

УДК 669.245.018.044:620.193.53

Канд. техн. наук С. В. Гайдук, канд. техн. наук В. В. Кононов

Запорожский национальный технический университет, г. Запорожье

РАСЧЕТ ФАЗОВОГО СОСТАВА ЛИТЕЙНОГО СВАРИВАЕМОГО ЖАРОПРОЧНОГО КОРРОЗИОННОСТОЙКОГО НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА МЕТОДОМ CALPHAD

С помощью компьютерного моделирования процесса кристаллизации, основанного на термодинамических расчетах CALPHAD-метода, рассчитан фазовый состав многокомпонентной никелевой системы Ni-14,5Cr-4,5Co-3,0Al-3,0Ti-6,5W-2,0Mo-2,5Ta-0,3Hf-0,015Zr-0,015B-0,10C. Результаты расчетов химического состава фаз приведены в сравнении с экспериментальными данными, полученными методом электронной микроскопии.

Ключевые слова: литейные жаропрочные коррозионностойкие никелевые сплавы, система легирования, метод CALPHAD, структура, фазовый состав.

Введение

По мере совершенствования системы легирования жаропрочных никелевых сплавов усложняется их микроструктура и изменяется фазовый состав. Кроме основных фаз: γ - твердого раствора, высокодисперсной γ' - фазы, выделяющейся из γ - твердого раствора, и карбидов типа MC, выделяются избыточные фазы, представляющие собой эвтектику $\gamma' + \gamma$, карбиды других типов ($M_{23}C_6$, Me_6C), фазы на основе твердого раствора одного из элементов: (хром, кобальт) σ - фаза, (вольфрам, молибден) μ - фаза и т. д. Условия образования этих фаз в процессе кристаллизации, специфика их формирования, морфология и количество, а также зависимость химического состава фаз от химического состава сплава исследованы недостаточно [1–5].

Постановка задачи

Целью настоящей работы являлось исследование структуры и фазового состава многокомпонентной системы Ni-14,5Cr-4,5Co-3,0Al-3,0Ti-6,5W-2,0Mo-2,5Ta-0,3Hf-0,015Zr-0,015B-0,10C (сплав ЖСЗЛС-М, средний уровень легирования) с помощью компьютерного моделирования термодинамических процессов, основанных на расчетном методе CALPHAD, в сравнении с результатами прямого эксперимента, полученными методом электронной микроскопии.

С помощью компьютерного моделирования термодинамических процессов, основанного на расчетном методе CALPHAD, по исходному химическому составу сплава проводились прогнозирующие расчеты по наиболее вероятному выделению в структуре типа фаз и их количества, а также химического состава фаз после кристаллизации.

Состав фаз исследованного сплава также определялся экспериментально на электронном микроскопе JEOL JSM–6360LA с системой энергодисперсионного микроанализа JED-2300 с помощью микрозондового анализа и в режиме картирования. Данным методом изучалась морфология, количество и химический состав выделившихся фаз в сплаве. Перевод значений качественного в количественный анализ производился автоматически по программе прибора. Относительная погрешность метода составляет $\pm 0,1\%$ (по массе).

Результаты расчета фазового состава литейного свариваемого жаропрочного коррозионностойкого никелевого сплава сравнивались с данными, полученными экспериментально при помощи электронной микроскопии.

Анализ результатов

Эффективность метода CALPHAD заключается в достоверных прогнозирующих расчетах, основанных на надежных физических принципах, а не чисто статистических методах, например, как регрессионный анализ. Данным подходом могут быть преодолены многие из недостатков статистических методов. В работе показано, что с помощью компьютерного моделирования термодинамических процессов можно надежно прогнозировать фазовый состав и структуру в зависимости от химического состава конкретного сплава [6].

Результаты, полученные компьютерным моделированием процесса кристаллизации, позволяют с высокой степенью достоверности рассчитать тип, количество, температуры выделяющихся фаз, а также химический состав фаз в зависимости от системы легирования сплава [7–12].

