



## РАСЧЕТ ФАЗОВОГО СОСТАВА ЛИТЕЙНОГО ЖАРОПРОЧНОГО КОРРОЗИОННОСТОЙКОГО НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА МЕТОДОМ CALPHAD

С.В. Гайдук<sup>1</sup>, В.В. Кононов<sup>1</sup>, В.В. Куренкова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Запорожский национальный технический университет (ЗНТУ).  
69063, г. Запорожье, ул. Жуковского, 64. E-mail: rector@zntu.edu.ua

<sup>2</sup>ООО «Патон Турбайн Текнолоджиз».  
03028, г. Киев, ул. Ракетная, 26. E-mail: VKurenkova@patontt.com

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–0,3Nb–0,015Zr–0,015B–0,10C. Результаты расчетов химического состава фаз приведены в сравнении с экспериментальными данными, полученными методом электронной микроскопии. Библиогр. 14, табл. 4, ил. 3.

**Ключевые слова:** литейные жаропрочные коррозионностойкие никелевые сплавы; система легирования; метод CALPHAD; структура; фазовый состав

По мере совершенствования системы легирования жаропрочных никелевых сплавов усложняется их микроструктура и изменяется фазовый состав. Кроме основных фаз:  $\gamma$ -твердого раствора, упрочняющей высокодисперсной  $\gamma'$ -фазы, выделяющейся из  $\gamma$ -твердого раствора, и карбидов типа MC в структуре жаропрочного сплава могут присутствовать вторичные фазы, представляющие собой эвтектику  $\gamma' + \gamma$ , карбиды других типов ( $M_{23}C_6$ ,  $Me_6C$ ), топологически плотноупакованные (ТПУ) ( $\sigma$ -фаза,  $\mu$ -фаза,  $\alpha$ -фаза и т. д.) и боридные фазы. Условия образования этих фаз в процессе кристаллизации, специфика их формирования, морфология и количество, а также зависимость химического состава от степени легирования сплава достойны внимания [1–5].

Целью настоящей работы является исследование структуры и фазового состава многокомпонентной системы Ni–14,5Cr–4,5Co–3,0Al–3,0Ti–6,5W–2,0Mo–2,5Ta–0,3Nb–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 проводили прогнозирующие расчеты по наиболее вероятному выделению в структуре типа фаз и их количества, а также химического состава фаз после кристаллизации.

Состав фаз исследованного сплава определяли экспериментально на электронном микроскопе JEOL JSM-6360LA, оснащенный системой энергодисперсионного микроанализа JED-2300. Морфология, качественный и количественный анализы структурных составляющих сплава ЖСЗЛС-М изучали с использованием микрозондового анализа сканированием локальной площади (точки) с обработкой данных в режиме картирования. Относительная погрешность количественного метода составляет  $\pm 0,1$  мас. %.

Результаты расчета фазового состава литейного жаропрочного коррозионностойкого никелевого сплава сравнивали с экспериментальными данными структурного анализа.

**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 моде-



**Таблица 1. Расчетные значения типа и количества фаз в сплаве ЖСЗЛС-М после кристаллизации при 20 °С, мас. %**

$\gamma$	$\gamma'$	MC	$M_{23}C_6$	$M_3B_2$
54,13	43,41	1,03	1,25	0,18

лирования 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 выделения вторичных фаз, а также их химический состав в зависимости от системы легирования сплава [7–12].

Компьютерное моделирование процесса кристаллизации сплава осуществляли 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. Показано, что основные фазы выделяются (кристаллизуются из расплава) в следующем порядке (температуры начала выделения): карбиды типа MC ( $t_{MC} \sim 1334$  °С);  $\gamma$ -твердый раствор ( $t_s \sim 1290$  °С); эвтектика  $\gamma' + \gamma$  ( $t_{\gamma'+\gamma} \sim 1210$  °С); интерметаллиды типа ( $Ni_3Al$ )  $\gamma'$ -фаза ( $t_{\gamma'}^{пр} \sim 1165$  °С); карбиды типа  $M_{23}C_6$  ( $t_{M_{23}C_6} \sim 1028$  °С). Результаты расчетов соответствуют экспериментальным данным, приведенным 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  $Ni_3M$  (560 °С);  $\sigma$ -фазы (534 °С);  $\mu$ -фазы (414 °С). С термодинамической точки зрения выделение фаз данного типа возможно, но маловероятно, так как данные фазы выделяются из  $\gamma$ -твердого раствора при пониженных температурах в процессе длительного старения.

