

УДК 669.245.018.044:620.193.53

## ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ВЫДЕЛЕНИЯ ФАЗ В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВАХ

А. А. ГЛОТКА, С. В. ГАЙДУК

*Запорожский национальный технический университет*

Смоделированы термодинамические процессы выделения фаз, существенно влияющих на температурные характеристики монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС). С помощью эмпирического подхода получены новые соотношения элементов  $K_\gamma$  и  $K_\gamma'$ , которые учитывают совместное влияние легирующих элементов на температуру многокомпонентных композиций монокристаллических сплавов. Установлено, что с увеличением соотношения  $K_\gamma$  повышаются критические температуры, а следовательно, тепловая стабильность всей системы. Расчетные значения критических температур для сплава CMSX-10K совпадают с экспериментальными. Построены зависимости соотношения  $K_\gamma$  от системы легирования ЖНС, исследовано влияние легирования на температуру ликвидуса сплавов. Приведены соотношения содержания легирующих элементов и регрессионные модели, с помощью которых можно прогнозировать ширину температурного интервала кристаллизации и оптимальную температуру гомогенизации для конкретного сплава.

**Ключевые слова:** монокристаллические жаропрочные никелевые сплавы, термодинамические процессы выделения фаз, критические температуры.

**Введение.** Одна из ключевых проблем современного авиационного двигателестроения – повышение рабочей температуры газа. В настоящее время температура водородсодержащего газа на входе в турбину возросла с 1200 К в двигателях второго поколения до 1800...1950 К в двигателях пятого поколения. Примерно 70% этого прироста получено за счет совершенствования систем воздушного охлаждения лопаток газовых турбин, а 30% – вследствие улучшения механических свойств жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС), используемых для литья монокристаллических лопаток [1–7]. Для поиска оптимального состава легированных сплавов для монокристаллического литья свели к минимуму дисбаланс системы легирования; достигли оптимального соотношения  $\gamma$ -твердорастворных упрочнителей и  $\gamma'$ -образующих элементов; исключили из системы легирования Nb, Hf и V. При этом при выборе наиболее перспективных составов разрабатываемых сплавов учитывали температуру полного растворения  $\gamma'$ -фазы в матричном  $\gamma$ -твердом растворе  $t_{c.d.}$  (сольвус  $\gamma'$ ), локального плавления неравновесной эвтектики (перитектики)  $\gamma+\gamma'$   $t_{eut}$ , солидуса  $t_S$  и ликвидуса  $t_L$ . Максимальные их значения определяют работоспособность и сопротивление ползучести ЖНС. Для повышения критических температур  $t_{c.d.}$ ,  $t_{eut}$ ,  $t_S$  и  $t_L$  необходимо обеспечить достаточный интервал  $t_{eut} - t_{c.d.}$ , чтобы исключить риск оплавления при гомогенирующем отжиге [3, 4]. В результате такого эмпирического подхода современные литейные ЖНС для монокристаллического литья содержат более десяти основных легирующих элементов. Для этого используют методы моделирования термодинамических процессов кристаллизации и нагрева [5–7].

Цель данной работы – с помощью регрессионных моделей адекватно рассчитывать критические температуры для монокристаллических ЖНС без предварительных экспериментов.

**Методика исследований.** Для изучения температурной работоспособности выбрали такие ЖНС для монокристаллического литья отечественного и зарубежного производства: CMSX2, CMSX3, CMSX4, CMSX10, AM1, 203E, TUT92, PWA1484, PWA1480, SRR99, NASAIR100, SMP14, R162, TMS71, TMS75, ReneN4, ReneN5, ReneN6, SC180, MC2, ЖС36, ЖС30М, ЖС40, ЖС 47. При этом учитывали разнообразие химических составов (систем легирования).

Полученные результаты обрабатывали в программном комплексе Microsoft Office в пакете EXCEL методом наименьших квадратов с построением корреляционных зависимостей типа “параметр–свойство” и математических уравнений регрессионных моделей, которые оптимально описывают эти зависимости, а также линий трендов.