Компьютерное моделирование процесса кристаллизации сплава осуществлялось от температуры жидкого состояния (1400 °С) до комнатной температуры (20 °С) с температурным шагом 10 °С по всему диапазону, что позволило определить температурную последовательность выделения фаз в процессе кристаллизации.

Компьютерное моделирование выделения фаз в процессе кристаллизации исследованного сплава в температурном диапазоне (20–1400 °С) показало, что наиболее вероятным является выделение основных фаз в следующем порядке (приводятся температуры начала выделения): карбиды типа MC ($t_{MC} \sim 1334$ °С); γ - твердый раствор ($t_{\gamma} \sim 1290$ °С); эвтектика $\gamma' + \gamma$ ($t_{\gamma + \gamma'} \sim 1210$ °С); интерметаллиды типа (Ni_3Al) γ' - фаза ($t_{\gamma'} \sim 1165$ °С); карбиды типа $M_{23}C_6$ ($t_{M_{23}C_6} \sim 1028$ °С). Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными, приведенными в работах [4, 13, 14].

Термодинамические расчеты показали, что вероятно выделение незначительного количества боридов типа M_3B_2 (1079 °С), а также некоторых метастабильных фаз: интерметаллида типа Ni_5M (560 °С); σ - фазы (534 °С); μ - фазы (414 °С). Компьютерное моделирование показало, что с термодинамической точки зрения выделение фаз данного типа возможно, но маловероятно, так как данные фазы имеют низкие температуры выделения из γ - твердого раствора.

В табл. 1 приведены расчетные данные по типу и количеству фаз, которые с наибольшей вероятностью выделяются и сформируют структуру сплава системы Ni-14,5Cr-4,5Co-3,0Al-3,0Ti-6,5W-2,0Mo-2,5Ta-0,3Hf-0,015Zr-0,015B-0,10C после кристаллизации.

Таблица 1 – Расчетные значения типа и количества фаз в сплаве системы Ni-14,5Cr-4,5Co-3,0Al-3,0Ti-6,5W-2,0Mo-2,5Ta-0,3Hf-0,015Zr-0,015B-0,10C (в литом состоянии)

Тип и количество основных фаз при 20 °С, % (масс.)				
γ	γ'	MC	$M_{23}C_6$	M_3B_2
54,13	43,41	1,03	1,25	0,18

Таблица 2 – Расчетный состав фаз для сплава системы Ni-14,5Cr-4,5Co-3,0Al-3,0Ti-6,5W-2,0Mo-2,5Ta-0,3Hf-0,015Zr-0,015B-0,10C после кристаллизации

Тип фазы	Расчетный химический состав фаз при 20 °С, % (масс.)										
	Ni	Cr	Al	Co	Mo	Ta	Ti	W	Hf	C	B/Zr
γ	63,48	20,35	-	4,54	1,41	2,58	-	7,64	-	-	-/-
γ'	72,44	2,87	5,83	1,67	0,41	5,76	6,91	4,11	-	-	-/-
γ' эвт	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MC	-	-	-	-	-	49,85	29,30	-	11,47	9,38	-/-
$M_{23}C_6$	-	71,75	-	-	14,50	-	-	8,60	-	5,15	-/-
M_3B_2	-	19,59	-	-	72,27	-	-	-	-	-	8,14/-

В табл. 2 приведены результаты расчетов химического состава фаз после кристаллизации многокомпонентной системы исследованного литейного свариваемого жаропрочного коррозионностойкого никелевого сплава.

Анализ результатов табл. 2 показал, что в γ - твердом растворе на основе никеля (Ni – 63,48 %) присутствует хром (Cr – 20,35 %), который ~ в 1,5 раза выше, чем его содержание в исходном составе сплава (14,5 %). Наряду с небольшим количеством молибдена (Mo – 1,41%) и тантала (Ta – 2,58 %) в γ - твердом растворе присутствуют кобальт (Co – 4,54%) и вольфрам (W – 7,64%). Содержание кобальта в γ - твердом растворе приблизительно такое же, как и в составе сплава, а вольфрама несколько выше, чем его содержание в составе сплава среднего уровня легирования.

