на $0.31 \text{ \AA}$ [19]. Такое смещение атомов никеля для плоскости (111) приводит к сни-

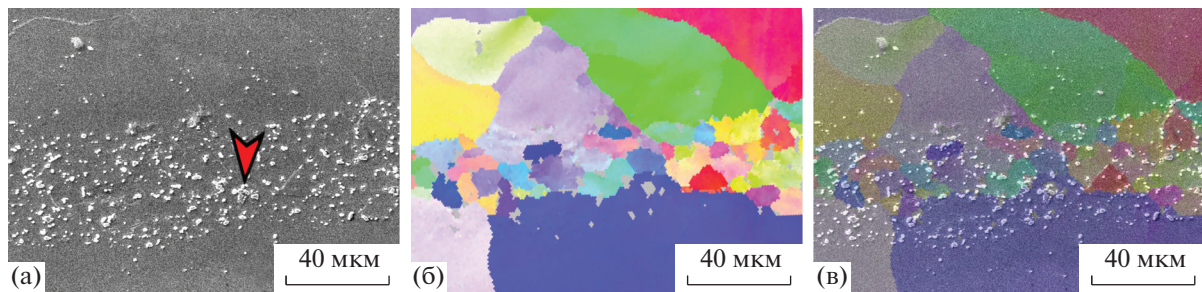


Рис. 13. SEM- и OIM-карты ROI (по красной стрелке на рис. 12) PM HIP компакта суперсплава на основе никеля EP741 после испытаний на сжатие по режиму HF2: (а) – SEM; (б) – IPF-карта; (в) – суперпозиция SEM + IPF-карты.

жению поверхностной энергии для плоскости (111) [19].

Известно, что понижение энергии дефекта упаковки для плоскости (111) ГЦК металлов сопровождается повышением склонности к двойникованию [21, 22].

Таким образом, полученный в работе результат по наличию двойников в структуре PM HIP компакта суперсплава EP741 после термообработки по режиму HT2 хорошо коррелирует с результатами трековой авторадииграфии, согласно которым установлено образование пересыщенного твердого раствора бора при практически полном отсутствии выделений боридной фазы и пограничных сегрегаций бора с одновременным увеличением плотности треков атомов бора в твердом растворе.

Повышение содержания бора в твердом растворе обеспечивает согласно работам [18, 19] снижение энергии дефекта упаковки, что приводит, в соответствии с работами [21, 22], к появлению двойников в структуре суперсплава EP741 после термообработки по режиму HT2.

Испытание на сжатие при температуре 1050°C (HF1), согласно результатам совместного многоуровневого анализа методами металлографии (LM) и трековой авторадииграфии, приводит к образова-

нию структуры типа “ожерелье, necklace” (рис. 11). При этом взаимно однозначное соответствие снимков микроструктуры и трековой авторадииграммы позволило установить интенсивное образование сегрегаций бора на границах крупных исходных деформированных зерен и выделений боридных частиц. Это подтверждает правильность предлагаемой схематической ТТТ диаграммы для боридной фазы, в частности согласуется с режимом HT3 по наличию боридных частиц, а также с режимом HT1 по образованию сегрегаций бора на границах зерен.

Испытание на сжатие по режиму HF2 при температуре 1200°C, согласно результатам совместного многоуровневого анализа методами металлографии (LM), трековой авторадииграфии, SEM, EDX, OIM (рис. 12–14) приводит к образованию в объеме аномальных гранул крупных, скоагулированных частиц боридной фазы (размером до 5 мкм), которые существенно затрудняют рост зерен при протекании собирательной рекристаллизации в процессе испытания на сжатие при температуре 1200°C (рис. 13).