**Результаты и их обсуждение.** Поскольку жаропрочность сплавов существенно зависит от термодинамической стабильности фаз, которую предлагают [2] оценивать по температурам  $t_{c.d.}$ ,  $t_{eut}$ ,  $t_S$ , и  $t_L$ , необходимо разработать методику их определения с учетом химического состава сплава. Все компоненты, используемые при легировании ЖНС, можно условно разделить на три группы: растворяющиеся в  $\gamma$ -твердом растворе (Co, Cr, Mo, W, Re) и преимущественно в  $\gamma'$ -фазе (Al, Ti, Ta, Hf), а также карбидообразующие элементы (Ti, Ta, Hf, Nb, V, W, Mo, Cr), которые распределены между  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фазами. С другой стороны,  $\gamma'$ -фаза может содержать многие элементы, в частности Al, Ti, Nb, Cr, Co, Mo, W, V и др., влияние которых на ее количество в структуре неодинаково и связано со способностью данного элемента образовывать с никелем стабильные интерметаллидные фазы типа  $Ni_3Me$ . Следовательно, на критические температуры сплавов влияют не только  $\gamma'$ -образующие элементы, но и  $\gamma$ -твердорастворные упрочнители.

В результате обработки экспериментальных данных рассчитали соотношения элементов  $K_{\gamma} = \frac{\Sigma_{\gamma'}(Al+Ti+Nb+Ta+Hf)}{0,2\Sigma_{\gamma}(Cr+W+Mo+Re+Co+Ru)}$ , чтобы оценить термодина-

мическую стабильность фаз. Оно хорошо коррелирует с температурами  $t_{c.d.}$ ,  $t_{eut}$  и  $t_S$ , а те, в свою очередь, – с жаропрочностью сплавов. Так, температура полного растворения  $t_{c.d.}^{\gamma} = 14,316(\Sigma_{\gamma'}/0,2\Sigma_{\gamma})^2 - 0,618(\Sigma_{\gamma'}/0,2\Sigma_{\gamma}) + 1344,2$  (рис. 1а). Эта зависимость имеет достаточно высокий коэффициент детерминации  $R^2 = 0,88$  и пригодна для определения данной температурной характеристики.

Температура эвтектического превращения также хорошо коррелирует с параметром  $K_{\gamma}$  (рис. 1б):  $t_{eut}^{\gamma} = 8,3131(\Sigma_{\gamma'}/0,2\Sigma_{\gamma})^2 - 42,128(\Sigma_{\gamma'}/0,2\Sigma_{\gamma}) + 1370,2$  ( $R^2 = 0,86$ ); относительная погрешность  $\pm 3,74\%$ . Температура  $t_S^{\gamma} = 12,832(\Sigma_{\gamma'}/0,2\Sigma_{\gamma})^2 - 61,611(\Sigma_{\gamma'}/0,2\Sigma_{\gamma}) + 1410,4$ ;  $R^2 = 0,86$  (рис. 1с); относительная погрешность  $\pm 3,74\%$ .

Связь температур полного растворения  $\gamma'$ -фазы, эвтектического превращения и солидуса с предложенным соотношением адекватно описывают регрессионные модели. Такое поведение объясняют тем, что с увеличением параметра  $K_{\gamma}$  интенсифицируется легирование сплава как  $\gamma'$ -образующими элементами, так и находящимися в  $\gamma$ -твердом растворе. В результате повышаются критические температуры, а следовательно, тепловая структурная стабильность всей системы.

Полученные зависимости опробовали на монокристаллическом ЖНС CMSX-10K [8]. Выявили, что расчетные значения характеристических температур  $t_{c.d.}^{\gamma}$  и  $t_S^{\gamma}$  и экспериментальные совпадают (погрешность не превышала 1%). В частности, расчетные составляли 1369 и 1341°C, а экспериментальные находились на уровне 1378 и 1345°C соответственно для температур солидуса и полного

растворения  $\gamma'$ -фазы. Таким образом, их можно использовать в расчетах характеристических температур ЖНС.

