

Фундаментальные основы комплексного легирования никелевых и кобальтовых суперсплавов

Промежуточный отчёт по проекту № 13-03-00977 за 2013 год

Наибольший интерес к комплексному легированию никеля и кобальта связан с поиском новых составов жаропрочных и жаростойких сплавов на основе ГЦК твердого раствора. Современные суперсплавы содержат до 13 легирующих компонентов и характеризуются сочетанием высоких механических характеристик с устойчивостью к воздействию окислительных сред в интервале температур 650 – 1100 °С. Такой комплекс свойств обуславливает широкое применение этих сплавов при производстве турбин энергетических установок и авиационных двигателей. В настоящее время поиск новых жаропрочных и жаростойких легированных никелевых сплавов активно продолжается, и на сегодняшний день разрабатывается уже шестое поколение никелевых суперсплавов.

Физико-химический процесс, лежащий в основе технологии получения дисперсионно-твердеющих сплавов, это распад пересыщенного легирующими элементами твердого раствора на основе никеля и кобальта с образованием мелкодисперсных выделений упрочняющей фазы. По существу, получение таких сплавов включает три этапа: 1. Отливка сплавов определенного состава. 2. Гомогенизирующий отжиг при температурах 1350 – 1470 К. 3. Отжиг дисперсионного твердения сплава (900 – 1200 К). Все этапы, включая выбор исходного состава сплава, связаны со строением диаграммы фазовых равновесий, включающей все компоненты сплава. Основными легирующими элементами жаропрочных и жаростойких никелевых и кобальтовых сплавов являются переходные металлы V – VI групп и рений. Однако ввиду отсутствия информации о строении диаграмм фазовых равновесий многокомпонентных систем (> 3 компонентов) даже для основных легирующих компонентов затрудняет поиск оптимальных составов этих сплавов.

В связи с этим, исследование изотермических сечений диаграмм фазовых равновесий многокомпонентных систем, включающих фазовую область ГЦК твердый раствор/(ГЦК твердый раствор + упрочняющая фаза), является актуальной задачей.

