

УДК 669.245.018.044:620.193.53

Т.В. ТИХОМИРОВА, С.В. ГАЙДУК

Государственное предприятие Запорожское машиностроительное конструкторное бюро «Прогресс» им. академика А.Г. Ивченко, Украина Запорожский национальный технический университет, Украина

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ CALPHAD ВЛИЯНИЯ ОТНОШЕНИЯ ВОЛЬФРАМА К КРЕМНИЮ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КОБАЛЬТОВОГО СПЛАВА

Представлено обоснование перспективы изучения кобальтовых сплавов и краткое сравнение существующих марок материалов. Представлены результаты расчета фазового состава промышленных сплавов ХТН-61 и ВЗК и опытных составов сплава на кобальтовой основе методом CALPHAD. Проанализированы результаты полученных расчетов и оценена эффективность данного метода. Расчетным CALPHAD-методом оценено влияние соотношения вольфрама к кремнию на фазовый состав и основные температурные характеристики кобальтового сплава ВЗК. Выполнен сравнительный металлографический анализ микроструктуры опытного сплава с микроструктурой существующих материалов.

Ключевые слова: износостойкие сплавы, жаропрочные кобальтовые сплавы; система легирования; фазовый состав; карбиды; характеристические температуры.

1. Введение

Сплавы на кобальтовой основе широко применяются для деталей авиационных двигателей европейских и американских компаний. Номенклатура разработанных сплавов достаточно широкая. При этом, по области применения кобальтовые сплавы можно условно разделить на две группы:

— группа конструкционных материалов. Кобальтовые сплавы этой группы используются для изготовления деталей горячего тракта, таких как лопатки сопловые и рабочие, проставки, демпферы. Своей популярностью эта группа сплавов обязана комплексу механических свойств и технологичности: прежде всего это жаростойкость и жаропрочность, хорошие литейные свойства и свариваемость;

— группа наплавочных материалов, так называемых стеллитов. Эта группа сплавов используется для восстановления профиля деталей после эксплуатации, местное изменение свойств — повышения твердости, износостойкости и прочности, как инструмента, так и конструкционных деталей [1].

Однако, при всей широте номенклатуры импортных кобальтовых сплавов, в отечественной промышленности номенклатура ограничена тремя марками — ВЗК, ХТН-61 и ХТН-62. Данная группа сплавов применяется в качестве износостойких пластин для напайки и напайки на рабочие поверхности бандажных

полок рабочих лопаток турбины двигателей ГП «Ивченко-Прогресс» [2].

Применение наплавочных материалов позволяет не только восстановить геометрию детали после эксплуатации, но и изменить поверхностные свойства детали, в частности лопаток, сохраняя основные требуемые характеристики.

Ограниченная номенклатура отечественных износостойких стеллитов не позволяет расширить область применения кобальтовых сплавов: с одной стороны из-за высокой стоимости сплавов типа ХТН, с другой стороны из-за ограниченных температурных возможностей промышленного сплава ВЗК.

2. Формулирование проблемы

Сплавы ХТН-61 и ХТН-62 применяются в основном для рабочих лопаток 1-й ступени с рабочей температурой на бандажных полках 1050-1100 °С. Сплавы ХТН-61 и ХТН-62 обладают хорошими характеристиками износостойкости и прочности. Так, внедрение в промышленное производство напайки пластин из сплава ХТН-61 позволило увеличить ресурс лопаток в 2 раза с 3000 до 6000 часов.

Однако, практика показала, что в процессе эксплуатации поверхность паянных пластин или наплавов из сплава типа ХТН приобретает так называемый «губчатый» рельеф (рис.1а), который является результатом окисления карбидов типа МС на основе ниобия. Губчатый

рельеф является дефектом и требует удаления пластины или наплавки с последующим восстановлением геометрии поверхности.

Сплав ВЗК применяется как наплавка для восстановления геометрии рабочих лопаток, которые эксплуатируются при температуре не выше 800 °С. Наплавки из этого сплава после эксплуатации в горячих зонах сохраняют свою геометрию, имеют более равномерный износ и окисление (рис. 1б).

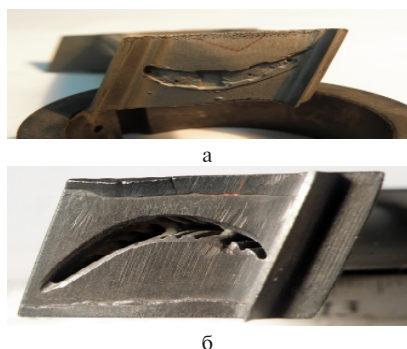


Рис. 1. Внешний вид контактных торцов рабочих лопаток 1-й ступени после эксплуатации: а – наплавка ХТН-61; б – наплавка ВЗК

Структура современных жаропрочных кобальтовых сплавов представляет собой аустенитную матрицу (твердый раствор) и различные карбидные и интерметаллидные фазовые выделения.