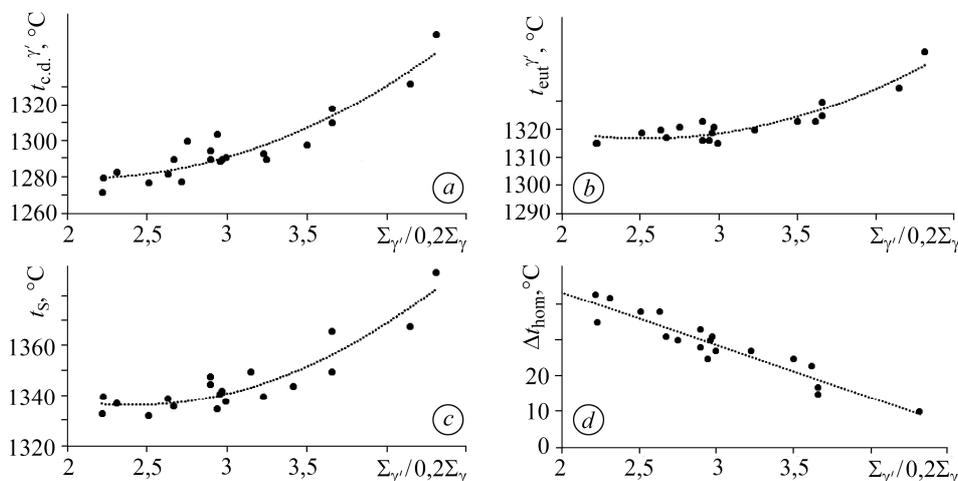


Рис. 1. Зависимость критических температур  $t_{c.d.}^{\gamma'}$  (a),  $t_{eut}^{\gamma'}$  (b),  $t_S^{\gamma'}$  (c) и интервала гомогенизации  $\Delta t_{hom}$  (d) от соотношения легирующих элементов в составе ЖНС.

Fig. 1. Dependence of critical temperatures  $t_{c.d.}^{\gamma'}$  (a),  $t_{eut}^{\gamma'}$  (b),  $t_S^{\gamma'}$  (c) and homogenization interval  $\Delta t_{hom}$  (d) on the ratio of alloying elements in the composition of the single-crystal nickel-based superalloy.

С помощью построенных регрессионных моделей можно с высокой точностью прогнозировать критические температуры сплавов без предварительных экспериментов методом дифференциального термического анализа, а также рассчитывать ширину температурного интервала для эффективного гомогенизирующего отжига в зависимости от содержания легирующих элементов в сплаве (рис. 1d):  $\Delta t_{hom} = -15,29(\Sigma_{\gamma'}/0,2\Sigma_{\gamma}) + 73,083$ , относительная погрешность  $\pm 2,8\%$ .

Однако связь соотношения  $K_{\gamma}$  с температурой ликвидуса оказалась неоднозначной. По начальной зависимости получали низкий коэффициент детерминации ( $R^2 \leq 0,1$ ). При температурах, близких к температуре плавления, элементы, входящие в состав  $\gamma'$ -фазы и  $\gamma$ -твердый раствор ЖНС, переходят в жидкость и влияют на температуру  $t_L$ . Поэтому, обработав экспериментальные данные, предлагаем такое соотношение элементов:  $K_{\gamma} = \frac{\Sigma_{\gamma}(\text{Cr+W+Mo+Re+Co+Ru})}{\Sigma_{\gamma'}(\text{Al+Ti+Nb+Ta+Hf})}$ . На рис. 2a

четко прослеживаются две зависимости. Кривая 1 соответствует сплавам второго и третьего поколений, в которых количество титана сведено к минимуму и увеличено содержание рения, который растворяется преимущественно в  $\gamma$ -твердом растворе и существенно повышает термодинамическую стабильность фаз в ЖНС из-за низкого коэффициента диффузии, что приводит к торможению подвижности атомов в  $\gamma$ -фазе. В результате температура плавления ренийсодержащих сплавов на  $50^\circ\text{C}$  выше, чем сплавов первого поколения. Соотношение  $K_{\gamma}$  для всех сплавов примерно одинаково, что вызвано ограничением количества вводимых легирующих элементов. Для кривой 1  $t_L = 7,2087(\Sigma_{\gamma'}/\Sigma_{\gamma})^2 - 0,8645(\Sigma_{\gamma'}/\Sigma_{\gamma}) + 406,9$ , коэффициент детерминации  $R^2 = 0,86$ ; относительная погрешность  $\pm 3,74\%$ .

В монокристаллических сплавах первого поколения (кривая 2) характеристики жаропрочности повышались при сбалансированном содержании тугоплавких (вольфрама, молибдена и тантала) и  $\gamma'$ -образующих (алюминия, титана и тантала) элементов при одновременном снижении концентрации хрома и кобальта,

что обуславливало существенные отличия в составе  $\gamma$ -фазы, а следовательно, в термодинамике кристаллизации и плавления металла. Поэтому выявили две зависимости, по которым с высокой точностью удается ограничить состав легированных сплавов и оптимизировать термодинамические процессы. Здесь зависимость температуры ликвидуса от соотношения  $K_\gamma$  такова:  $t_L = -3,9843(\Sigma_\gamma/\Sigma_\gamma)^2 + 31,908(\Sigma_\gamma/\Sigma_\gamma) + 1342,8$  ( $R^2 = 0,85$ ).