В ходе проведенных в 2013 году исследований были получены следующие результаты

- Комплексом методов физико-химического анализа с использованием метода графов установлены фазовые равновесия в двенадцати четырехкомпонентных системах никеля, рения и переходных металлов V – VI групп при 1375 К (рисунок 1):
 - в системе Ni-Re-V-Nb – $\sigma+\lambda+\gamma$; $\alpha+\beta+\gamma$; $\alpha+\beta+\lambda+\mu$; $\alpha+\beta+\lambda$; $\alpha+\beta+\sigma$; $\alpha+\sigma+\beta+\gamma$; $\alpha+\sigma+\beta$; $\sigma'+\alpha+\beta+\chi$; $\sigma'+\alpha+\text{Re}+\gamma$; $\alpha+\text{Re}+\sigma'+\chi$;
 - в системе Ni-Re-V-Ta – $\sigma+\alpha+\beta+\gamma$; $\alpha+\beta+\lambda+\mu$; $\alpha+\beta+\lambda$; $\alpha+\beta+\sigma$; $\alpha+\sigma+\beta+\gamma$; $\alpha+\sigma+\beta$; $\sigma'+\alpha+\beta+\chi$; $\sigma'+\alpha+\text{Re}+\gamma$; $\alpha+\text{Re}+\sigma'+\chi$;
 - в системе Ni-Re-W-V – $\sigma+\text{Re}+\chi+\gamma$;
 - в системе Ni-Re-Cr-Nb – $\alpha+\mu+\lambda+\beta_{\text{Nb}}$; $\alpha+\chi+\lambda+\beta_{\text{Nb}}$; $\alpha+\sigma+\lambda+\beta_{\text{Cr}}$; $\alpha+\sigma+\text{Re}+\gamma$; $\alpha+\sigma+\text{Re}+\chi$; $\alpha+\sigma+\gamma+\beta_{\text{Cr}}$; $\alpha+\sigma+\lambda+\chi$;
 - в системе Ni-Re-Mo-Nb – $\chi+\sigma+\alpha+\beta$; $\chi+\sigma+\alpha+\text{Re}$; $P+\sigma+\alpha+\text{Re}$; $P+\gamma+\alpha+\text{Re}$; $P+\gamma+\alpha+\delta$; $P+\delta+\alpha+\beta$; $P+\sigma+\alpha+\beta$;
 - в системе Ni-Re-W-Nb – $\alpha+\text{Re}+\chi+\gamma$; $\alpha+\sigma+\chi+\gamma$; $\alpha+\sigma+\chi+\beta$; $\alpha+\sigma+\beta+\gamma$;
 - в системе Ni-Re-Cr-Ta – $\alpha+\mu+\lambda+\beta_{\text{Ta}}$; $\text{NiTa}_2+\mu+\lambda+\beta_{\text{Ta}}$; $\alpha+\mu+\lambda+\text{Ni}_2\text{Ta}$; $\alpha+\beta_{\text{Cr}}+\beta_{\text{Ta}}+\lambda$; $\alpha+\beta_{\text{Cr}}+\beta_{\text{Ta}}+\sigma$; $\sigma+\alpha+\beta_{\text{Cr}}+\gamma$; $\sigma+\alpha+\beta_{\text{Ta}}+\chi$; $\sigma+\alpha+\text{Re}+\chi$; $\sigma+\alpha+\text{Re}+\gamma$;
 - в системе Ni-Re-Mo-Ta – $\alpha+\text{Ni}_2\text{Ta}+\beta+\mu$; $\alpha+P+\text{Re}+\gamma$; $\alpha+P+\delta+\gamma$; $\alpha+P+\delta+\beta$; $\alpha+P+\sigma+\beta$; $\alpha+P+\sigma+\text{Re}$; $\alpha+\sigma+\beta+\chi$; $\alpha+\sigma+\text{Re}+\chi$;
 - в системе Ni-Re-W-Ta – $\alpha+\sigma+\beta+\gamma$; $\alpha+\sigma+\beta+\gamma$; $\alpha+\sigma+\gamma+\chi$; $\alpha+\gamma+\chi+\text{Re}$;
 - в системе Ni-Re-Cr-W – $\chi+\text{Re}+\sigma+\gamma$;
 - в системе Ni-Re-Mo-W – $\chi+\text{Re}+\sigma+\gamma$; $P+\text{Re}+\sigma+\gamma$; $P+\beta+\sigma+\gamma$; $P+\beta+\delta+\gamma$.
 - В системе Ni-Re-Nb-Ta при 1375 К четырехфазные равновесия не образуются; ограничивающие данную систему трехкомпонентные системы образуют при 1375 К пять областей трехфазных равновесий: $\text{Re}+\gamma+\alpha$, $\mu+\beta+\text{Ni}_2\text{Ta}$, $\alpha+\chi+\beta$, $\alpha+\mu+\beta$ и $\text{Re}+\chi+\alpha$.

- С использованием метода графов осуществлена полиэдрация изотермических сечений пяти-, шести- и семикомпонентных диаграмм фазовых равновесий, входящих в восьмикомпонентную систему Ni-Re-V-Nb-Ta-Cr-Mo-W и установлено существование в данной восьмикомпонентной системе при 1375 К восьми областей пятифазных равновесий (Таблица 1):
 - $\sigma+\alpha+\beta+\chi+\lambda$;
 - $\sigma+\alpha+\beta+\gamma$;
 - $P+\beta+\delta+\gamma+\alpha$;
 - $P+\beta+\sigma+\gamma+\alpha$;
 - $P+\text{Re}+\sigma+\gamma+\alpha$;
 - $\chi+\sigma+\alpha+\text{Re}+\gamma$;
 - $\alpha+\mu+\beta+\lambda+\text{Ni}_2\text{Ta}$;
 - $\sigma+\alpha+\beta_{\text{Cr}}+\beta_{\text{Nb,Ta,W}}+\lambda$.
 В шестикомпонентных системах все пятифазные равновесия рекомбинируют. Установлено, что шести-, семи- и восьмифазные равновесия в восьмикомпонентной системе Ni-Re-V-Nb-Ta-Cr-Mo-W при 1375 К не образуются.

- Показано, что никелевый твердый раствор в восьмикомпонентной системе Ni-Re-V-Nb-Ta-Cr-Mo-W при 1375 К находится в равновесии с фазами α , β , δ , λ , σ , χ , P и твердым раствором на основе рения.