Следует отметить, что в объеме металла, окружающем аномальную гранулу, практически отсутствуют сегрегации бора на границах зерен и значение плотности треков соответствует термо-

Таблица 6. Химический состав [ат. %] частиц боридной фазы в области аномальной гранулы в PM HIP компакте суперсплава на основе Ni EP741 после испытания на сжатие по режиму HF2 при температуре 1200°C

Номер частицы	Ni	Al	Ti	Cr	Co	W	Mo	Nb	Hf	V	Si
Атомный радиус, Å	1.49	1.18	1.76	1.66	1.52	1.93	1.9	1.98	2.08	1.71	1.11
1	8.97	0.49	2.59	24.78	3.84	10.83	32.97	10.35	0	2.08	2.44
2	12.24	0.63	2.86	22.46	4.55	11.63	32.06	6.37	0	2.32	3.08
3	10.15	0.6	2.81	23.25	3.85	12.68	33.05	7.7	0	2.04	3.12
4	12.42	0.27	2.23	23.64	3.3	11.61	31.62	7.98	0	2.45	3.13
Состав — в среднем	10.95	0.5	2.62	23.53	3.89	11.69	32.43	8.1	0	2.22	2.94

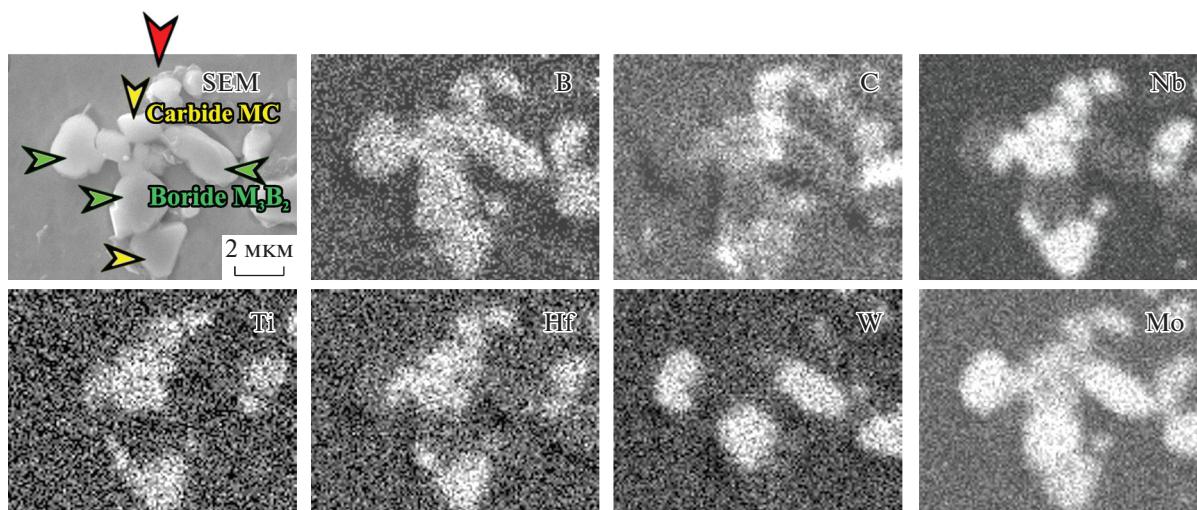


Рис. 14. Микроструктура (SEM) и EDX карты области ROI (по красной стрелке на рис. 12, 13) аномальной гранулы в РМ НРП компакте суперсплава на основе Ni EP741 (обозначена красной стрелкой на рис. 12) после испытаний на сжатие по режиму HF2.

обработке по режиму НТ2 при образовании пересыщенного твердого раствора. Образование крупных частиц боридной фазы M_3B_2 (их коагуляция) подтверждает заключение об избыточном содержании бора в исследуемом суперсплаве, превышающем предельную концентрацию бора в твердом растворе.

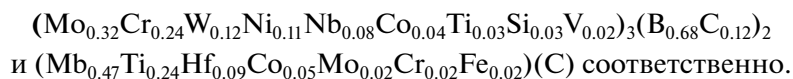
В табл. 6 приведены результаты EDX анализа набора частиц боридной фазы в аномальной грануле в РМ НРП компакте суперсплава на основе Ni EP741 (обозначена красной стрелкой на рис. 12–14) после испытаний на сжатие по режиму HF2.

Следует отметить, что достаточно крупный размер частиц боридной фазы позволил идентифицировать кристаллическую структуру, соответствующую боридной фазе M_3B_2 , а также получить

хорошую воспроизводимость результатов по элементному составу и надежно определить состав боридной фазы.

Данные по размеру атомов легирующих элементов приведены в таблице 6 с целью сопоставления с результатами работ по экспериментальному определению и теоретическому обоснованию состава боридных фаз в жаропрочных суперсплавах на основе никеля и влияние размерного параметра на состав и кристаллическую структуру боридов [13].