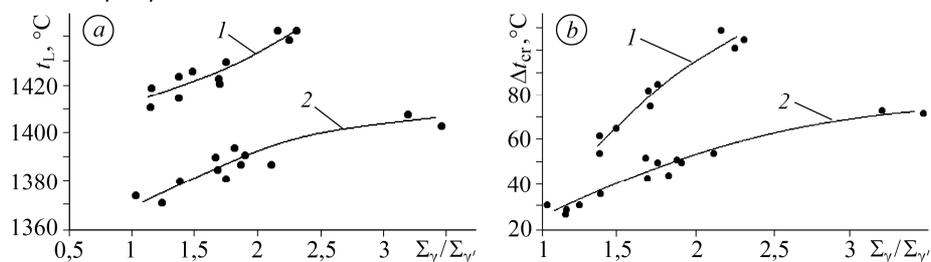


Рис. 2. Зависимость температуры ликвидуса (а) и интервала кристаллизации (б) от соотношения  $K_\gamma$ : 1 – сплавы второго и третьего поколений; 2 – первого.

Fig. 2. Dependence of the liquidus temperature (a) and crystallization interval (b) on the ratio  $K_\gamma$ : 1 – alloys of the second and the third generations; 2 – the first one.

Таким образом, рассчитав температуры солидуса и ликвидуса, по приведенным регрессионным моделям можно прогнозировать ширину температурного интервала кристаллизации (рис. 2b), а следовательно, влиять на технологичность сплава при формировании бездефектной монокристаллической структуры в отливках. Для сплавов второго и третьего поколений  $\Delta t_{cr} = -50,731(\Sigma_\gamma/\Sigma_\gamma)^2 + 241(\Sigma_\gamma/\Sigma_\gamma) - 18,91$ , а относительная погрешность  $\pm 1,4\%$  (рис. 2b, кривая 1). Сплавы первого поколения подчиняются математической модели  $\Delta t_{cr} = -4,4282 \times (\Sigma_\gamma/\Sigma_\gamma)^2 + 38,402(\Sigma_\gamma/\Sigma_\gamma) - 6,4988$ , относительная погрешность  $\pm 2,44\%$  (кривая 2).

### ВЫВОДЫ

На основе эмпирического подхода получены новые соотношения элементов  $K_\gamma$  и  $K_\gamma$ , по которым можно адекватно прогнозировать температурные характеристики многокомпонентных композиций монокристаллических ЖНС. Выявлены зависимости соотношения элементов  $K_\gamma$  от критических температур. Связь температур полного растворения  $\gamma$ -фазы, эвтектического превращения, солидуса и гомогенизации с предложенным соотношением обусловлена увеличением  $K_\gamma$  при интенсивном легировании сплава как  $\gamma$ -образующими элементами, так и находящимися в  $\gamma$ -твердом растворе. Это приводит к повышению критических температур, а следовательно, к тепловой структурной стабильности всей системы. Полученные зависимости соотношения  $K_\gamma$  от температуры ликвидуса и интервала кристаллизации имеют параболический характер, а также четко разделены. Характеристики жаропрочности сплавов первого поколения увеличены при сбалансированном содержании тугоплавких (вольфрама, молибдена и тантала) и  $\gamma$ -образующих (алюминия, титана и тантала) элементов при одновременном снижении концентрации хрома и кобальта. В сплавах второго и третьего поколений количество титана сведено к минимуму, а рения увеличено, что обусловило существенные отличия в составе фаз, а следовательно, в изменении термодинамики кристаллизации и плавления металла.

**РЕЗЮМЕ.** Змодельовано термодинамічні процеси виділення фаз, що суттєво впливають на температурні характеристики монокристалічних жароміцних нікелевих сплавів (ЖНС). За емпіричним підходом отримано нові співвідношення елементів  $K_\gamma$  і  $K_\gamma$ , які враховують комплексний вплив легувальних елементів на температурні характеристики багатокомпонентних композицій цих сплавів. Встановлено, що зі збільшенням співвідно-

шення  $K_\gamma$  підвищується критична температура, а отже, і теплова структурна стабільність всієї системи. Розрахункові значення критичних температур для сплаву CMSX-10K збігаються з експериментальними, похибка не перевищує 1%. Встановлено залежності співвідношення  $K_\gamma$  від системи легування ЖНС, виявлено вплив зміни легування на температуру ліквідуса сплавів. Наведено співвідношення легувальних елементів і регресивні моделі, за допомогою яких можна прогнозувати ширину температурного інтервалу кристалізації і оптимальну температуру гомогенізації для конкретного сплаву.