В таблице 1 приведены расчетные данные по типу и количеству фаз, которые выделяются в процессе кристаллизации и формируют структуру сплава ЖСЗЛС-М.

Результаты расчетов химического состава фаз после кристаллизации исследованного литейного жаропрочного коррозионностойкого никелевого сплава ЖСЗЛС-М отражены в табл. 2.

Анализ результатов показал, что сложнoleгированный жаропрочный сплав представляет собой гетерофазную систему. Основой сплава является  $\gamma$ -твердый раствор на основе никеля (63,48 %) с ГЦК решеткой, который также содержит хром (20,35 %), кобальт (4,54 %) и вольфрам (7,64 %). Данные компоненты обеспечивают твердорастворное упрочнение матрицы и находятся в большем количестве, чем в упрочняющей  $\gamma'$ -фазе. Так содержание хрома в 1,5 раза выше, чем его содержание в исходном среднем составе сплава (14,5 %). Также в твердом растворе находится небольшое количество молибдена (1,41 %) и тантала (2,58 %).

Расчет элементов в основной упрочняющей  $\gamma'$ -фазе  $Ni_3Al$  показал, что содержание алюминия (5,83 %) и титана (6,91 %) — основных  $\gamma'$ -образующих элементов почти в 2 раза выше, чем их содержание в исходном составе сплава (~3,0 %). В состав  $\gamma'$ -фазы входит тантал (5,76 %), содержание которого более чем в 2 раза превышает его среднее содержание в сплаве (2,5 %). Наряду с незначительным количеством кобальта (1,67 %), в состав  $\gamma'$ -фазы входит вольфрам (4,11 %), содержание которого несколько ниже, чем в исходном сплаве (6,5 %) среднего уровня легирования.

Расчеты состава карбидов типа MC показали, что их основой являются тантал (49,85 %), титан (29,30 %) и гафний (11,47 %) (при содержании последнего в сплаве – 0,3 %) (табл. 2). Данные карбидные фазы достаточно стабильные структурные составляющие и обеспечивают прочностные характеристики жаропрочного сплава.

Основой карбидов  $M_{23}C_6$  (по расчетам) является хром (71,75 %), что свидетельствует о его вы-

**Таблица 2. Химический состав фаз для сплава ЖСЗЛС-М после кристаллизации при 20 °С, мас. %**

Фаза	Ni	Cr	Al	Co	Mo	Ta	Ti	W	Hf	C	B/Zr
$\gamma$	63,48	20,35	–	4,54	1,41	2,58	–	7,64	–	–	–/–
$\gamma'$	72,44	2,87	5,83	1,67	0,41	5,76	6,91	4,11	–	–	–/–
$\gamma_{эвт}$	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–/–
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/–

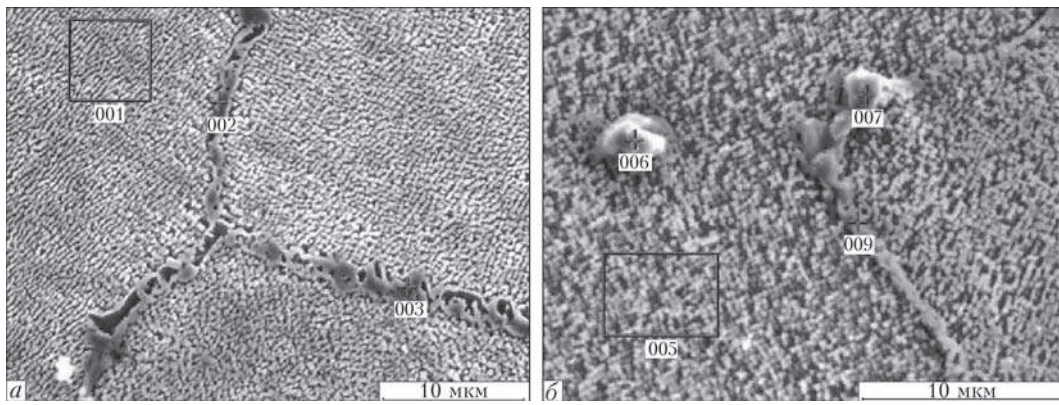


Рис. 1. Микроструктура литого сплава ЖСЗЛС-М: *a* — 001 —  $(\gamma + \gamma')$ -структура сплава; 002, 003 — пограничная  $\gamma'$ -фаза; *b* — 005 —  $(\gamma + \gamma')$ -структура сплава; 006 — карбидная фаза типа MC; 007 — карбидная фаза типа  $M_{23}C_6$ ; 009 — пограничная  $\gamma'$ -фаза