Состав частиц боридов и карбидов обнаруженных в области аномальной гранулы в РМ НРП компакте суперсплава на основе Ni EP741 после испытания на сжатие по режиму HF2 при температуре 1200°C (рис. 14) соответствует формулам



Преимущественное содержание атомов большого размера, к которым относят W и Mo, а с малым размером атома Cr, Co, и Ni [13], подтверждает достоверность результатов работы по определению состава боридной фазы M_3B_2 . Разделение атомов на большие и малые обусловлено упорядоченным расположением боридообразующих элементов в кристаллической решетке боридной фазы, что подтверждено детальным экспериментальным исследованием и теоретическим обоснованием в

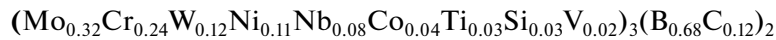
работе [13]. Такой подход к анализу элементного состава и структуры боридных фаз подтверждается результатами, полученными в данной работе.

Необходимо отметить следующие особенности полученных результатов по составу боридных фаз в исследованных суперсплавах:

EP962 (слиток-электрод, протяженные выделения в короне неравновесной эвтектики)



EP741 (PM HIP компакт (HF2), округлые выделения в аномальной грануле)



Доминирующим по содержанию в боридах в обоих случаях является Mo, причем с небольшим различием, следующим по количеству является хром, также с небольшим различием по содержанию в боридной фазе. Далее имеет место различие, а именно в боридной фазе в слитке-электроде суперсплава EP962 следует Nb, а в боридной фазе PM HIP компакта суперсплава EP741 (HF2) — W в равном количестве. Это связано с тем, что содержание W в сплаве EP741 существенно выше, а содержание Nb ниже, чем в суперсплаве EP962, причем оба элемента относятся как и Mo к группе элементов с большим атомным радиусом, стабилизирующих боридную фазу M_3B_2 .

Далее в обоих рассматриваемых боридных фазах следует Ni в одинаковом количестве, после которого в суперсплаве EP962 следует W, а в суперсплаве EP741 — Nb, в практически равном количестве.

Содержание Co, Si, Ti, V в боридной фазе слитка-электроды суперсплава EP962 и PM HIP компакта суперсплава EP741 (HF2) находится примерно на одинаковом довольно низком уровне.

Следует отметить, что приведенные формулы по составу боридных фаз характеризуют возможность замещения атомов легирующих металлов в кристаллической структуре рассматриваемых боридных фаз, а также атомов внедрения углерода и бора, то есть свидетельствуют об образовании боридных фаз.

Морфология выделений боридных фаз согласуется с данными работ по исследованию боридной фазы M_3B_2 округлой или сферической формы. Выделения карбидной фазы типа MC, имеют кристаллическую структуру, близкую к кристаллической структуре матрицы и ограниченную морфологию, обусловленную эпитаксиальным ростом. В случае выделения боридной фазы, имеющей сложную кристаллическую структуру, эпитаксиальный рост не возможен и доминирует фактор минимальной поверхностной энергии для некогерентной высокоэнергетической поверхности сферической формы частицы (рис. 7, 14).

4. ВЫВОДЫ

1. Детальное многоуровневое экспериментальное исследование с использованием методов активационной и трековой авторадииграфии особенностей структурно-фазового состояния, таких как аномальные гранулы, границы зерен, двой-

никовые границы, объемный твердый раствор в зерне, сегрегации бора и углерода на границах, выделения боридных и карбидных фаз выполнено для PM HIP компактов суперсплавов на основе никеля EP741 и EP962 после термообработки и горячей деформации.

2. Прямые ядерно-физические методы активационной авторадииграфии по углероду и трековой авторадииграфии по бору PM HIP компактов суперсплавов на основе Ni, полученных с использованием быстрозакаленных PREP порошков, позволили выявить эволюцию поведения углерода и бора в вышеупомянутых особенностях структурно-фазового состояния.

3. Установлено существенное влияние режимов термообработки на поведение бора в PM HIP компактах суперсплавов на основе никеля EP741 и EP962. Обнаружено в основном образование твердого раствора бора — (HT2), сегрегация бора на границах зерен — (HT1, HT4, HT5) и выделения боридной фазы — (HT3).

