

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА; УСЛОВИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ВЫДЕЛЕНИЯ ОСНОВНЫХ И ИЗБЫТОЧНЫХ ФАЗ ПРИ МОДИФИЦИРОВАНИИ

В работе методами термического анализа установлено влияние модификации жаропрочных сплавов на основе никеля на кинетику кристаллизации сплавов. Такое воздействие выражается в повышении температуры солидуса и, как следствие, сужении интервала кристаллизации сплава, увеличении скорости роста твердого раствора и изменении температуры выделения эвтектических и упрочняющих фаз. В результате применение модифицирования тугоплавкими частицами позволяет оказывать дополнительное воздействие на структуру и свойства сплавов на основе никеля без дополнительной термической обработки.

Ключевые слова: жаропрочные сплавы, модифицирование тугоплавкими частицами, твердый раствор, эвтектика, кристаллизация.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант 17–19–01224.

Жаропрочные сплавы никеля являются сложными многокомпонентными гетерофазными системами. Создание оптимальной структуры для этого сплава является важным условием получения требуемых свойств и обеспечения высокой работоспособности материала.

Структура никелевых жаропрочных сплавов состоит из γ -фазы, которая является твердым раствором на основе никеля, и γ' -фазы, которая является твердым раствором на основе Ni_3Al — интерметаллического соединения [1].

Основным упрочнителем является γ' -фаза, так как ее частицы в условиях высокотемпературной ползучести мешают скольжению и переползанию дислокаций. Размеры и распределение вторичных частиц максимально влияют на значения предела текучести γ' -фазы и длительную прочность или ползучесть [2].

Ее основная часть образуется при разложении пересыщенного γ -твердого раствора. Уникальность соединения Ni_3Al заключается в том, что он способен растворить все переходные элементы в различных сочетаниях с сохранением некоторого порядка до температуры растворения [1].

Немаловажную роль в упрочнении никелевых жаропрочных сплавов играют карбиды. Большинство из них образуются в расплаве при температурах, приближенных к температуре солидуса,

и располагаются между осями дендрита, что вызывает особую морфологию их в форме под названием «китайский шрифт» [3].

Как правило, при кристаллизации жидкого металла образуются карбиды типа MC. Все γ' — образующие элементы (Ti, Nb, Hf, Ta, Zr, V и т. д.) могут образовывать карбиды типа MC, имеющие широкую зону взаиморастворения. MC-карбиды имеют округлую форму, если температура их образования достаточно высокая (значительно выше температуры солидуса) — например, карбиды типа c (Nb, Hf, Ti), или если карбиды этого типа образуются в твердом состоянии на границе и внутри зерна [3].

Карбиды MC являются наиболее прочными и достаточно устойчивыми фазами. При карбидных реакциях в сплавах они являются основным источником углерода, поскольку богаты этим элементом по сравнению с другими карбидами. Они стабильны примерно до 1300 °C [4]. Карбиды MC располагаются по границам зерен и внутри них, часто в междендритовых пространствах. Атомы различных металлов могут замещать друг друга, образуя, например, (Ti,Nb)C. В реальных сплавах в состав карбидов MC входят W и Mo, а также в небольших количествах Ni и Cr. При этом сила связи в карбидах типа MC ослабляется и могут быть реакции разложения, приводящие к образованию карбидов другого вида. Ниобий и тантал способствуют ста-

Химический состав исследуемого сплава

Сплав	Содержание элементов, %													
	C	Cr	Co	W	Mo	Ti	Nb	Al	Si	S	P	Mn	Fe	Ni
X10H60K10B10Ю5Т3М2Б	0,19	9,0	10,1	10,1	1,7	2,6	1,1	5,7	0,18	0,005	0,006	0,21	0,18	основа

билизации карбидов типа MC в качестве мощных карбидообразователей [3].

С повышением уровня легирования сплавов состав карбидов усложняется и изменяется форма. Например, в высоколегированном сплаве ЖС6–Ф наблюдаются 3 вида морфологии карбидов типа MC: MC(1) на основе (Ti, Nb)C и MC(2) на основе (Nb, Hf, Ti)C — «китайские иероглифы», а также ограненные MC(1) на основе (Ti, Nb)C. Все эти карбиды являются исходными, при этом температура образования ограненных карбидов — 1340–1360 °С), а «китайских иероглифов» — 1280–1340 °С.