**Таблица 3. Результаты микрорентгеноспектрального анализа типа и количества фаз в структуре литого сплава ЖСЗЛС-М после кристаллизации при 20 °С, мас. %**

$\gamma$	$\gamma'$	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

сокой карбидообразующей способности. Одновременно с хромом в составе карбидов данного типа присутствуют молибден (14,5 %) и вольфрам (8,60 %). Термодинамические расчеты показали, что в состав боридов типа  $M_3B_2$  может входить хром (19,59 %) и молибден (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.

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

Из рис. 1 видно, что выделения по границам зерен представляют собой эвтектическую  $\gamma'$ -фазу (пограничную), которая обогащена  $\gamma'$ -образующими элементами и представляет собой более крупные частицы.

В процессе охлаждения из  $\gamma$ -твердого раствора выделяются мелкодисперсные упрочняющие частицы  $\gamma'$ -фазы размером  $200 \text{ \AA} = 0,200 \text{ мкм}$ , которые значительно мельче, чем первичная  $\gamma'$ -фаза ( $10000 \text{ \AA} = 10 \text{ мкм}$ ). Упрочняющая вторичная фаза регулярно распределяется в матричном растворе по осям дендритов, а эвтектическая  $\gamma'$ -фаза — преимущественно в междендритных областях и по границам зерен.

Металлографическими исследованиями показано, что в структуре сплава в литом состоянии присутствует первичная  $\gamma'$ -фаза, выделяющаяся из жидкости (расплава). Данные выделения располагаются по границам зерен и имеют несколько отличающийся химический состав от основной упрочняющей  $\gamma'$ -фазы. По сравнению с дисперсной  $\gamma'$ -фазой эвтектические первичные выделения

**Таблица 4. Химический состав фаз литого сплава ЖСЗЛС-М после кристаллизации, полученный экспериментально, мас. %**

Фаза	Ni	Cr	Al	Co	Mo	Ta	Ti	W	Hf	C	B/Zr
$\gamma$	63,54	20,40	—	4,16	1,48	2,89	—	7,53	—	—	—
$\gamma'$	73,37	2,93	5,34	1,59	0,46	5,89	6,13	4,29	—	—	—/—
$\gamma'_{\text{эвт}}$	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	—/—
$M_3B_2$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—/—