**Ключові слова:** монокристалічні жароміцні нікелеві сплави, термодинамічні процеси виділення фаз, критичні температури.

**SUMMARY.** Thermodynamic processes of phase separation, which have a significant effect on the temperature characteristics of single-crystal nickel-based superalloys, are simulated. Based on the empirical approach, new  $K_\gamma$  and  $K_\gamma$  ratios are obtained, which consider the complex effect of alloying elements on temperature characteristics for multicomponent compositions of single-crystal alloys. It is established that with an increase in the  $K_\gamma$  ratio, the critical temperature increases, and, consequently, the thermal structural stability of the entire system. The calculated values of critical temperatures for the CMSX-10K alloy have high convergence with experimental values, the error does not exceed 1%. The dependences of the ratio  $K_\gamma$  on the generation of the superalloys (doping system) are established, the effect of the change in doping on the liquidus temperature of the alloys is revealed. The ratios of alloying elements and regression models are given, with which it is possible to predict the width of the crystallization temperature range and the optimal homogenization temperature for the specific alloy.

**Keywords:** single-crystal nickel-based superalloy, thermodynamic processes of phase separation, critical temperatures.

1. Рений в жаропрочных никелевых сплавах для лопаток газовых турбин / Е. Н. Каблов, Н. В. Петрушин, Л. Б. Василенко, Г. И. Морозова // *Материаловедение*. – 2000. – № 2. – С. 32–41.
2. Balitskii A. I., Ivaskevich L. M., and Mochul'skiy V. M. Temperature dependences of age-hardening austenitic steels mechanical properties in gaseous hydrogen // *Proc. of the 12<sup>th</sup> Int. Conf. on Fracture* (Ottawa, Canada, July 12–17, 2009). – Ottawa: NRC, 2009. – Paper № T19.001. – 8 p.
3. Влияние термической обработки на дендритную ликвацию и жаропрочность монокристаллов интерметаллидных сплавов на основе  $Ni_3Al$ , легированных рением / К. Б. Поварова, О. А. Базылева, А. А. Дроздов, А. Е. Морозов, Э. Г. Аргинбаева, А. В. Антонова // *Металловедение и терм. обработка металлов*. – 2018. – № 9. – С. 38–44.
4. Conrath E., Berthod P. Властивості суперміцного сплаву на основі нікелю, зміцненого гафнієм, за повзучості та окиснення при 1100°C // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2017. – **53**, № 6. – С. 104–110.  
(Conrath E. and Berthod P. Properties of a HfC-reinforced nickel-based superalloy in creep and oxidation at 1100°C // *Materials Science*. – 2018. – **53**, № 6. – P. 861–867.)
5. Балицький О. І., Мочульський В. М., Іваськевич Л. М. Оцінювання впливу водню на механічні характеристики складнолегованого нікелевого сплаву // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2015. – **51**, № 4. – С. 91–100.  
(Balys'kyi O. I., Mochul's'kyi V. M., and Ivas'kevych L. M. Evaluation of the influence of hydrogen on the mechanical characteristics of complexly alloyed nickel alloys // *Materials Science*. – 2016. – **51**, № 4. – P. 538–547.)
6. Гайдук С. В., Кононов В. В. Расчет фазового состава литейного свариваемого жаропрочного коррозионностойкого никелевого сплава методом CALPHAD // *Вестник двигателестроения*. – 2016. – № 1. – С. 107–112.
7. Small-scale specimen testing for fatigue life assessment of service-exposed industrial gas turbine blades / D. Holländer, D. Kulawinski, A. Weidner, M. Thiele, H. Biermann, U. Gampe // *Int. J. of Fatigue*. – 2016. – № 92. – P. 262–271.
8. Hon Tong Pang, Neil D'souza, and Hongbiao Dong. Detailed analysis of the solution heat treatment of a third-generation single-crystal nickel-based superalloy CMSX-10K // *Metalurgical and Materials Transactions A*. – 2016. – № 47A. – P. 889–906.

Одержано 05.11.2018