Анализируя химический состав (табл. 1) промышленных марок ВЗК и ХТН-61, видно, что данные материалы имеют разный уровень легирования тугоплавкими элементами, а также различный уровень температурной работоспособности, так как данные сплавы предназначены для различных условий эксплуатации.

Из табл. 1 видно, что сплав ВЗК имеет более высокое содержание хрома, в сравнении со сплавом ХТН-61, что обеспечивает более высокую жаростойкость и коррозионную стойкость. При этом сплав ВЗК имеет более низкое содержание углерода и сравнительно невысокое содержание тугоплавких легирующих элементов, влияющих на уровень температуры плавления твердого раствора. Карбиды и силициды, образующиеся в структуре сплава, более устойчивы к окислению при эксплуатации.

Сплав ХТН-61 более легирован, в сравнении со сплавом ВЗК, за счет чего имеет более высокую температуру эксплуатации. Повышение износостойкости этого сплава достигается за счет выделения карбидов типа МС на основе ниобия. Однако карбиды ниобия не обладают достаточной жаростойкостью и в процессе эксплуатации окисляются, что приводит к образованию губчатого рельефа (рис. 2). При этом

содержание хрома в составе сплава находится на 10% (по массе) ниже уровня легирования сплава ВЗК, что негативно сказывается на коррозионной стойкости сплава ХТН-61.

Таблица 1
Содержание основных легирующих элементов в составе промышленных сплавов ХТН-61 и ВЗК

Марка сплава	Массовая доля содержания элементов, %								
	С	Cr	W	Ni	Nb	Si	Al	Mo	Co
ХТН-61	1,7-1,9	19,0-21,0	2,7-3,3	-	15,0-16,0	-	0,8-1,2	1,8-2,2	Осн.
ВЗК	1,0-1,3	28,0-32,0	4,0-5,0	0,5-2,0	-	2,0-2,75	-	-	Осн.

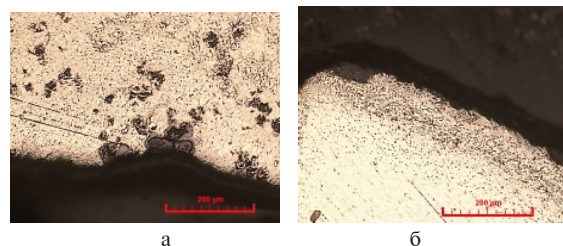


Рис. 2. Окисление наплавленного материала: а – сплав ХТН-61; б – сплав ВЗК

3. Анализ химического и фазового состава

В связи с расширяющимися потребностями в области наплавочных материалов, в данной работе с применением расчетного метода CALPHAD [3] исследовано и оценено влияние соотношения вольфрама к кремнию в сплаве ВЗК (средний уровень легирования) на фазовый состав и характеристические температуры. Исследования были проведены с целью повышения температурной работоспособности сплава ВЗК, при улучшении комплекса технологических и служебных характеристик.

Для повышения рабочей температуры сплава ВЗК предложено повышение в его составе соотношения вольфрама к кремнию W/Si с целью повышения термодинамической стойкости и стабильности фаз.

Эффективность метода CALPHAD заключается в достаточно быстром получении необходимого объема достоверной информации по расчетному прогнозированию термофизических процессов, основанных на надежных физических принципах, что имеет ряд значительных преимуществ по сравнению с результатами, получаемыми статистическими методами [4]. Расчеты, полученные методом компьютерного моделирования, позволяют без многократных промежуточных экспериментальных плавов выбрать оптимальный химический состав с необходимыми структурными параметрами. Данный подход позволяет существенно сократить количество экспериментов, дорогостоящие материалы и промышленные ресурсы, а также затраты времени на научные исследования.

