

УДК 669-17

А. Н. Черепанов, В. Н. Попов

*Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН
ул. Институтская, 4/1, Новосибирск, 630090, Россия*

popov@itam.nsc.ru

**ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ МОДИФИКАЦИИ
НАНОРАЗМЕРНЫМИ ТУГОПЛАВКИМИ ЧАСТИЦАМИ
ЖАРОПРОЧНОГО СПЛАВА ***

На примере железоникелевого сплава инконель 718 рассматриваются процессы модифицирования материала с использованием порошков из частиц тугоплавких соединений. Представлены теоретические и экспериментальные оценки влияния модификаторов на кинетику кристаллизации, структурообразование и механические свойства затвердевшего сплава.

Ключевые слова: модифицирование, наноразмерные тугоплавкие частицы, структурообразование, математическое моделирование.

Введение

Жаропрочный железоникелевый сплав инконель 718 обладает высокой прочностью, коррозионной устойчивостью и находит широкое применение в газовых турбинах, ракетных двигателях, космических кораблях, атомных реакторах и другом оборудовании. Этот материал представляет собой высоколегированную металлическую систему, что обуславливает существенное увеличение размера зерна и образование нежелательных фаз, приводящих к снижению пластичности, высокой чувствительностью к надрезу и т. д. Вместе с тем известно, что повышение дисперсности и улучшение морфологии зеренной структуры жаропрочного сплава значительно увеличивают его пластичность, прочность, пределы текучести и напряжения разрыва [1–5].

В последние годы для повышения дисперсности и качества литого металла боль-

шое внимание уделяется применению модифицирующих добавок в виде специально подготовленных тугоплавких наноразмерных частиц. Эти частицы могут не иметь ориентационного и размерного соответствия с кристаллической фазой основы сплава, но обладают способностью к адсорбции и удержанию на своей поверхности металлических пленок, изоморфных с кристаллами основы сплава. Такие частицы могут служить центрами кристаллизации одновременно для двух кристаллизующихся фаз сплава: для более тугоплавкой фазы – за счет гетерогенизации расплава и химической реакции, а для легкоплавкой – за счет металлической пленки на поверхности частицы [1]. В настоящей работе представлены результаты теоретического и экспериментального исследования влияния наноразмерных модификаторов на процессы кристаллизации, структурообразования и механические свойства жаропрочного сплава инконель 718.

* Работа выполнена в рамках партнерского интеграционного проекта ИМАШ УрО РАН – ИТПМ СО РАН № 4 и при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 14-08-00633, 13-01-00227).

Математическое моделирование кристаллизации сплава

Для исследования процесса кристаллизации многокомпонентного сплава, содержащего активированные наночастицы (готовые центры кристаллизации), воспользуемся подходами, развитыми в работах Колмогорова, Баландина и др. [6; 7]. Рассмотрим объемное затвердевание железоникелевого сплава в цилиндрической форме. Предполагается, что длина отливки много больше ее диаметра, а распределение температуры по сечению отливки имеет однородный характер. Такой режим охлаждения типичен при кристаллизации сплава в сухих песчаных и керамических формах при условии, что внутреннее термическое сопротивление много меньше внешнего $R_1/\lambda_1 \ll 1/\alpha_f$, где λ_1 – теплопроводность слитка, α_f – коэффициент теплоотдачи от внешней поверхности отливки; R_1 – радиус отливки (внутренний радиус формы).

Для упрощения численного анализа и ввиду отсутствия надежных данных теплофизические характеристики металла жидкой и твердой фаз считаются одинаковыми, равными их средним значениям в рассматриваемом диапазоне температур. Тогда уравнение для определения температуры в слитке и форме примут соответственно вид

$$Mc \frac{dT}{dt} = -Fq_f - Mk_0 \frac{df_1}{dt}, \quad 0 \leq r \leq R_1, \quad (1)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_f \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial T}{\partial r}, \quad R_1 \leq r \leq R_2, \quad (2)$$

где T – температура; M – масса отливки; F – площадь боковой охлаждаемой поверхности отливки радиуса R_1 ; $F/M = 2/(R_1 \cdot \rho)$;

q_f – удельный поток тепла, отводимый в форму ($q_f = -\lambda_f (\partial T / \partial r)|_{r=R_1}$); c , ρ – теплоемкость и плотность металла, k_0 – удельная теплота кристаллизации; f_1 – доля жидкой фазы в объеме расплава; λ_f , a_f – теплопроводность и температуропроводность формы; R_2 – внешний радиус формы.