Наиболее распространенным методом воздействия на структуру сплавов на основе никеля (на величину зерна, величину блоков, величину и количество дисперсных фаз, характер их распределения) является термическая обработка, которая также формирует состояние границ зерен и формирует выделение упрочняющих фаз, что значительно повышает свойства жаропрочных материалов. Для повышения характеристик прочности и обеспечения достаточного запаса пластичности сплавы никеля закаляются иногда два раза от различных температур. Первая закалка способствует гомогенизации структуры, растворению γ' -фазы и карбида. Температура закалки повышается с увеличением количества легирующих элементов в сплаве, увеличивающих число упрочняющей γ' -фазы. После такой обработки сплав состоит в основном из γ -матрицы, первичных карбидов MeC и в небольших количествах γ' -фазы в сложных легированных сплавах, образующихся в процессе охлаждения в воздухе. Вторая закалка проводится при температурах от 1040–1100 °С. В результате нагрева происходит повторное растворение γ' -фазы и ее выделение при охлаждении в более дисперсном виде. Кроме того, вторичный нагрев и охлаждение способствует образованию и морфологии карбидных фаз благоприятного типа. В частности, вторичный нагрев способствует уничтожению целой пленки карбидов типа $Me_{23}C_6$ по границам зерна и появлению карбидов типа MeC или Me_6C_3 зернистой формы. При высоких температурах (обычно выше рабочей температуры) старение проводят для разделения γ' -фазы и стабилизации структуры сплава, а для дополнительного выделения мелкодисперсной γ' -фазы полное низкотемпературное старение [5]. При закалке жаропрочных никелевых сплавов продолжительность обжига выбирается с учетом уравнивания однородности химического состава, в том числе для растворения избыточных фаз, а также в зависимости от динамики процессов рекристаллизации. Увеличение времени отжига приводит к снижению уровня и стабильности свойств, в том числе и при обработке в двухфазной области [6]. Однако применение термической обработки, возможно, будет

затруднено в зависимости от объема и габаритов заготовок. Кроме того, во избежание выгорания легирующих элементов (Cr, Ti, Al и В) проводят термическую обработку либо в нейтральной (аргон, гелий) или в защитной атмосфере или вакууме.

Другим наиболее перспективным способом воздействия на структуру сплавов никеля является микролегирование комплексными примесями частиц тугоплавких соединений. Однако влияние такого модифицирования на процессы кристаллизации и выделения избыточных фаз не изучено.

Целью данной работы является изучение и анализ кинетики кристаллизации сплавов, содержащих комплексный модификатор и без него. Это позволит определить влияние модифицирования на изменение структуры расплава, условий кристаллизации и выделения основной и избыточной фаз.

В качестве объекта исследований был взят сплав X10H60K10B10Ю5Т3М2Б. Его химический состав приведен в табл. 1.

В результате ранее проведенных исследований [7, 8] установлено, что для сплава X10H60K10B10Ю5Т3М2Б лучшие результаты показало применение комплексного модификатора, состоящего из частиц-инокуляторов и активирующих добавок. При этом в качестве инокуляторов использовался порошок TiCN, который предварительно обрабатывался для повышения дисперсности, а в качестве активирующих добавок использовались титан и иттрий. Соотношение компонентов составляло 1:10:1.

Для исследования фазовых превращений в сплаве X10H60K10B10Ю5Т3М2Б при высоких температурах использовался метод калориметрии с дифференциальным сканированием (ДСК) на приборе STA 409 PC и методы дифференциальной термогравиметрии (DTG) на синхронном термическом анализе STA 449 C Jupiter фирмы «NETZSCH». Исследовались образцы с модифицирующими добавками и без них весом 0,027 г и 0,034 г соответственно в среде аргона высшего сорта.

Метод исследования основан на фиксировании датчиками изменений массовых характеристик образца при появлении и росте переходного слоя на инокуляторах в процессе кристаллизации. Кроме того, как при нагреве и плавлении, так и при кристаллизации сплава в момент фазового преобразования происходят выделения или поглощения энергии. Они отображаются на кривой нагрева или на кривой охлаждения в виде переломов [9–11].

На рис. 1 представлены кривые ДСК для немодифицированного сплава, полученные при нагреве (кривая 1) и охлаждении (кривая 2).

Анализ кривых ДСК в сравнении с данными микроскопического исследования позволяет объяснить фазовое преобразование в исследуемом сплаве следующим образом.