Таблица 2
Среднее содержание основных легирующих элементов в исследованных составах

Марка сплава	Массовая доля содержания элементов, %								
	C	Co	Cr	Ni	W	Si	Nb	Al	Mo
ВЗК	1,2	60,7	30,0	1,2	4,5	2,4	-	-	-
1	1,2	58,8	30,0	2,0	5,0	3,0	-	-	-
2	1,2	58,3	30,0	2,0	6,0	2,5	-	-	-
3	1,2	57,8	30,0	2,0	7,0	2,0	-	-	-
4	1,2	57,3	30,0	2,0	8,0	1,5	-	-	-
5	1,2	56,8	30,0	2,0	9,0	1,0	-	-	-
6	1,2	56,3	30,0	2,0	10,0	0,5	-	-	-
7	1,2	55,8	30,0	2,0	11,0	-	-	-	-
ХТН-61	1,8	56,7	20,0	-	3,0	-	15,5	1,0	2,0

При охлаждении (кристаллизации) или нагреве в многокомпонентных кобальтовых сплавах протекает ряд фазовых превращений, определяющих фазовый состав и конечную структуру. Структура и химический состав фаз предопределяют температурные интервалы протекания основных фазовых превращений, к которым относятся плавление γ -твердого раствора, растворение или выделение карбидов различного типа, неравновесных эвтектических выделений.

Компьютерное моделирование процессов охлаждения (кристаллизации) для конкретного состава осуществлялось от температуры жидкого состояния (1400 °С) до комнатной температуры (20 °С), либо при нагреве в обратном порядке, с температурным шагом 10 °С внутри всего температурного диапазона.

Пошаговое изменение соотношения W/Si в исследуемом диапазоне легирования вольфрамом W (5,0-11,0)% с шагом 1% и кремнием Si (0,0-3,0%) с шагом 0,5% по массе, позволило рассчитать влияние данного соотношения на фазовый состав и характеристические температуры выделения или растворения фаз индивидуально для конкретного опытного состава. Для получения прогноза химического состава фаз выполнены сравнительные расчеты CALPHAD-методом [3] индивидуально для каждого опытного состава. Наиболее вероятный фазовый состав опытных сплавов и их характеристические температуры представлены в таблицах 3-7, в сравнении со сплавами ВЗК и ХТН-61.

Из таблицы 3 видно, что фазовый состав исследованных сплавов отличается. Так, в сплаве ХТН-61 γ -твердый раствор упрочнен в основном карбидами типа MC (16,2% по массе) на основе ниобия, следующего состава: Nb – 89,15%; C – 10,85%, при этом при кристаллизации вероятно выделение небольшого количества

μ -фазы (3,4%). Температура полного растворения карбидов данного типа составляет ~ 1350 °С, что выше температуры солидус (1347 °С) для сплава ХТН-61. Поэтому работоспособность сплава ХТН-61 определяется уровнем ниже температуры плавления твердого раствора (солидус - t_s) на 200-250 °С, что соответствует температурному диапазону 1050-1100 °С.

Расчеты показали, что в исходном сплаве ВЗК - твердый раствор упрочнен в основном карбидами типа $M_{23}C_6$ на основе хрома (17,8%), при этом вероятно выделение карбидов типа M_6C (7,9%) на смешанной основе. Температуры полного растворения карбидов данных типов составляют 1009 °С и 1241 °С соответственно (табл. 3, 5-7), что ниже температуры плавления твердого раствора (солидус 1276 °С). Поэтому работоспособность сплава ВЗК определяется температурным уровнем ниже полного растворения карбидов основного типа $M_{23}C_6$ (1009 °С) на 200-250 °С, что составляет 750-800 °С.

Анализ результатов фазового состава опытного сплава №6, содержащим вольфрама 10% и кремния 0,5% по массе показал, что γ -твердый раствор упрочнен в основном карбидами типа $M_{23}C_6$ на основе хрома (30,9%) по массе, при этом в структуре практически отсутствуют карбиды типа M_6C (табл. 3).

Таблица 3
Расчетный фазовый состав опытных сплавов

Фаза, %	№ опытного состава								
	ВЗК	1	2	3	4	5	6	7	ХТН-61
	74,3	73,1	73,0	72,9	72,0	68,5	68,5	67,9	69,4
MC	-	-	-	-	-	-	-	-	16,2
$M_{23}C_6$	17,8	15,8	17,1	18,2	21,8	27,1	30,9	22,6	1,6
M_6C	7,9	11,1	10,0	8,9	6,3	4,4	0,6	-	-
μ	-	-	-	-	-	-	-	9,6	3,4