- Экспериментально установлена максимальная растворимость легирующих компонентов в твердом растворе на основе никеля в пятикомпонентной системе Ni-Re-Mo-Nb-Cr при 1375 и 1200 К и осуществлено математическое описание поверхности γ -твердого никелевого раствора указанной пятикомпонентной системы функцией, выражающей зависимость концентрации никеля (X_{Ni}) от значений относительных концентраций легирующих компонентов сплава $Z_i = X_i / (1 - X_{\text{Ni}})$ (X_i – мольная доля i компонента, X_{Ni} – мольная доля никеля), для каждой из поверхностей раздела $\gamma/(\gamma+\text{Re})$, $\gamma/(\gamma+\beta)$, $\gamma/(\gamma+\delta)$, $\gamma/(\gamma+\sigma)$, $\gamma/(\gamma+P)$, $\gamma/(\gamma+\alpha)$ при 1375 и 1200 К и $\gamma/(\gamma+\mu)$ при 1200 К. Уравнение поверхности насыщенного никелевого твердого раствора для каждой фазовой границы $\gamma/(\gamma+\Phi)$ пятикомпонентной системы Ni-Re-Nb-Cr-Mo имеет вид:

$$X_{\text{Ni}} = Z_{\text{Re}} \cdot A_{\text{Re}} + Z_{\text{Nb}} \cdot A_{\text{Nb}} + Z_{\text{Cr}} \cdot A_{\text{Cr}} + Z_{\text{Mo}} \cdot A_{\text{Mo}} + Z_{\text{Re}} \cdot Z_{\text{Nb}} \cdot A_{\text{ReNb}} + Z_{\text{Re}} \cdot Z_{\text{Cr}} \cdot A_{\text{ReCr}} + Z_{\text{Re}} \cdot Z_{\text{Mo}} \cdot A_{\text{ReMo}} + Z_{\text{Nb}} \cdot Z_{\text{Cr}} \cdot A_{\text{NbCr}} + Z_{\text{Nb}} \cdot Z_{\text{Mo}} \cdot A_{\text{NbMo}} + Z_{\text{Cr}} \cdot Z_{\text{Mo}} \cdot A_{\text{CrMo}}$$

где A_{Me} – растворимость Ni в никелевом твердом растворе в двухкомпонентной системе Ni-Me, A_{Me1Me2} – эмпирический коэффициент. Причем $Z_{\text{Re}}+Z_{\text{Nb}}+Z_{\text{Cr}}+Z_{\text{Mo}}=1$. Полученные результаты (рисунок 2 и 3) определяют максимальное и минимальное содержание легирующих элементов в никелевых сплавах, способных к дисперсионному твердению.

- Осуществлено экспериментальное построение изотермического сечения диаграммы фазовых равновесий трехкомпонентной системы Co-Cr-Mo при 1375 К. По результатам исследования (рисунок 4) построено изотермическое сечение диаграммы фазовых равновесий системы Co-Cr-Mo при 1375 К, в которой установлены пять трехфазных равновесий:

$$\varepsilon_{\text{Co}} + \gamma_{\text{Co}} + \mu, \gamma_{\text{Co}} + \mu + R, \gamma_{\text{Co}} + \sigma + R, \beta + \mu + R \text{ и } \beta + \sigma + R.$$