Расчет легирующих элементов в γ' - фазе на основе Ni_3Al показал, что содержание алюминия (Al – 5,83 %) и титана (Ti – 6,91 %), основных γ' - образующих элементов, почти в 2 раза выше, чем их содержание в исходном составе сплава (~ 3,0 %). В состав γ' - фазы входит тантал (Ta – 5,76 %), содержание которого более, чем в 2 раза превышает его среднее содержание в составе сплава (2,5 %). Наряду с незначительным количеством кобальта (Co – 1,67 %), в состав γ' - фазы входит вольфрам (W – 4,11 %), содержание которого несколько ниже, чем в исходном составе сплава (6,5 %) среднего уровня легирования.

Расчеты состава карбидов типа MC показали, что в их состав входит тантал (Ta – 49,85 %) и титан (Ti – 29,30 %). В состав карбидов данного типа входит гафний, содержание которого составляет 11,47 %, при содержании его в составе сплава (Hf – 0,3 %) (табл. 2).

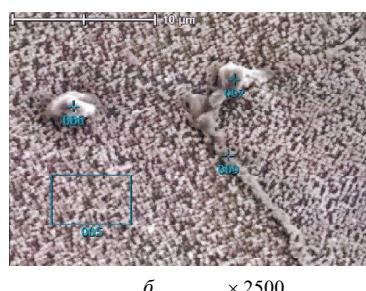
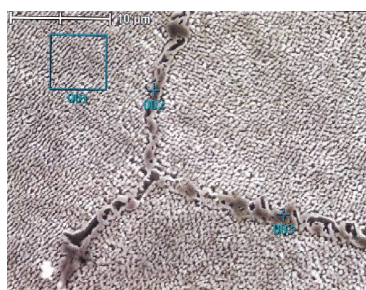
Расчеты состава карбидов типа $M_{23}C_6$ показали, что основой карбидов данного типа является хром (Cr – 71,75%), что говорит о его карбидообразующей способности к формированию карбидов $Cr_{23}C_6$. Наряду с хромом в составе карбидов данного типа присутствуют молибден (Mo – 14,5 %) и вольфрам (W – 8,60 %). Термодинамические расчеты показали, что в состав боридов типа M_3B_2 может входить хром (Cr – 19,59 %) и молибден (Mo – 72,27 %).

Расчет состава эвтектики $\gamma' + \gamma$ затруднен, так как при кристаллизации эвтектических выделений у легирующих элементов нестабильны величины коэффициентов ликвации. Поэтому данные расчетов должны дополняться результатами, полученными экспериментально.

Результаты расчета фазового состава, полученные методом CALPHAD, сравнивались с результатами прямого эксперимента, полученными при помощи электронной микроскопии в режимах микрозондирования и картирования.

На рис. 1 представлена микроструктура исследованного образца сплава ЖСЗЛС-М среднего уровня легирования в литом состоянии с результатами микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) фаз, который позволил идентифицировать фазы по химическому составу (табл. 3, 4).

Из рис. 1 видно, что выделения по границам зерен представляют собой эвтектическую $\gamma + \gamma'$ колонию, которая обогащена γ' -образующими элементами (табл. 4), состоящую из крупных частиц γ' -фазы, разделенных тонкими прожилками γ -твердого раствора. Причем, в процессе охлаждения γ -твердый раствор дораспадается с образованием более мелкодисперсной фракции частиц γ' -фазы ($2000\text{Å} = 0,200 \text{ мкм}$), чем первичная γ' -фаза ($10000\text{Å} = 10 \text{ мкм}$) эвтектического происхождения, которая выделяется из жидкости преимущественно в междендритных областях и по границам зерен.