4. На основе полученных экспериментальных результатов предложена схематическая ТТТ-диаграмма распада пересыщенного твердого раствора бора с сегрегацией бора на границах зерен (GB) и выделением боридной фазы M_3B_2 в PM HIP компактах суперсплавов на основе никеля EP741 и EP962.

5. Образование пересыщенного твердого раствора бора (режим HT2) характеризуется увеличением плотности треков, а также отсутствием сегрегации бора GB и выделения частиц боридной фазы. Этот результат сопровождается интенсивным двойникованием согласно данным металлографического и ОИМ анализа. Предложена трактовка выявленной корреляции на основе учета роли атомов бора в понижении энергии дефектов упаковки в ГЦК решетке никеля.

6. Отсутствие эффекта травления с обнаружением выделений γ' -фазы в микроструктуре после термообработки по режиму HT2 по сравнению с другими режимами термообработки также позволяет предложить схематическую диаграмму ТТТ для выделения γ' -фазы в сопоставлении с ТТТ диаграммой для выделения боридной фазы.

7. Обогащение углеродом наследственных границ частиц (гранул) (PPB) после термообработки по режиму HT5 по сравнению с режимом HT4 установлено методом активационной авторадииграфии по углероду. Одновременно трековая ав-

торадиография по бору позволила обнаружить сегрегацию бора и выделения боридной фазы как после термообработки по режиму НТ4, так и после НТ5, что позволяет предложить сравнительное положение диаграммы ТТТ для выделения карбидной фазы по сравнению с диаграммой ТТТ для выделения боридной фазы в нижней части.

8. Наличие аномальной гранулы с нерастворенными карбидами МС в PREP порошке суперсплава на основе никеля EP741 указывает на близость температуры сольвуса карбида МС и температуры солидуса суперсплава, что отражено в верхней части схематической ТТТ диаграммы при сопоставлении с кривой DTA.

9. Предложено также учитывать, что PREP – метод характеризуется невысокой степенью перегрева расплава и малым временем его гомогенизации. Эти факторы также определяют возможность образования аномальной гранулы с нерастворенными частицами карбида МС.

10. Влияние горячей деформации по режимам HF1 и HF2 на микроструктуру аномальных гранул заключается в удлинении гранул в направлении, перпендикулярном направлению сжатия, и коагуляции преимущественно частиц боридной фазы по сравнению с частицами карбидной фазы (HF2, 1200°C, AC). Наличие таких выделений существенно тормозит рост зерен при собирательной рекристаллизации.

11. Отсутствие сегрегаций бора по границам зерен GB, высокая плотность треков в твердом растворе в объеме зерна после горячей деформации по режиму (HF2) хорошо коррелирует с результатами трековой автордиографии после термообработки по режиму НТ2 (1200°C, 4 ч, AC) РМ НР компакта суперсплава EP741. Наличие крупных скоагулированных выделений боридной фазы в объеме аномальной гранулы подтверждает вывод о превышении предела растворимости бора при микролегировании бором исследованных суперсплавов.