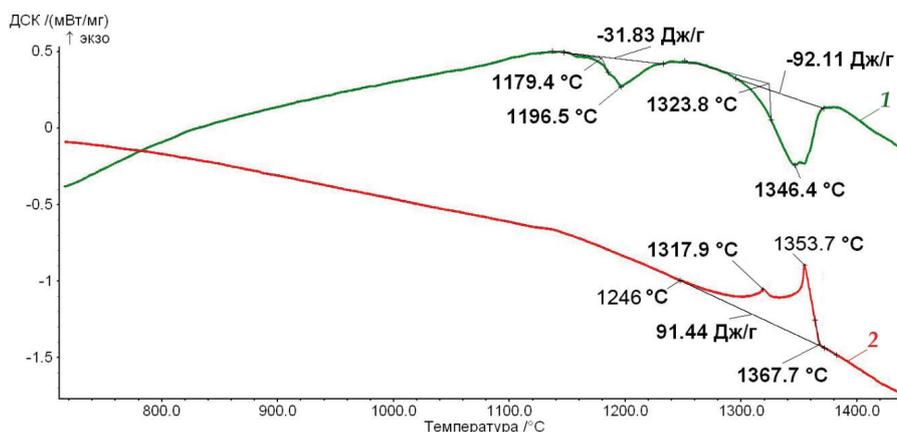


Рис. 1. ДСК-кривые немодифицированного сплава

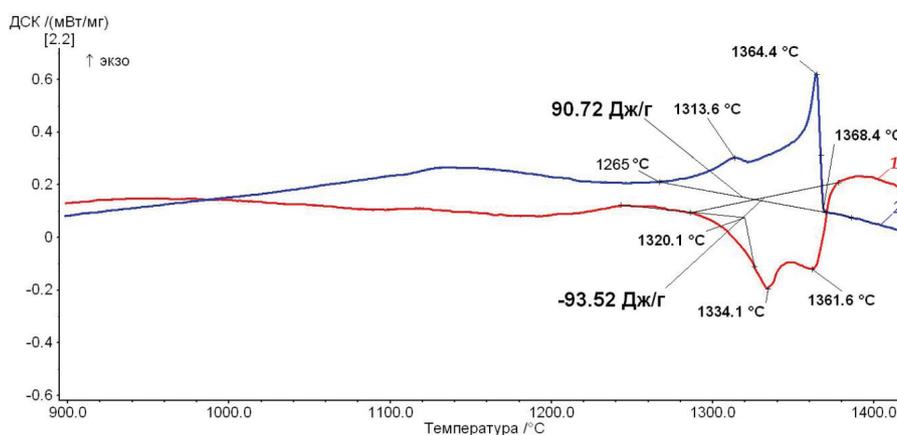


Рис. 2. ДСК-кривые модифицированного сплава

В процессе нагрева в сплаве без модифицирующих добавок в интервале температур ~ 800 – 1090 °C проявляются переломы, свидетельствующие о тепловых эффектах при растворении γ' -фазы в γ -твердом растворе. Верхняя точка указанного интервала именуется температурой полного растворения γ' -фазы $T_{\text{н.р}}$. Растворение γ' -фазы с увеличением температуры нагрева сопровождается повышением интенсивности фазового превращения.

На рис. 2 приведены кривые ДСК для сплава с модифицирующими добавками, полученные при нагреве (кривая 1) и охлаждении (кривая 2).

Из рисунка видно, что при нагреве температура полного растворения в сплаве с добавками повышается до ~ 1200 °C. При этом интенсивность процесса не превышает $0,2$ мВт/мг, т.е. превращение происходит относительно равномерно.

После этого в немодифицированном сплаве при ~ 1160 °C фиксируются тепловые эффекты, связанные с плавлением эвтектической фазы в междендритных областях. Эта температура называется температурой неравновесного солидуса. В модифицированном сплаве такое действие начинается при ~ 1250 °C, а пик соответствует температуре $1320,1$ °C.

Расплавление γ -твердого раствора матрицы немодифицированного сплава начинается при температуре $T_S = 1285$ °C (температура солидуса) и заканчивается при температуре $T_L = 1346,4$ °C (температура ликвидуса). Модифицирование сплава тугоплавкими частицами способствует повышению тем-

пературы солидуса и ликвидуса в сплаве. Эти точки соответствуют на кривой ДСК 1350 °C и 1361 °C.