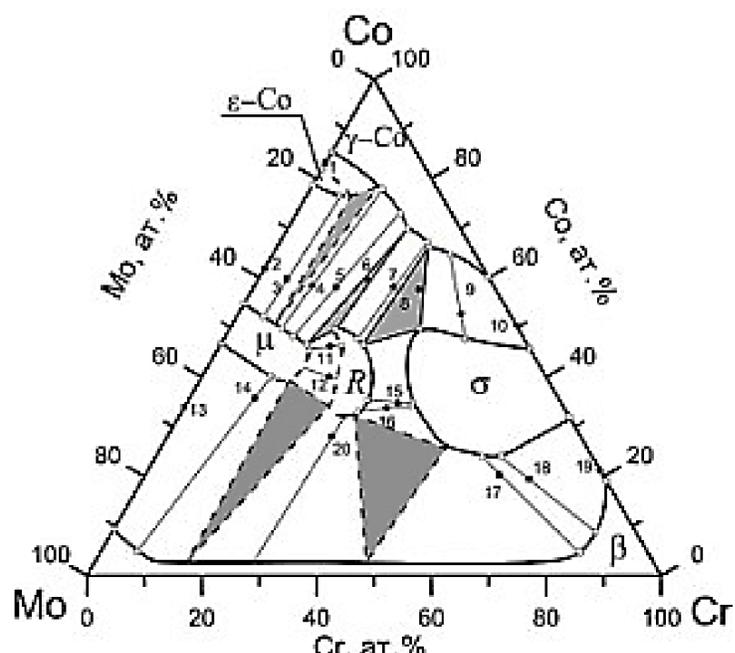


Рисунок 4. Изотермическое сечение диаграммы фазовых равновесий системы Co-Cr-Mo при 1375 К.

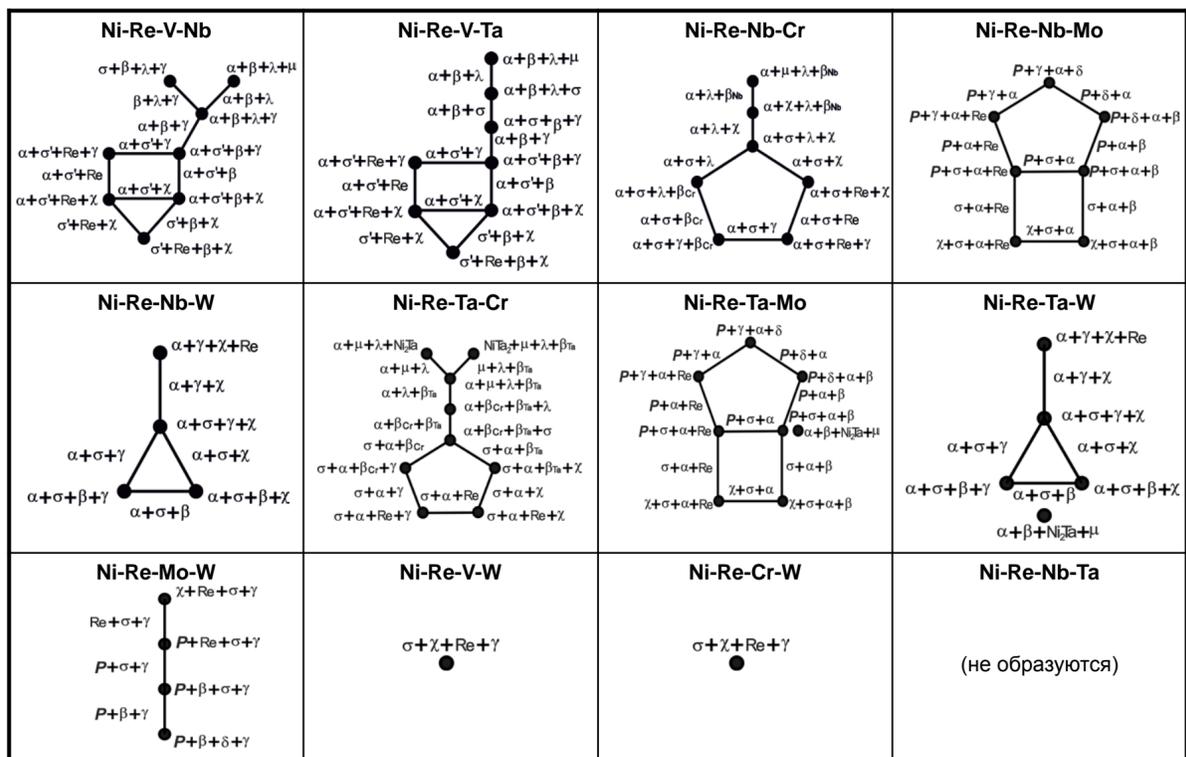


Рисунок 1. Графы взаимосвязи четырехфазных равновесий четырехкомпонентных систем

Таблица 1. Пятифазные равновесия реализующиеся в восьмикомпонентной системе Ni-Re-V-Nb-Ta-Cr-Mo-W при 1375 К.