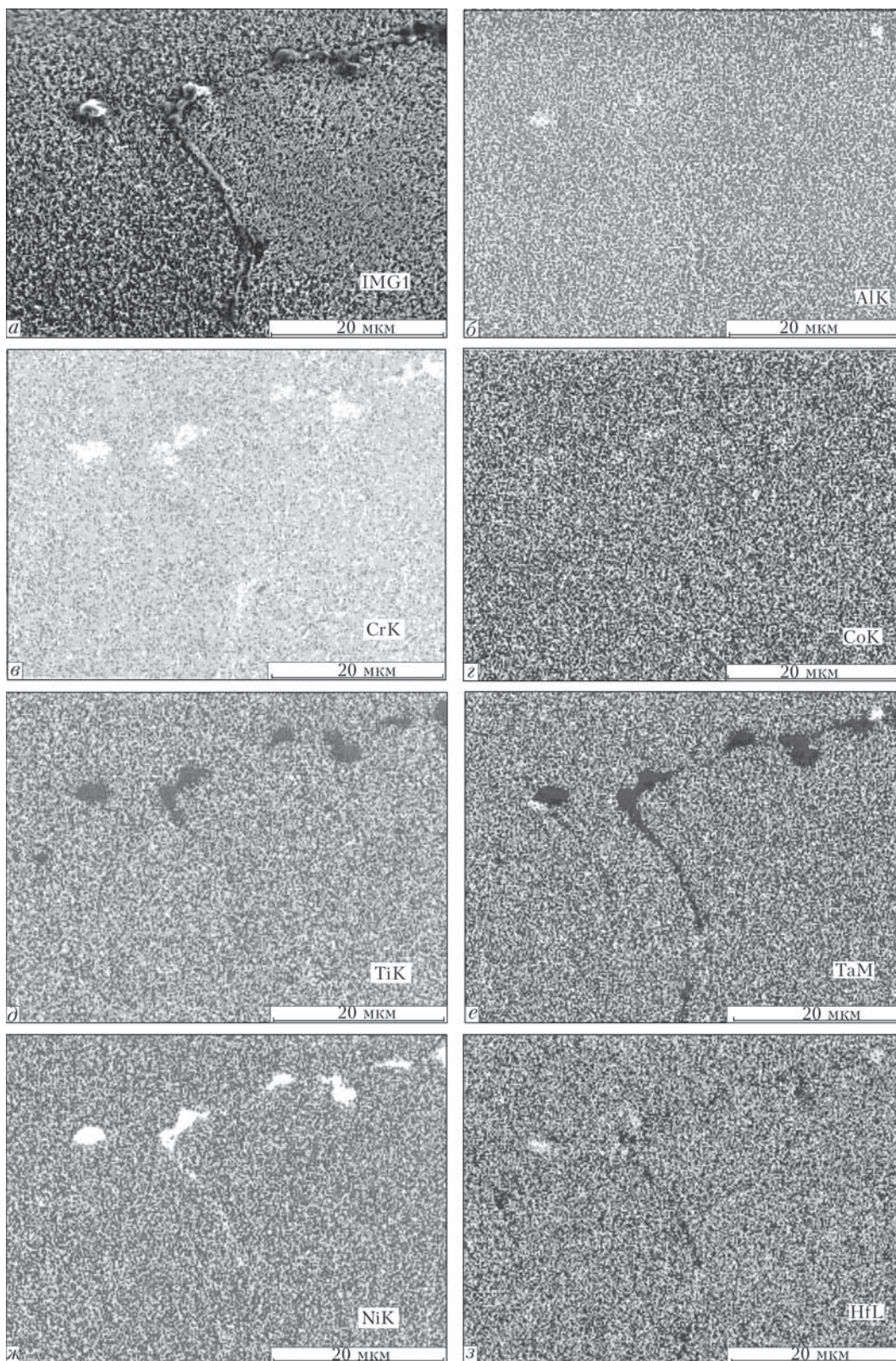


Рис. 2. Результаты МРСА в режиме картирования фрагмента закристаллизовавшегося сплава ЖСЗЛС-М: *a* — микроструктура литого сплава; *б–з* — распределение компонентов по площади фрагмента сплава

обогащены элементами, коэффициент ликвации которых положителен (Ti, Ta, Hf) и обеднены элементами, коэффициент ликвации которых отрицателен (W) (табл. 4).

Состав карбидов типа MeC, определенный экспериментально, хорошо согласуется с результата-

ми расчетов, проведенных методом CALPHAD. Установлено, что в состав карбидов MC входят тантал и титан в количестве 50,45 и 31,62 %, а по расчету 49,85 и 29,30 % соответственно. Следует отметить, что определенное содержание в составе карбидов MC гафния (8,81 %) несколько отличает-