Предполагается, что между слитком и формой существует идеальный термический контакт, а на внешней границе формы теплообмен осуществляется за счет излучения. В этом случае начальные и граничные условия для (1)–(2) записываются в

виде

$$T|_{t=0} = T_0, \quad 0 \leq r \leq R_1,$$

$$T|_{r=0} = T_{f0}, \quad R_1 \leq r \leq R_2,$$

$$T|_{r=R_1+} = T, \quad \lambda_f \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R_2} = -\alpha(T - T_c),$$

где $\alpha = \varepsilon_p \sigma_0 (T^2 + T_c^2)(T + T_c)$, ε_p – приведенная степень черноты; σ_0 – постоянная Стефана – Больцмана; T_c – температура окружающей среды. Массовое содержание частиц m_p в расплаве мало ($m_p \leq 0,05\%$), их радиус $r_p \leq 50$ нм, поэтому можно допустить, что $f_i|_{t=0} = 1$.

Принимая во внимание, что основой рассматриваемого сплава является железо, на основе анализа соответствующих бинарных диаграмм состояния железо – легирующий элемент, для температуры ликвидуса T_l примем следующую аппроксимацию:

$$T_l(C_i) = T_{l0} - \sum_{i=1}^N \beta_i (C_i - C_{i0}), \quad (3)$$

где C_i – концентрация i -го легирующего элемента; β_i – модуль угла наклона линии ликвидуса i -го бинарного сплава; T_{l0} – температура ликвидуса исходного сплава до начала кристаллизации; C_{i0} – начальная концентрация легирующего элемента. Примем далее для C_i зависимость от доли жидкой фазы f_i в двухфазной зоне в виде неравновесного рычага $C_i = C_{i0} f_i^{k_i-1}$ [6], где k_i – коэффициент распределения i -го компонента. Согласно (3) можно получить следующее соотношение:

$$T_l = T_{l0} + \sum_{i=1}^N \beta_i C_{oi} - \sum_{i=1}^N \beta_i C_{oi} f_i^{k_i-1}.$$

Для скорости роста (v) кристаллической фазы примем степенную зависимость от переохлаждения сплава [7–10]

$$v = K_v \Delta T^m,$$

где K_v – кинетическая константа роста кристалла, m – физическая константа, характеризующая механизм роста ($m = 1$ при нормальном, $m = 2$ при дислокационном механизмах роста).

Если считать, что наноразмерные частицы полностью смачиваются и что они являются центрами кристаллизации, то для определения динамики роста твердой фазы можно воспользоваться формулой Колмогорова – Баландина [6; 7]

$$f_l = e^{-\Omega},$$

где $\Omega(t) = N_p \frac{4\pi}{3} \left(K_v \int_{t_{l0}}^t \Delta T^m d\xi \right)^3$ – объем

кристаллической фазы, образовавшейся в переохлажденном расплаве; N_p – число наночастиц в единице объема, t_{l0} – время достижения температуры T_{l0} . Средний размер зерна будет определяться выражением

$$d = 2 \left(K_v \int_{t_{l0}}^{t_e} \Delta T^m f_l dt \right),$$

t_e – время конца затвердевания.

Исходные данные: $\lambda = 26,81$ Дж/(м·с·К), $c = 678$ Дж/(м²·К), $\rho = 7528$ кг/м³, $\kappa_0 = 1,45 \cdot 10^5$ Дж/кг, $T_0 = 1439$ °С, $T_{l0} = 1359$ °С, $T_e = 1243$ °С, $m = 1$, $m_p = 0,03$, $r_p = 5 \cdot 10^{-8}$ м, плотность модифицирующего материала $\rho_p = 4650$ кг/м³, $K_v = 0,001$ м/(с·К), $R_1 = 0,025$ м; $R_2 = 0,040$ м; $\lambda_f = 7,55$ Дж/(м·с·К), $a_f = 1,5 \cdot 10^{-6}$ м²/с, $\sigma_0 = 5,67 \cdot 10^{-8}$ Вт/м²К⁴; $\varepsilon_p = 0,7$, $T_{f0} = 900$ °С, $T_c = 600$ °С. Химический состав сплава включает в себя железо, хром, никель, также ряд компонентов,

данные о которых (k_i , β_i и C_{i0}) представлены в табл. 1.