Пятифазное равновесие	Пятикомпонентные системы
$\sigma+\alpha+\lambda+\gamma+\beta$	Ni-Re-V-Nb-Ta, Ni-V-Nb-Ta-Cr, Ni-V-Nb-Ta-Mo, Ni-V-Nb-Ta-W
$\sigma+\alpha+\lambda+\chi+\beta$	Ni-Re-V-Nb-Cr, Ni-Re-Nb-Ta-Cr, Ni-Re-Nb-Cr-Mo, Ni-Re-Nb-Cr-W
$P+\alpha+\delta+\gamma+\beta$	Ni-Re-V-Nb-Mo, Ni-Re-V-Ta-Mo, Ni-Re-Nb-Mo-W, Ni-Re-Ta-Mo-W, Ni-V-Nb-Cr-Mo, Ni-V-Ta-Cr-Mo, Ni-Nb-Cr-Mo-W, Ni-Ta-Cr-Mo-W
$P+\alpha+\sigma+\gamma+\beta$	Ni-Re-V-Nb-Mo, Ni-Re-V-Ta-Mo, Ni-Re-Nb-Mo-W, Ni-Re-Ta-Mo-W, Ni-V-Nb-Cr-Mo, Ni-V-Ta-Cr-Mo, Ni-Nb-Cr-Mo-W, Ni-Ta-Cr-Mo-W
$P+\text{Re}+\alpha+\sigma+\gamma$	Ni-Re-V-Nb-Mo, Ni-Re-V-Ta-Mo, Ni-Re-Nb-Cr-Mo, Ni-Re-Nb-Mo-W, Ni-Re-Ta-Cr-Mo, Ni-Re-Ta-Mo-W
$\chi+\text{Re}+\alpha+\sigma+\gamma$	Ni-Re-V-Nb-W, Ni-Re-V-Ta-W, Ni-Re-Nb-Cr-W, Ni-Re-Nb-Mo-W, Ni-Re-Ta-Cr-W, Ni-Re-Ta-Mo-W
$\sigma+\alpha+\lambda+\beta_{\text{Cr}}+\beta_{\text{Nb,Ta,W}}$	Ni-Re-Nb-Ta-Cr, Ni-Re-Nb-Cr-W
$\alpha+\lambda+\mu+\beta+\text{Ni}_2\text{Ta}$	Ni-Re-Ta-Cr-Mo, Ni-Re-Ta-Cr-W, Ni-V-Ta-Cr-Mo, Ni-V-Ta-Cr-W, Ni-Nb-Ta-Cr-Mo, Ni-Nb-Ta-Cr-W



Рисунок 2. Графическое представление проекции поверхности никелевого твердого раствора в пятикомпонентной системе Ni-Re-Nb-Cr-Mo при 1375 К на тетраэдр составов, выраженных в относительных концентрациях легирующих компонентов: а) развертка тетраэдра, б) тетраэдр с выделенной границей $\gamma/(\gamma+\alpha)$.

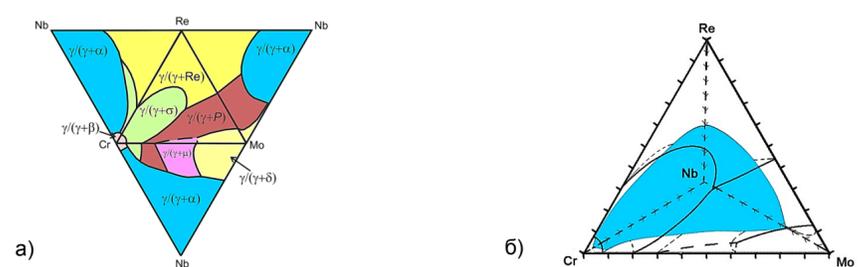


Рисунок 3. Графическое представление проекции поверхности никелевого твердого раствора в пятикомпонентной системе Ni-Re-Nb-Cr-Mo при 1200 К на тетраэдр составов, выраженных в относительных концентрациях легирующих компонентов: а) развертка тетраэдра, б) тетраэдр с выделенной границей $\gamma/(\gamma+\alpha)$.