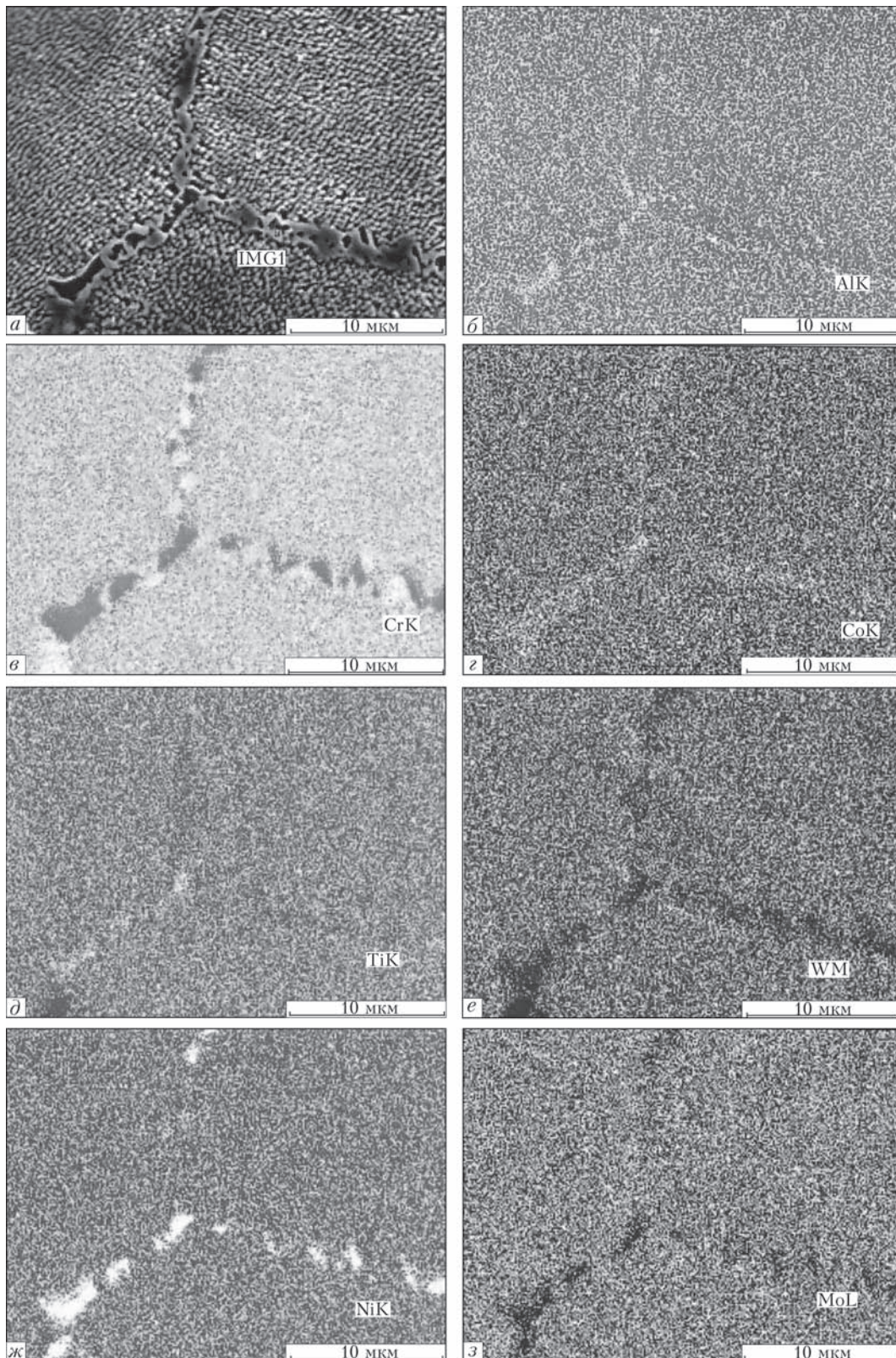


Рис. 3. Результаты МРСА в режиме картирования зоны тройной границы сплава ЖС3ЛС-М: *a* — микроструктура литого сплава; *b–z* — распределение компонентов по площади тройной границы

ся от расчетного (11,47 %) ввиду его малого содержания в сплаве (0,3 %) (табл. 2, 4, рис. 2).

Данные, полученные методом электронной микроскопии, показали, что в состав карбидов типа  $M_{23}C_6$  входит в основном хром (71,92 %), что хорошо согласуется с результатами расчетов (71,75 %).

Наряду с хромом в карбидах присутствуют молибден (13,74 %) и вольфрам (9,21 %), по расчету — 14,50 и 8,60 % соответственно (табл. 2, 4). Карбидные частицы  $(Cr, W, Mo)_{23}C_6$  располагаются по границам зерен наряду с эвтектическими выделениями  $\gamma'$  (рис. 3).



Следует отметить, что после кристаллизации выделения боридной фазы типа  $M_3B_2$ , а также метастабильных избыточных фаз типа  $\sigma$ -,  $\mu$ -,  $Ni_5M$  не обнаружено. Данные фазы обычно выделяются при длительном старении и температурах ниже  $800\text{ }^\circ\text{C}$ .