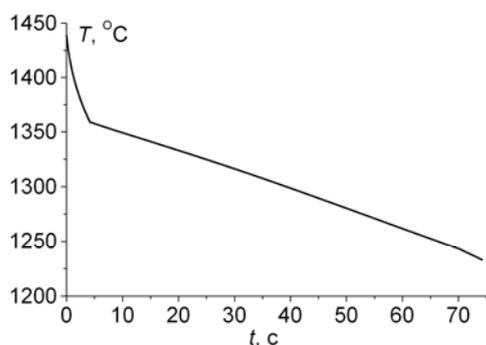
При этом принимается во внимание, что исходные значения концентраций никеля (53 %) и хрома (19,5 %) близки к их значениям в точке минимума соответствующих им диаграмм состояния, где $\beta_{Ni} \approx 0$ и $\beta_{Cr} \approx 0$, поэтому ликвацией этих элементов можно пренебречь, приняв $k_{Ni} = k_{Cr} \approx 1$. В жидкой фазе $f_l = 1$, следовательно, $T_l = T_{l0}$. Концентрация железа, являющегося основой сплава, 19,3 %.

Согласно результатам численных экспериментов перегрев расплава при его охлаждении в печи снимается приблизительно за 4 с. Далее начинается процесс объемной кристаллизации, который продолжается около 70 с. По завершении кристаллизации происходит охлаждение затвердевшего металла (рис. 1, а).

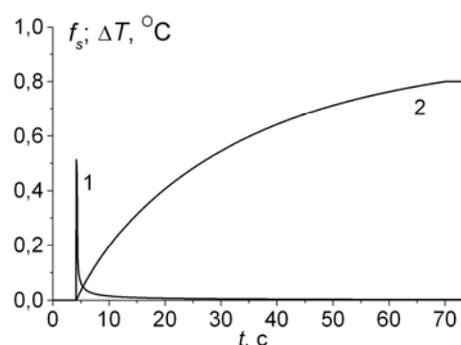
В ходе объемной кристаллизации фиксируется незначительное переохлаждение расплава с максимальными значениями в начальный период от 0,1 до 2,5 °С в зависимости от количества частиц, ставших центрами кристаллизации (см. рис. 1, б, кривая 1). Рост доли твердой фазы f_s ($f_s = 1 - f_l$) в расплаве носит монотонный

Таблица 1

Легирующие элементы	$C_{1 \rightarrow C}$	$C_{2 \rightarrow Nb}$	$C_{3 \rightarrow Ti}$	$C_{4 \rightarrow Co}$	$C_{5 \rightarrow Mo}$	$C_{6 \rightarrow Al}$
C_{i0}	0,05	4,95	0,95	1,0	3,07	0,55
β_i	78,00	8,80	17,30	1,60	2,80	7,20
k_i	0,40	0,32	0,60	0,64	0,70	0,80



а



б

Рис. 1. Динамика изменения: а – температуры; б – переохлаждения (1) и роста доли твердой фазы (2) во время кристаллизации сплава

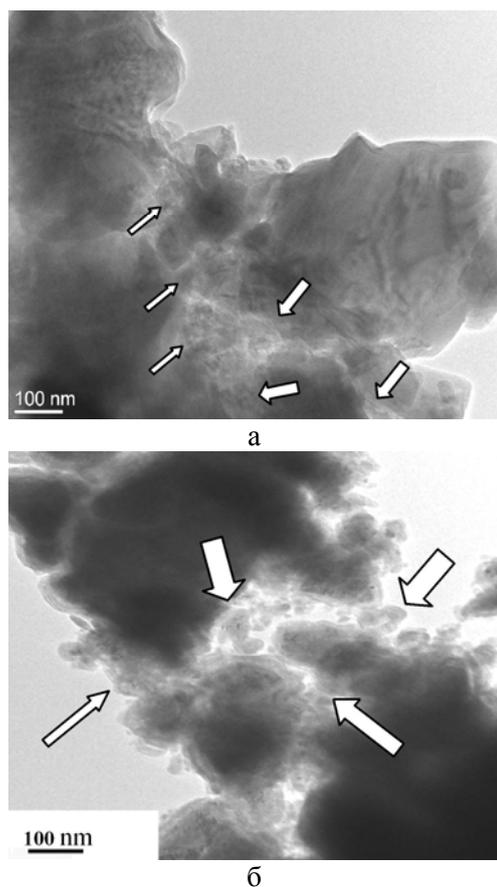


Рис. 2. Межзеренные слои, содержащие наноразмерные частицы (указаны стрелками), в затвердевшем сплаве, модифицированном TiCN + Y₂O₃ (а) и TiCN (б)