(007) – карбидная фаза типа $M_{23}C_6$; (009) – эвтектическая $\gamma + \gamma'$ -фаза по границам зерен

Рис. 1. Химический состав фаз сплава системы Ni-14,5Cr-4,5Co-3,0Al-3,0Ti-6,5W-2,0Mo-2,5Ta-0,3Hf-0,015Zr-0,015B-0,10C в литом состоянии: а – (001) – γ -твердый раствор и основная, упрочняющая γ' -фаза; (002, 003) – эвтектическая $\gamma + \gamma'$ -фаза по границам зерен; б – (005) – γ -твердый раствор и основная, упрочняющая γ' -фаза; (006) – карбидная фаза типа MC

Таблица 3 – Тип и количество фаз в микроструктуре сплава системы Ni-14,5Cr-4,5Co-3,0Al-3,0Ti-6,5W-2,0Mo-2,5Ta-0,3Hf-0,015Zr-0,015B-0,10C в литом состоянии, определенных металлографически

Тип и количество основных фаз при 20 °С, % (масс.)				
γ	γ'	MC	$M_{23}C_6$	M_3B_2
55,3-54,1	42,5-43,5	0,95-1,05	1,25-1,30	Не выявлено

В структуре сплава в литом состоянии методом электронной микроскопии идентифицировано выделение первичной фазы эвтектического происхождения типа $\gamma' + \gamma$ на основе никеля. Светлые эвтектические выделения располагаются по границам зерен. Микрозондовое исследование в разных точках показало, что эвтектические выделения имеют несколько отличающийся химический состав от основной упрочняющей γ' -фазы. Установлено, что эвтектические выделения $\gamma' + \gamma$ содержат более высокое содержание γ' -образующих элементов алюминия, титана, тантала (рис. 1, а, б, табл. 4).

Состав карбидов типа MC, определенный экспериментально методом МРСА с помощью электронного микрозонда, а также в режиме картирования, хорошо согласуется с результатами расчетов, проведенные методом CALPHAD. Так, экспериментально показано, что в состав карбидов типа MC входят тантал (Ta – 50,45 %) и титан (Ti – 31,62 %), а по расчету (Ta – 49,85 %) и титан (Ti – 29,30 %) (табл. 2, 4). При этом, следует отметить, что из-за незначительного содержания гафния в составе сплава (Hf – 0,3 %), его экспериментальное определение в составе карбидов типа MC (Hf – 8,81 %) несколько отличается от расчетного (Hf – 11,47 %) (табл. 2, 4, рис. 2).

Данные, полученные методом электронной микроскопии показали, что в состав карбидов типа $M_{23}C_6$ входит в основном хром (Cr – 71,92 %), что хорошо согласуется с результатами расчетов (Cr – 71,75 %). Наряду с хромом в составе присутствуют молибден (Mo – 13,74 %) и вольфрам (W – 9,21 %), а по расчету (Mo – 14,50 %) и (W – 8,60 %) (табл. 2, 4). Карбидные частицы $Cr_{23}C_6$ располагаются по границам зерен рядом с эвтектическими выделениями $\gamma' + \gamma$ (рис. 3).

Следует отметить, что методом электронной микроскопии в структуре сплава после кристаллизации выделение боридной фазы типа M_3B_2 , а также метастабильных избыточных фаз типа γ -, μ -, Ni_5M не обнаружено.

Таким образом, сравнительные результаты, полученные CALPHAD-методом, по определению типа, количества и химического состава фаз, показали хорошую согласованность с экспериментальными данными, полученными методом электронной микроскопии.