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

## 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, т.е. системы легирования.

2. В сплаве ЖСЗЛС-М 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 при кристаллизации происходит в следующем порядке: карбиды  $MC$  ( $t_{MC} \sim 1334\text{ }^\circ\text{C}$ );  $\gamma$ -твердый раствор ( $t_S \sim 1290\text{ }^\circ\text{C}$ ); эвтектика  $\gamma' + \gamma$  ( $t_{\gamma'+\gamma} \sim 1240\text{ }^\circ\text{C}$ ); интерметаллидная  $(Ni_3Al)\gamma'$ -фаза ( $t_{\gamma'} \sim 1100\text{ }^\circ\text{C}$ ); карбиды  $M_{23}C_6$  ( $t_{M_{23}C_6} \sim 1028\text{ }^\circ\text{C}$ ).

3. Основой карбидов  $MC$  являются тантал, титан и гафний. Карбиды типа  $M_{23}C_6$  формируются на основе хрома, молибдена и вольфрама. Температура выделения карбидов типа  $M_{23}C_6$  почти на  $300\text{ }^\circ\text{C}$  ниже, чем карбидов типа  $MC$ , что свидетельствует о более высокой термодинамической стабильности последних.

1. Каблов Е.Н. Литейные жаропрочные сплавы. Эффект С.Т. Кишкина: науч.-техн. сб.: к 100-летию со дня рождения С.Т. Кишкина. — М.: Наука, 2006. — 272 с.

2. Кишкин С.Т., Строганов Г.Б., Логунов А.В. Литейные жаропрочные сплавы на никелевой основе. — 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. — Киев: Наук. думка, 1987. — 256 с.
4. Каблов Е.Н. Литые лопатки газотурбинных двигателей (сплавы, технология, покрытия). — М.: МИСИС, 2001. — 632 с.
5. Симс Ч.Т., Столофф Н.С., Хагель У.К. Суперсплавы II. Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок. — М.: Металлургия, 1995. — 384 с.
6. Saunders N., Fahrman M., Small C.J. The Application of CALPHAD Calculations to Ni-Based Superalloys // In «Superalloys 2000». — TMS. — Warrendale, 2000. — P. 803.
7. Попов В.В., Горбачев И.И. Анализ растворимости карбидов, нитридов и карбонитридов в сталях методами компьютерной термодинамики. I. Описание термодинамических свойств. Метод расчета // Физика металлов и металловедение. — 2004. — Т. 98. — № 4. — С. 11–21.
8. Попов В.В., Горбачев И.И. 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 // Там же. — 2005. — Т. 99. — № 3. — С. 69–82.
9. Горбачев И.И., Попов В.В. 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 // Там же. — 2009. — Т. 108. — № 5. — С. 1–12.
10. Горбачев И.И., Попов В.В. Термодинамическое моделирование системы Fe–V–Nb–C–N на основе CALPHAD-метода // Там же. — 2011. — Т. 111. — № 5. — С. 518–525.
11. Горбачев И.И., Попов В.В., Пасынков А.Ю. Термодинамическое моделирование карбонитридообразования в сталях C–V–N–Ti // Там же. — 2012. — Т. 113. — № 10. — С. 1226–1035.
12. Пигрова Г.Д., Рыбников А.И. Карбидные фазы в многокомпонентном суперсплаве на основе Ni–Co–W–Cr–Ta–Re // Там же. — 2013. — Т. 114. — № 7. — С. 647–650.
13. Вертоградский В.А., Рыкова Т.П. Исследование фазовых превращений в сплавах типа ЖС методом ДТА // Жаропрочные и жаростойкие стали и сплавы на никелевой основе. — М.: Наука, 1984. — С. 223–227.
14. Fippen J.S., Sparks P.B. Using differential thermal analysis to determine phase change temperatures // Metal Progr. — 1979. — № 4. — P. 56–59.

Using computer modeling of the crystallization process, based on thermodynamic calculations of CALPHAD-method, the phase composition of multicomponent nickel system  $Ni-14.5Cr-4.5Co-3.0Al-3.0Ti-6.5W-2.0Mo-2.5Ta-0.3Hf-0.015Zr-0.015B-0.10C$  was calculated. The results of calculations of chemical composition of phases are given in comparison with experimental data, obtained by the method of electron microscopy. 14 Ref., 4 Tables, 3 Figure.

**Key words:** castable high-temperature corrosion-resistant nickel alloys; alloying system; CALPHAD method; structure; phase composition

Поступила 30.06.2015