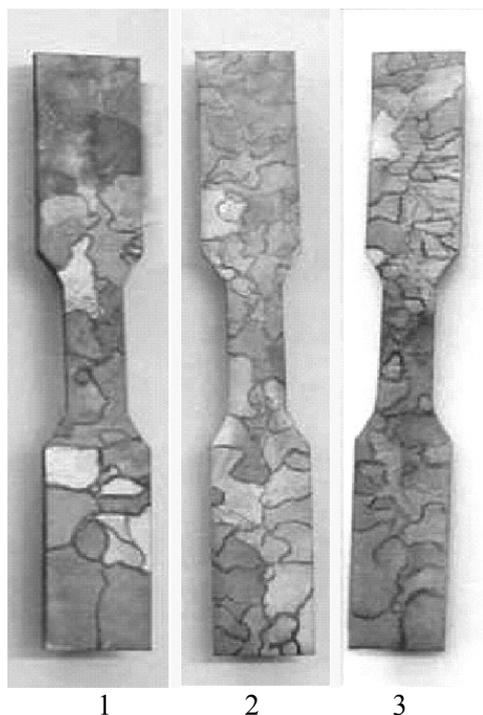


Рис. 3. Срез кристаллических зерен жаропрочного сплава без модификации (1) и с модификаторами (2, 3)

характер и сопровождается снижением переохлаждения. К концу процесса кристаллизации скорость роста твердой фазы уменьшается (см. рис. 1, б, кривая 2).

По результатам расчетов можно оценить число частиц, усвоившихся расплавом и ставших зародышами твердой фазы. Так, если средний размер зерна оценивается как $d = 1,06 \cdot 10^{-3}$ м, то количество таких частиц $N_p \approx 10^9$ 1/м³, в случае $d = 2,12 \cdot 10^{-3}$ м – $N_p \approx 1,25 \cdot 10^8$ 1/м³. Эти значения размера зерна по порядку величины соответствуют экспериментальным данным при модифицировании расплава композициями на основе наночастиц TiN радиусом $r_p = 5 \cdot 10^{-8} - 10^{-7}$ м и количеством $m_p = 0,035\%$ и $m_p = 0,03\%$ по массе соответственно [4]. Однако при $m_p = 0,035$ и $0,03\%$ и $r_p = 5 \cdot 10^{-8}$ м число вводимых в расплав наночастиц $N_p \approx 10^{19}$ 1/м³, а это означает, что центрами кристаллизации стали лишь $10^{-9}\%$ от их количества. Остальные либо растворились, либо коагулировали и всплыли на поверхность расплава, либо были оттеснены растущей твердой фазой к границам зерен. Последнее подтверждается и полученными экспериментальными наблюдениями микроструктуры образцов (рис. 2), где видно, что по границам зерен образовались прослойки, содержащие тугоплавкие наночастицы.

Экспериментальные исследования

Плавку проводили в вакуумной индукционной печи. Металл плавился и перегревался до 1 580–1 650 °С, затем температура понижалась, и в расплав вводился порошок модификатора, после чего осуществлялась разливка расплава при температуре 1 460–1 550 °С в керамическую форму, разогретую до 900 °С. Исследовались структура и свойства отливки. Анализ макрозерна проводился после химического травления, микроструктура наблюдалась при помощи оптического и электронного микроскопов. Химический состав жаропрочного сплава инконель 718, используемого в эксперименте, представлен в табл. 1. В качестве модифицирующей добавки использовались порошки с наноразмерными частицами нитрида титана (0,025 % масс.) и карбонитрида титана (0,035 % масс.), плакированных ме-

Таблица 2

№	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ_s , %	ψ , %
1	909,7	841	7,2	8,2
2	1060	963	11,3	279
3	1100	1000	9,1	286

Таблица 3

№	Длительная прочность при нагрузке на разрыв 195 МПа для температуры 650 °С			Количество циклических нагрузок при температуре 482 °С
	τ , ч	δ_s , %	ψ , %	
1	45,0	4,00	3,17	7446
2	58,0	2,52	7,68	11239
3	67,8	3,76	3,75	52130

таллическими веществами (эксперименты № 2 и 3 соответственно).

В ходе исследования полученных образцов было определено, что введение в расплав менее 0,05 % по массе нанодисперсных частиц тугоплавких соединений приводит к уменьшению среднего размера зерна в 1,5–2 раза (рис. 3). Из электронно-микроскопического анализа следует, что субструктура зерен сплава представлена микродвойниками и дислокациями, распределенными хаотически или формирующими сетки [4]. По границам зерен сплава сформированы прослойки из наночастиц размером 10...20 нм (см. рис. 2).