Таблица 4 – Химический состав фаз сплава системы Ni-14,5Cr-4,5Co-3,0Al-3,0Ti-6,5W-2,0Mo-2,5Ta-0,3Hf-0,015Zr-0,015B-0,10C в литом состоянии, полученный экспериментально методом электронной микроскопии

Тип фазы	Химический состав фаз при 20 °С, % (масс.)										
	Ni	Cr	Al	Co	Mo	Ta	Ti	W	Hf	C	B/Zr
γ	63,54	20,40	-	4,16	1,48	2,89	-	7,53	-	-	-
γ'	73,37	2,93	5,34	1,59	0,46	5,89	6,13	4,29	-	-	-/-
γ' эвт	77,12	-	6,67	2,77	0,64	6,95	5,85	-	-	-	-/-
MC	-	-	-	-	-	50,45	31,62	-	8,81	9,12	-/-
$M_{23}C_6$	-	71,92	-	-	13,74	-	-	9,21	-	5,13	-/-
M_3B_2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-/-

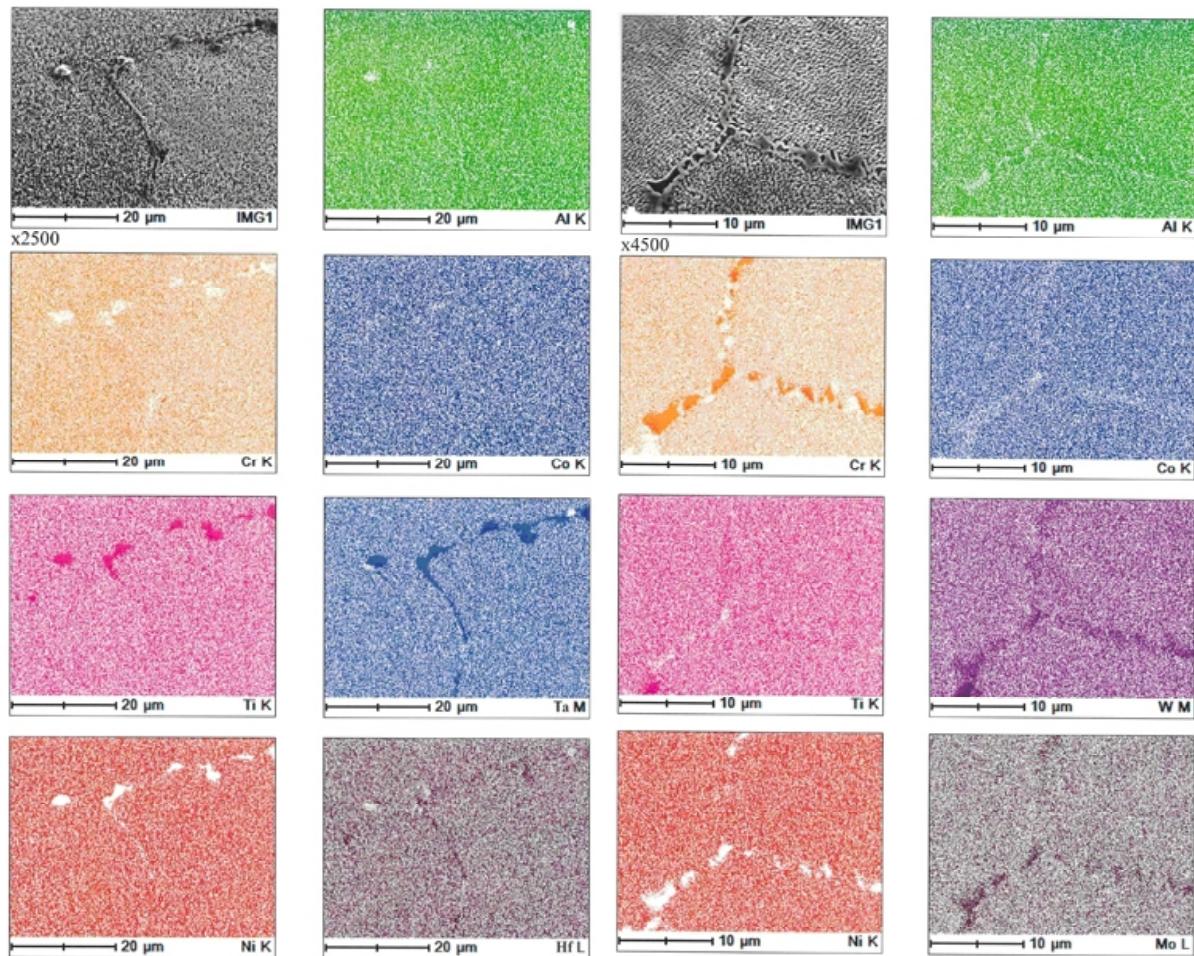


Рис. 2. Результаты МРСА в режиме картирования участка шлифа сплава системы Ni-14,5Cr-4,5Co-3,0Al-3,0Ti-6,5W-2,0Mo-2,5Ta-0,3Hf-0,015Zr-0,015B-0,10C

Рис. 3. Результаты МРСА в режиме картирования участка шлифа сплава системы Ni-14,5Cr-4,5Co-3,0Al-3,0Ti-6,5W-2,0Mo-2,5Ta-0,3Hf-0,015Zr-0,015B-0,10C

Выводы