Таблица 4
Расчетный состав γ -твердого раствора

№ сплава	Состав γ -твердого раствора, % (по массе)							
	Cr	Ni	W	Si	Co	Nb	Al	Mo
ВЗК	20,6	1,5	0,9	1,9	75,1	-	-	-
1	21,7	2,6	0,7	2,1	72,9	-	-	-
2	21,5	2,6	1,1	1,9	72,9	-	-	-
3	21,2	2,6	1,8	1,6	72,8	-	-	-
4	20,5	2,7	2,5	1,4	72,9	-	-	-
5	19,4	2,9	2,8	1,2	73,7	-	-	-
6	19,4	2,4	3,6	0,7	73,9	-	-	-
7	19,4	2,3	4,3	-	74,0	-	-	-
ХТН-61	17,9	-	3,9	-	74,1	-	2,3	1,8

Таблица 5
Расчетный состав карбидов типа $M_{23}C_6$

№ сплава	Химический состав карбидов $M_{23}C_6$, % (по массе)					
	C	Cr	Nb	W	Mo	Co
ВЗК	5,47	76,13	-	2,72	-	15,68
1	5,49	77,43	-	2,27	-	14,72
2	5,44	76,48	-	3,50	-	14,49
3	5,38	75,29	-	5,10	-	14,23
4	5,32	74,11	-	6,50	-	14,07
5	5,32	73,35	-	6,60	-	14,73
6	5,29	73,06	-	7,23	-	14,42
7	5,31	73,52	-	6,89	-	14,28
ХТН-61	5,04	57,2	0,57	0,57	19,17	17,45

Таблица 6
Расчетный состав карбидов типа M_6C

№ сплава	Химический состав карбидов M_6C , % (по массе)					
	C	Cr	Ni	W	Si	Co
ВЗК	2,83	14,40	0,55	42,32	11,92	27,98
1	2,99	16,79	0,98	37,40	12,88	28,95
2	2,72	12,78	0,89	46,00	11,13	26,49
3	2,46	9,56	0,83	53,76	9,22	24,17
4	2,27	7,62	0,83	59,21	7,61	22,46
5	-	-	-	-	-	-
6	-	-	-	-	-	-
7	-	-	-	-	-	-
ХТН-61	-	-	-	-	-	-

Таблица 7
Расчетные значения характеристических температур для опытных сплавов

№ состава	Характеристические температуры, °C				
	t_L	t_S	MC	$M_{23}C_6$	M_6C
ВЗК	1315	1276	-	1009	1241
1	1296	1274	-	1002	1274
2	1303	1272	-	1054	1273
3	1311	1269	-	1108	1269
4	1318	1267	-	1164	1224
5	1326	1267	-	1213	-
6	1334	1267	-	1255	-
7	1342	1267	-	1272	-
ХТН-61	1370	1347	1350	677	-

Расчеты состава фаз показали, что в структуре образцов опытного состава №6 за счет увеличения. В тоже время, в опытном составе №7, содержащем вольфрам 11% по массе, без кремния, вероятно выделение в процессе кристаллизации μ -фазы следующего состава: Ni – 4,16%; Co – 26,44%; Cr – 1,80%; W – 67,60%. Для обеспечения структурной стабильности верхний предел легирования вольфрамом в сплаве ВЗК должен быть ограничен 10,5% по массе. Таким образом, наиболее оптимальным, с точки зрения структурной и фазовой стабильности, является опытный со-

став №6, содержащий вольфрам 10% и кремний 0,5% по массе.

Для сравнительных металлографических исследований были проведены плавки образцов из опытного состава №6 и сплавов ВЗК, ХТН-61 в соответствии с серийной технологией. Термическая обработка (ТО) образцов опытного состава №6 проводилась по режиму для сплава ВЗК при 1230 °C. Для образцов сплава ХТН-61 термообработка проводилась при 1270 °C.

На рис. 3 представлены микроструктуры исследованных сплавов ВЗК, опытного состава №6 и ХТН-61 после соответствующих режимов ТО.

Металлографические исследования показали, что в структурах исходных сплавов ВЗК, ХТН-61 и в опытном составе №6 в литом состоянии μ -фаза не идентифицирована. При этом, расчеты CALPHAD-методом фазового состава исследованных сплавов показали хорошую согласованность с металлографическими данными.