Анализ кривых охлаждения ДСК показывает, что в немодифицированном сплаве с температурой начала кристаллизации от $1367,7$ °C до температуры $1353,7$ °C, сначала кристаллизуется γ -твердый раствор из расплава. В то же время рост дендритов, сопровождающийся экзотермическим эффектом [12]. Дальнейшее охлаждение приводит к выделению карбидов и эвтектической фазы в сформированных междендритных областях, что характеризуется на кривой ДСК тепловым эффектом превращения при температуре ~ 1325 °C. В модифицированном сплаве кристаллизация γ -твердого раствора начинается практически при одинаковой температуре ($1368,4$ °C) с немодифицированным, однако скорость кристаллизации значительно выше и процесс заканчивается при $1364,4$ °C. Начало выделения карбидов и эвтектики происходит на 11 °C раньше, чем в немодифицированном сплаве, а окончание этого процесса характеризуется тепловым эффектом при ~ 1320 °C, что соответствует сплаву без модифицирования. В результате формируется дисперсная эвтектика и карбиды глобулярного типа (рис. 3).

Модифицирование жаропрочного никелевого сплава приводит к снижению температуры начала выделения упрочняющей γ' -фазы. В сплаве с добавками она составляет $1313,6$ °C, тогда как в сплаве без добавок это происходит при $1317,9$ °C. Температура же окончания кристаллизационных превращений в модифицированном сплаве по сравнению

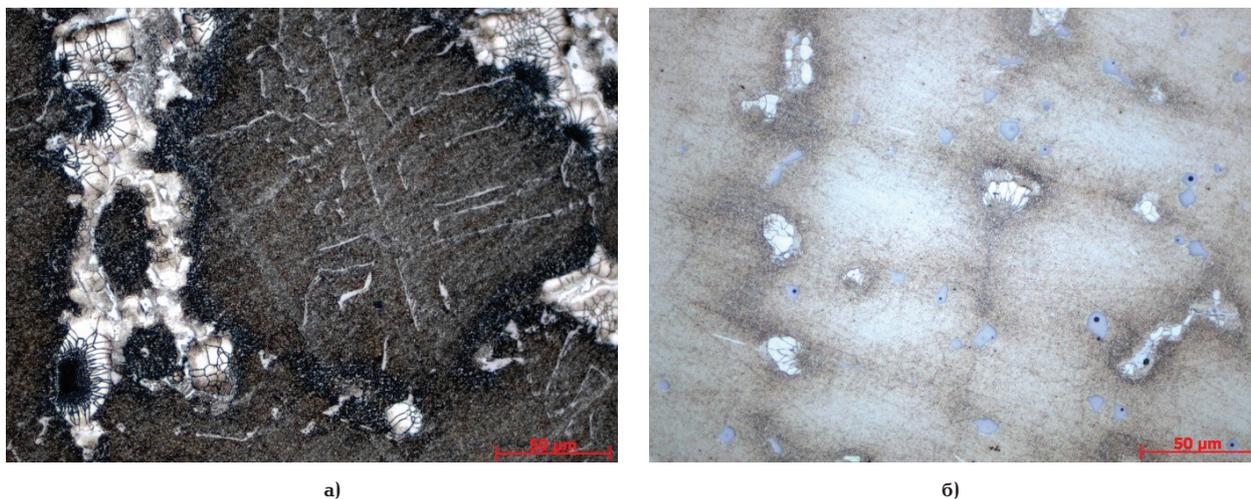


Рис. 3. Морфология эвтектики и карбидов в сплаве: немодифицированном (а) и модифицированном (б)