1. Метод компьютерного моделирования термодинамических процессов при кристаллизации показал высокую достоверность и хорошую согласованность результатов с экспериментальными данными, что позволяет надежно прогнозировать фазовый состав и структуру в зависимости от химического состава сплава.

2. В сплаве системы Ni-14,5Cr-4,5Co-3,0Al-3,0Ti-6,5W-2,0Mo-2,5Ta-0,3Hf-0,015Zr-0,015B-0,10C выделение основных фаз происходит в следующем порядке при температурах: карбиды типа MC ($t_{MC} \sim 1334$ °С); γ - твердый раствор ($t_s \sim 1290$ °С); эвтектика $\gamma' + \gamma$ ($t_{\gamma' + \gamma} \sim 1240$ °С); интерметаллиды типа (Ni_3Al) γ' - фаза ($t_{P.P. \gamma'} \sim 1100$ °С); карбиды типа $M_{23}C_6$ ($t_{M_{23}C_6} \sim 1028$ °С).

3. Карбиды типа MC формируются на основе тантала, в состав которых в значительном количестве входит титан с присутствием гафния. Карбиды типа $M_{23}C_6$ формируются на основе хрома, в состав которых в значительном количестве входит молибден с присутствием вольфрама. Температура выделения карбидов типа $M_{23}C_6$ почти на 300 °C ниже, чем карбидов типа MC, что говорит о более высокой термодинамической стабильности последних.