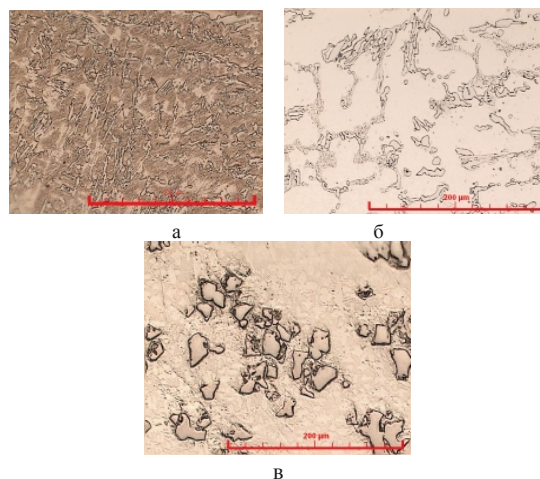


Рис. 3. Микроструктура исследованных сплавов после термической обработки ($\times 200$): а – сплав ВЗК; б – состав № 6; в – сплав ХТН-61

4. Выводы

1. Результаты расчета фазового состава и химического состава фаз для опытного состава №6 и сплавов ВЗК и ХТН-61, полученные методом CALPHAD, хорошо согласуются с результатами металлографических исследований.

2. Установлено, что оптимальное соотношение W/Si достигается в опытном составе №6, содержащем вольфрама 10% и кремния 0,5% по массе, что позволяет повысить температурный уровень работоспособности сплава ВЗК на 200-250 °C, что составляет 1000-1050 °C. При этом верхняя граница легирования вольфрамом не должна превышать 10,5% по массе.

3. Дальнейшее увеличение соотношения W/Si за счет повышения содержания вольфрама

может привести к снижению структурной и фазовой стабильности.

Литература

1. Суперсплавы II: Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок [Текст]/ Под ред. Симса Ч.Т., Столоффа Н.С., Хагеля У.К.: Пер с англ. в 2-х книгах. Кн. 1/ Под ред. Шалина Р.Е. – М.: Металлургия, 1995. – 384 с.

2. Сравнительные характеристики сплавов для упрочнения бандажных полок рабочих лопаток [Текст] / Пейчев Г.И., Замковой В.Е., Андрейченко Н.В. // Двигатели и энергоустановки аэрокосмических летательных установок.- 2010.- №9. - С. 102-105.

3. Saunders N. The Application of CALPHAD Calculations to Ni-Based Superalloys [Текст] / N. Saunders, M. Fahrman, C.J. Small // In «Superalloys 2000» eds. K.A. Green, T.M. Pollock and R.D. Kissinger. – TMS. - Warrendale. – 2000. – p. 803.

4. Горбачев И.И. Термодинамическое моделирование системы Fe–V–Nb–C–N на основе CALPHAD-метода [Текст] / И.И. Горбачев, В.В. Попов // ФММ. - 2011. - №5. - С. 518–525.

5. Попов В.В. Анализ растворимости карбидов, нитридов и карбонитридов в сталях методами компьютерной термодинамики [Текст] / В.В. Попов, И.И. Горбачев // ФММ. - 2005. - №3. - С. 69–82.

Поступила в редакцию 20.06.2014

Т.В.Тихомирова, С.В.Гайдук. Дослідження методом calphad впливу співвідношення вольфраму до кремнію на фазовий склад та характеристичні температури кобальтового сплаву

Представлене обґрунтування перспективи вивчення кобальтових сплавів та коротке порівняння існуючих марок матеріалів. Виконан розрахунок фазового складу промислових сплавів ХТН-61 і ВЗК та дослідних складів сплаву на кобальтовій основі методом CALPHAD. Проаналізовані отримані результати та виконана оцінка ефективності цього методу. Розрахунковим CALPHAD-методом виконана оцінка та аналіз впливу співвідношення вольфраму до кремнію на фазовий склад та основні температурні характеристики кобальтового сплаву ВЗК за допомогою розрахункового CALPHAD-метода. Виконан порівняльний металографічний аналіз мікроструктури дослідного сплаву з мікроструктурою існуючих матеріалів.

Ключові слова: зносостійкі сплави, жароміцні кобальтові сплави, система легування, фазовий склад, карбіди, характеристичні температури.

T.V. Tykhomyrova, S.V. Gayduk. Research of influence of the relation of tungsten to silicon on phase structure and characteristic temperatures of the cobalt alloy by method calphad

There is presented the substantiation of prospect of studying of cobalt alloys and short comparison of existing industrial cobalt alloys. A phase structures of industrial alloys HTN-61 and V3K and skilled structures of an alloy on a cobalt basis is calculated by method CALPHAD. Results of the spent calculations are analyzed and efficiency of the given method is estimated. The settlement CALPHAD-method estimates influence of a parity of tungsten to silicon on phase structure and the basic temperature characteristics of cobalt alloy V3K. It is executed comparative metallographic analysis of a microstructure of a skilled alloy with a microstructure of existing materials.

Key words: high-temperature strength cobalt alloy, wear resistance alloy, alloysystem, phase composition, carbide, characteristics tempratures.