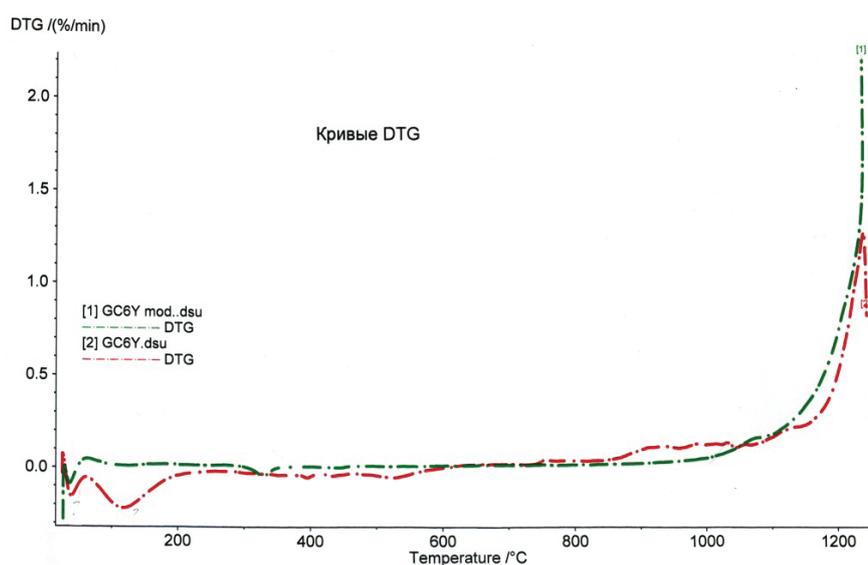


Рис. 4. ДТГ-кривые сплава: 1 — модифицированного; 2 — немодифицированного

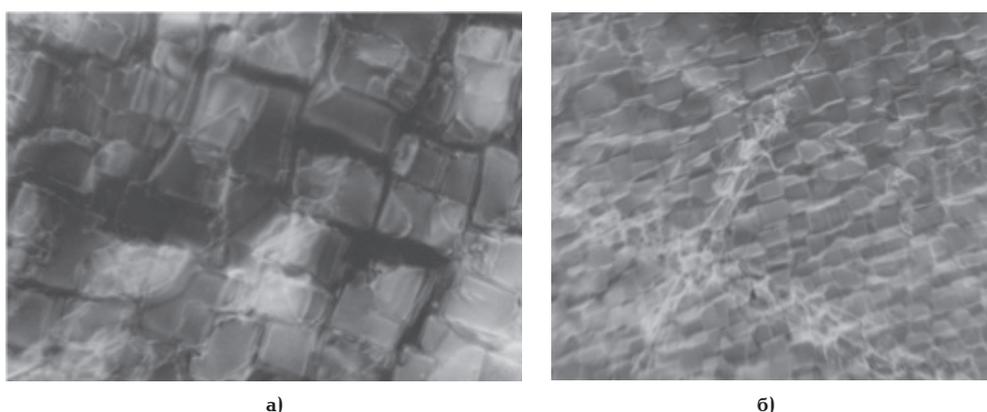


Рис. 5. Упрочняющая γ' -фаза ($\times 17000$) в сплаве: а) немодифицированном; б) модифицированном

с немодифицированным, наоборот, повышается и составляет 1265°C против 1246°C соответственно.

На рис. 4 показаны кривые, полученные методом дифференциальной термогравиметрии, показывающие скорость изменения массы образца при нагреве. Видно, что в диапазоне температур рас-

творения γ' -фазы в немодифицированном сплаве скорость резко возрастает, а в модифицированном сплаве таких прыжков не наблюдается. Это связано с большой дисперсностью и плотностью γ' -фазы в модифицированном сплаве по сравнению с немодифицированным (рис. 5).

Таким образом, совокупность выделений γ' -фазы от наноразмерного уровня до 7 мкм, получаемых при введении смесей тугоплавких соединений, позволяет не применять закалку из двухфазной зоны, которая в настоящее время используется для значительного количества отечественных и зарубежных жаропрочных сплавов на основе никеля. При этом обеспечивается комплекс высокой прочности, термостойкости и сопротивления малоциклового усталости.

Проведенные исследования показали, что микрولةгирование исследуемого жаропрочного суперсплава на основе никеля комплексными добавками существенно изменяет не только структурный состав сплава, но и влияет на условия выделения основной и избыточной фаз в процессе кристаллизации. В модифицированном сплаве из-за повышения температуры солидуса наблюдается сужение интервала кристаллизации структурных составляющих сплава. Кроме того, в начале процесса кристаллизации скорость роста твердого раствора в модифицированном сплаве значительно выше. Также повышаются и температуры разделения эвтектических и упрочняющих фаз.

Выявлены следующие особенности кристаллизации:

— γ -твердый раствор в модифицированном сплаве по сравнению с немодифицированным в начале кристаллизации выделяется быстрее;

— интервал кристаллизации основных фазовых составляющих сплава в модифицированном сплаве меньше, чем в немодифицированном, и составляет всего 18 °С;

— в сплаве с микрولةгирующими добавками карбиды MeC выделяются в стартовой фазе кристаллизации, а не в финальной, как это происходит в сплаве без добавок;

— упрочняющая γ' -фаза в результате модифицирования кристаллизуется при более низкой температуре.

Таким образом, применение модифицирования тугоплавкими частицами позволяет оказывать дополнительное воздействие на структуру и свойства сплавов на основе никеля без термической обработки.