Список литературы

1. Каблов Е. Н. Литейные жаропрочные сплавы. Эффект С. Т. Кишкина : науч.-техн. сб. : к 100-летию со дня рождения С. Т. Кишкина / Под общ. ред. Е. Н. Каблова. — М. : Наука, 2006. — 272 с.
2. Кишкин С. Т. Литейные жаропрочные сплавы на никелевой основе / Кишкин С. Т., Строганов Г. Б., Логунов А. В. — М. : Машиностроение, 1987. — 116 с.
3. Жаропрочность литейных никелевых сплавов и защита их от окисления / [Б. Е. Патон, Г. Б. Строганов, С. Т. Кишкин и др.] — К. : Наук. думка, 1987. — 256 с.
4. Каблов Е. Н. Литые лопатки газотурбинных двигателей (сплавы, технология, покрытия) / Е. Н. Каблов. — Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Государственный научный центр Российской Федерации. — М. : МИСИС, 2001. — 632 с.
5. Симс Ч.Т. Суперсплавы II. Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок / Ч. Т. Симс, Н. С. Столофф, У. К. Хагель ; пер. с англ. под ред. Р. Е. Шалина. — М. : Металлургия, 1995. — Кн. 1, 2. — 384 с.
6. Saunders N. The Application of CALPHAD Calculations to Ni-Based Superalloys / 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. 803–811.
7. Попов В. В. Анализ растворимости карбидов, нитридов и карбонитридов в сталях методами компьютерной термодинамики. I. Описание термодинамических свойств. Метод расчета / В. В. Попов, И. И. Горбачев // Физика металлов и металловедение. — 2004. — Т. 98. — № 4. — С. 11–21.
8. Попов В. В. Анализ растворимости карбидов, нитридов и карбонитридов в сталях методами компьютерной термодинамики. II. Растворимость карбидов, нитридов и карбонитридов в системах Fe-V-C, Fe-V-N и Fe-V-C-N / В. В. Попов, И. И. Горбачев // Физика металлов и металловедение. — 2005. — Т. 99. — № 3. — С. 69–82.
9. Горбачев И. И. Анализ растворимости карбидов, нитридов и карбонитридов в сталях методами компьютерной термодинамики. III. Растворимость карбидов, нитридов и карбонитридов в системах Fe-Ti-C, Fe-Ti-N и Fe-Ti-C-N / И. И. Горбачев, В. В. Попов // Физика металлов и металловедение. — 2009. — Т. 108. — № 5. — С. 1–12.
10. Горбачев И. И. Термодинамическое моделирование системы Fe-V-Nb-C-N на основе CALPHAD-метода / И. И. Горбачев, В. В. Попов // Физика металлов и металловедение. — 2011. — Т. 111. — № 5. — С. 518–525.
11. Горбачев И. И. Термодинамическое моделирование карбонитридообразования в сталях C-V-N-Ti / И. И. Горбачев, В. В. Попов, А. Ю. Пасынков // Физика металлов и металловедение. — 2012. — Т. 113. — № 10. — С. 1226–1035.
12. Пигрова Г. Д. Карбидные фазы в многокомпонентном суперсплаве на основе Ni-Co-W-Cr-Ta-Re / Г. Д. Пигрова, А. И. Рыбников // Физика металлов и металловедение. — 2013. — Т. 114. — № 7. — С. 647–650.
13. Вертоградский В. А. Исследование фазовых превращений в сплавах типа ЖС методом ДТА / В. А. Вертоградский, Т. П. Рыкова // Жаропрочные и жаростойкие стали и сплавы на никелевой основе. — М. : Наука, 1984. — С. 223–227.
14. Fippen J.S. Using differential thermal analysis to determine phase change temperatures / J.S.Fippen, P.V.Sparks // Metal Progr. — 1979. — № 4. — P. 56–59.

Поступила в редакцию 05.02.2016

Гайдук С.В., Кононов В.В. Розрахунок фазового складу ливарного зварюваного жароміцного корозійностійкого нікелевого сплаву методом CALPHAD

За допомогою комп'ютерного моделювання процесу кристалізації, заснованого на термодинамічних розрахунках CALPHAD-методу, розрахований фазовий склад багатоконпонентної нікелевої системи Ni-14,5Cr-4,5Co-3,0Al-3,0Ti-6,5W-2,0Mo-2,5Ta-0,3Hf-0,015Zr-0,015B-0,10C. Результати розрахунків хімічного складу фаз приведені порівняно з експериментальними даними, отриманими методом електронної мікроскопії.

Ключові слова: ливарні жароміцні корозійностійкі нікелеві сплави, система легування, метод CALPHAD, структура, фазовий склад.

Gayduk S., Kononov V. Phase composition calculation by CALPHAD-method of high-temperature corrosion-resistant weldable nickel-base cast alloy

Using CALPHAD-method thermodynamic results for computer modeling of alloy solidification there has been calculated phase composition of multi-component nickel-base system Ni-14,5Cr-4,5Co-3,0Al-3,0Ti-6,5W-2,0Mo-2,5Ta-0,3Hf-0,015Zr-0,015B-0,10C. The calculated results of phase chemical composition are represented in comparison with experimental data obtained by electron microscopy.

Key words: *high-temperature corrosion-resistant nickel-base cast alloys, alloying system, CALPHAD-method, structure, phase composition.*