Результаты исследования механических свойств опытных и контрольного (№ 1, без модификаторов) образцов приведены в табл. 2 и 3. В табл. 2 представлены значения предела прочности (σ_b), условного предела текучести ($\sigma_{0,2}$), относительное удлинение (δ_s) и относительное сужение (ψ) после разрыва, полученные при температуре 25 °С.

В табл. 3 представлены данные испытаний прочности сплава на разрыв и предельное количество циклических нагрузок на разрыв в условиях высоких температур. В первом случае оценивались предел длительной прочности (τ), относительное удлинение и относительное сужение.

Таким образом, определено, что введение в расплав композиционных порошков приводит к увеличению на 12–20 % временного

сопротивления разрушению, на 20–50 % относительного удлинения при комнатной температуре (см. табл. 2), к повышению предела длительной прочности образцов при 650 °С под нагрузкой 195 МПа в 1,3–1,5 раз (см. табл. 3) и увеличению количества циклических нагрузок при 482 °С в 7 раз.

Заключение

При помощи модифицирования наноразмерными частицами нитрида титана механические свойства сплава инконель 718 значительно улучшились. В результате применения карбонитрида титана длительная прочность на разрыв при 650 °С увеличилась в 1,5 раза, число циклов до разрушения при 482 °С возросло в 7 раз. В обоих случаях структура затвердевания улучшилась, размер макрозерен уменьшился в 1,5–2 раза, а их морфология стала близкой к равноосной. Разработана модель гетерогенной кристаллизации наномодифицированного сплава и по результатам вычислений установлено, что кристаллизация сплава протекает при небольших значениях переохлаждения и зависит от числа введенных затравок. Сравнение с экспериментом указывает на то, что лишь часть этих частиц становится центром кристаллической фазы, а большая часть модифицирующих частиц отгесняется растущей твердой фазой и располагается на границах зерен.

Список литературы

1. *Сабуров В. П., Черепанов А. Н., Жуков М. Ф. и др.* Плазмохимический синтез ультрадисперсных порошков и их применение для модифицирования металлов и сплавов. Новосибирск: Наука, 1995. 344 с.
2. *Denzine A. F., Kolakowski T. A., Wallace J. F.* Superalloy-High Temperature Materials for Aerospace and Industrial Power. John Wiley & Sons, 1984. 385 p.
3. *Каблов Е. Н., Голубовский Е. Р.* Жаропрочность никелевых сплавов. М.: Машиностроение, 1998. 463 с.
4. *Черепанов А. Н., Овчаренко В. Е., Лю Г., Цао Л.* Модификация структуры и свойств никелевых сплавов наноструктурированными композиционными порошками // Теплофизика и аэромеханика. 2015. Т. 22, № 1. С. 131–136.
5. *Черепанов А. Н., Оришич А. М., Шанев В. П.* Лазерная сварка металлов и сплавов с применением нанопорошковых модифицирующих добавок. Теория, эксперимент // Физическая мезомеханика. 2013. Т. 16, № 1. С. 91–104.
6. *Колмогоров А. Н.* К статистической теории кристаллизации металлов // Изв. АН СССР. Сер. мат. 1937. Вып. 3. С. 355–359.
7. *Баландин Г. Ф.* Основы теории формирования слитка. М.: Машиностроение, 1979. 335 с.
8. *Флемингс М.* Процессы затвердевания. М.: Мир, 1977. 424 с.
9. *Черепанов А. Н., Попов В. Н., Солоненко О. П.* Объемная кристаллизация капли никеля, содержащей тугоплавкие наночастицы, при соударении с подложкой // ПМТФ. 2006. Т. 47, №1. С. 29–34.
10. *Борисов В. Т.* Теория двухфазной зоны металлического слитка. М.: Metallurgia, 1986. 223 с.

Материал поступил в редколлегию 23.04.2015

A. N. Cherepanov, V. N. Popov

*Institute of Theoretical and Applied Mechanics of SB RAS
4/1 Institutskaya Str., Novosibirsk, 630090, Russian Federation*

popov@itam.nsc.ru

**ANALYSIS OF MODIFICATION OF THE HEAT RESISTANT ALLOY
BY NANO-SIZE REFRACTORY PARTICLES**

The iron-nickel alloy Inkonel-718 is taken an example to consider the material modification with the powders of refractory compositions. Under consideration are theoretical and experimental analysis of the modifiers effect on crystallization kinetics, structuring and mechanical properties of the solidified alloy.

Keywords: modification, nano-size refractory particles, structure formation, mathematical modeling.