Библиографический список

1. Каблов Е. Н., Голубовский Е. Р. Жаропрочность никелевых сплавов. М.: Машиностроение, 1998. 463 с. ISBN 5-217-02883-1.
2. Летников М. Н., Ломберг Б. С., Оспенникова О. Г. [и др.] Влияние скорости охлаждения при закалке на микроструктуру и свойства жаропрочного деформируемого никелевого сплава ВЖ175–ИД // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 2 (55). С. 21–30. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-21-30.
3. Каблов Е. Н. Литые лопатки газотурбинных двигателей: сплавы, технология, покрытия. М.: МИСИС, 2001. 631 с. ISBN 5-87623-080-4.
4. Пигрова Г. Д., Рыбников А. И. Карбидные фазы в сплаве ЖС–32 // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2013. № 12 (702). С. 21–23.
5. Petronić S., Milosavljević A. Heat Treatment Effect on Multicomponent Nickel Alloys Structure // *FME Transactions*. 2007. Vol. 35, no. 4. P. 189–193.
6. Овсепян С. В., Ломберг Б. С., Бахрадзе М. М. [и др.] Термическая обработка деформируемых жаропрочных ни-

келевых сплавов для дисков ГТД // *Вестник МГТУ им. Н. Э. Баумана. Сер. «Машиностроение»*. 2011. Vol. S. 2. С. 122–130.

7. Еремин Е. Н., Филиппов Ю. О., Миннеханов Г. Н. [и др.] Исследование структурных изменений в модифицированном жаропрочном никелевом сплаве // *Омский научный вестник*. 2011. № 3 (103). С. 65–70.

8. Еремин Е. Н., Филиппов Ю. О., Еремин А. Е. [и др.] Изменения упрочняющей γ' -фазы в жаропрочном сплаве при его модифицировании // *Омский научный вестник*. 2014. № 1 (127). С. 58–62.

9. Монастырский В. П. Особенности интерпретации термической кривой при ДТА и ДСК никелевых жаропрочных сплавов // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2011. Т. 77, № 8. С. 23–29.

10. Borttinger W. J., Kattner U. R., Moon K.-W. [et al.]. DTA and heat-flux DSC measurement of alloy melting and freezing // *NIST*. 2006. DOI: 10.1016/B978-008044629-5/50005-7.

11. Dong H. B., Hunt J. D. A numerical model for a heat flux DSC: determining heat transfer coefficient within a DSC // *Materials Science and Engineering: A*. 2005. Vol. 413–414. P. 470–473. DOI: 10.1016/j.msea.2005.09.023.

12. D'Souza N., Lekstrom M., Dai H.J. [et al.] Quantitative characterization of last stage solidification in nickel base superalloy using enthalpy based method // *Mater. Sci. Technol*. 2007. Vol. 23, no. 9. P. 1085–1092.

ФИЛИППОВ Юрий Олегович, кандидат технических наук, доцент кафедры «Машиностроение и материаловедение», секция «Оборудование и технология сварочного производства».

SPIN-код: 4766-1795

AuthorID (РИНЦ): 175491

ЕРЕМИН Евгений Николаевич, доктор технических наук, профессор (Россия), заведующий кафедрой «Машиностроение и материаловедение», декан машиностроительного института.

SPIN-код: 2894-2461

AuthorID (РИНЦ): 175269

ORCID: 0000-0001-7357-8194

AuthorID (SCOPUS): 6603904601

ResearcherID: J-4245-2013

СЕДЫХ Дарья Александровна, кандидат технических наук, доцент кафедры «Машиностроение и материаловедение», секция «Материаловедение и технология конструкционных материалов».

SPIN-код: 6709-8398

AuthorID (РИНЦ): 762301

ORCID: 0000-0001-5535-0663

AuthorID (SCOPUS): 56909925300

КРОПОТИН Олег Витальевич, доктор технических наук, доцент (Россия), профессор кафедры «Физика».

SPIN-код: 4218-4900

AuthorID (РИНЦ): 118225

Адрес для переписки: weld_techn@mail.ru

Для цитирования

Филиппов Ю. О., Еремин Е. Н., Седых Д. А., Кропотин О. В. Особенности строения никелевого сплава; условия кристаллизации и выделения основных и избыточных фаз при модифицировании // *Омский научный вестник*. 2020. № 5 (173). С. 35–39. DOI: 10.25206/1813-8225-2020-173-35-39.

Статья поступила в редакцию 04.09.2020 г.

© Ю. О. Филиппов, Е. Н. Еремин, Д. А. Седых, О. В. Кропотин