12. Формирование структуры типа “ожерелье” после горячей деформации по режиму (HF1, 1050°C, AC) сопровождается интенсивным образованием сегрегаций бора по границам зерен и образованием выделений боридной фазы, что подтверждает предложенную схематическую ТТТ диаграмму, а также роль дислокационных сегрегаций (атмосфер атомов бора) на миграцию атомов бора при горячей деформации РМ НР компактов суперсплавов на основе никеля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. *Iljin A.A., Stroganov G.B., Fatkullin O.Kh., Shulga A.V., and Martinov V.N.* Structure and Properties of Rapidly Quenched Alloys. 2008. Moscow: Altex (in Russian).
2. Perspective Technologies of Light and Special Alloys. Collection to the 100th Anniversary of the Birth of Academician A.F. Belov. 2006. Moscow: Fizmatlit (in Russian).
3. *Shulga A.V.* // J. Nucl. Mater. 2013. V. 434. P. 133–140.
4. *Kablov E.N.* // Aviats. Mater. Tekhnol. 2015. No. 1 (3). <https://doi.org/10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33>
5. *Vostrikov A.V., Sukhov D.I.* // Tr. VIAM. 2016. V. 44 (8). P. 17. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2016-0-8-3-3>
6. *Shulga A.V.* // Phys. At. Nucl. 2020. V. 83 (9). P. 1339–1348.
7. *Amato K.N., Gaytan S.M., Murr L.E., Martinez E., Shindo P.W., Hernandez J., Collins S., Medina F.* // Acta Mater. 2012. V. 60. P. 2229–2239.
8. *Chen G., Zhao S.Y., Tan P., Wang J., Xiang C.S., Tang H.P.* // Powder Techn. 2018. V. 333. P. 38–46.
9. *Shulga A.V.* // J. Alloys Compd. 2007. V. 436. Nos. 1–2. 2007. P. 155–160.
10. *Kontis P., Alabort E., Barba D., Collins D.M., Wilkinson A.J., Reed R.C.* // Acta Mater. 2017. V. 124. P. 489–500.
11. *Kontis P., Mohd Yusof H.A., Pedrazzini S., Danaie M., Moore K.L., Bagot P.A.J., Moody M.P., Grovenor C.R.M., Reed R.C.* // Acta Mater. 2016. V. 103. P. 688–69.
12. *Zhang H.W., Wu Y.S., Qin X.Z., Zhou L.Z., Li X.W.* // J. Alloys Compd. 2018. V. 767. P. 915–923.
13. *Hu X.B., Niu H.Y., Ma X.L., Oganov A.R., Fisher C.A.J., Sheng N.C., Liu J.D., Jin T., Sun X.F., Liu J.F., Ikumura Y.* // Acta Mater. 2018. V. 149. P. 274–284.
14. *Moore I.J., Taylor J.I., Tracy M.W., Burke M.G., Palmiere E.J.* // Mater. Sci. Phys. 2017. V. 682. P. 402–409.
15. *Radin I.V., Ryabova G.G., Perfilov V.V.* // Nucl. Tracks Radiat. Meas. 1992. V. 20 (2). P. 297–300.
16. *Shulga A.V.* // Phys. At. Nucl. 2016. V. 79 (13). P. 1536–1541.
17. *Shulga A.V.* // Proc. PM Euro Congress. Basel. 2012. V. 4. P. 51–56.
18. *Xu J., Saeys M.* // J. Catal. 2006. V. 242. P. 217–226.
19. *Xu J., Chen L., Tan K.F., Borgna A., Saeys M.* // J. Catal. 2009. V. 261. P. 158–165.
20. *Xu J., Saeys M.* // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 4099–4106.
21. *Kienl C., Leon-Cazares F.D., Rae C.M.F.* // Acta Mater. 2020. P. 115743. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.12.047>
22. *Cooman B.C. De, Estrin Y., Kim S.K.* // Acta Mater. 2018. V. 142. P. 283–362.

The Nature of Anomalous Particles (Granules) in the Rrapidly Quenched PREP-Powders – III. A Multiscale Study of the Behavior of Boron and Carbon in PM HIP Compacts of the Ni-Based Superalloys under Hot Deformation and Heat Treatment

A. V. Shulga*

National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia

**e-mail: avshulga@mephi.ru*

Received July 12, 2021; revised July 15, 2021; accepted July 16, 2021

Abstract—The presence of anomalous particles (granules) with significantly different concentrations of microalloying interstitial elements of carbon and boron is an important characteristic of the uniformity of the composition of rapidly quenched powders of high temperature nickel based superalloys and stainless steels obtained by the PREP method. A detailed multiscale experimental study of the behavior of boron and carbon in PM HIP compacts of the Ni based superalloys under hot deformation and heat treatment has been carried out. Direct nuclear methods of activation autoradiography on carbon using the nuclear reaction $^{12}\text{C}(d, n)^{13}\text{N}$ and track autoradiography on boron using the nuclear reaction $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$, metallography, SEM, EDX and OIM were used to reveal the peculiarities of the evolution of the microstructure of abnormal granules in PM HIP compacts of high-temperature Ni-based superalloys. A significant effect of hot deformation and heat treatment on the behavior of boron and carbon in PM HIP compacts of high-temperature Ni-based superalloys has been revealed. Significant differences in the evolution of carbon and boron are found and discussed. A schematic TTT diagram is proposed for the precipitation of the boride phase in comparison with the precipitation of the carbide and gamma prime phases.

Keywords: Ni-based superalloys, rapidly quenched powder, PREP method, PM HIP technology, hot deformation, heat treatment, TTT diagram, autoradiography, carbon, boron, microstructure