

УДК 536.631:620.19

Ю.В. Лощинин¹, С.И. Пахомкин¹, М.Г. Размахов¹**ТЕМПЕРАТУРЫ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
И КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОРОШКОВЫХ
КОМПОЗИЦИЙ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ**

DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-79-85

Определены температуры фазовых превращений методом ДСК в диапазоне температур от 20 до 1400 °С и выполнены измерения удельной теплоемкости методом адиабатического калориметра при нагреве используемых в аддитивных технологиях порошковых композиций жаропрочных никелевых сплавов ЭП648, ВЖ159, ВЖ171 и интерметаллидных никелевых сплавов ВИН5 и ВИН6. Установлены температурные интервалы образования и последующего разрушения с соответствующими экзотермическими и эндотермическими тепловыми эффектами зон неоднородного γ -твердого раствора (К-состояние) неравновесной структуры порошка жаропрочных никелевых сплавов. Определены температуры выделения и начала растворения упрочняющей γ' -фазы при нагреве. Проведено сравнение с результатами измерений образцов литых заготовок.

Ключевые слова: удельная теплоемкость, дифференциальный сканирующий калориметр, адиабатический калориметр, экзотермический и эндотермический тепловой эффект, неоднородный γ -твердый раствор.

Yu. V. Loshchinin¹, S. I. Pakhomkin¹, M. G. Razmakhov¹**PHASE TRANSFORMATION TEMPERATURES
AND CALORIMETRIC ANALYSIS OF POWDER
COMPOSITIONS OF NICKEL-BASED SUPERALLOYS**

In this paper we were able to determine the temperatures of phase transformations by the DSC method in the temperature range from 20 to 1400 °C and to measure specific heat capacity by the method of adiabatic calorimeter during heating the powder compositions of nickel-based superalloys EP648, VZh159, VZh171 and intermetallic nickel-based alloys VIN5 and VIN6, used in additive technologies. There were determined the temperature intervals of formation and the following destruction with corresponding exothermic and endothermic thermal effects of zones of heterogeneous γ -solid solution (K-condition) of nonequilibrium structure of nickel-based superalloys powder. Temperatures of allocation and the beginning of dissolution of the strengthening γ' -phase during heating were determined. The comparison with the measurement results of cast billets samples was carried out.

Keywords: specific heat capacity, differential scanning calorimeter, adiabatic calorimeter, exothermic and endothermic thermal effects, heterogeneous γ -solid solution.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Практическое использование преимуществ аддитивных технологий для изготовления деталей газотурбинного двигателя связано с более глубокими исследованиями материалов жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС) на каждом этапе подготовки по всей технологической цепочке. Традиционное производство конструкционных материалов в целом надежно обеспечивает воспроизводимость структуры и свойств. Процессы получения исходных материалов, используемых для производства готовых изделий по аддитив-

ным технологиям, как и сам процесс синтеза и доводки структуры изделий для получения оптимальных свойств, более сложные [1–4]. Свойства изготавливаемых изделий при этом будут различаться между собой в зависимости от используемого оборудования. Для удовлетворения требований, предъявляемых к исходным материалам (металлопорошковым композициям), отработки технологических режимов их получения с воспроизводимыми характеристиками необходимо изучение их технологических и физических свойств, что позволит повысить надежность

и качество изделий. Физические свойства ЖНС не настолько важны как механические характеристики или характеристики коррозионной стойкости, но знать их необходимо как для описания тепловых процессов в технологии изготовления изделий, так и при эксплуатации с участием изделий из этих сплавов, а также для оценки режимов их термической обработки.

Технологические свойства гранул металлопорошковых композиций ЖНС и титановых сплавов, изготавливаемых основными методами газовой атомизации и центробежного распыления литых заготовок, изучены достаточно полно [3–7] с подробным описанием преимуществ и недостатков каждого метода для дальнейшего использования в различных технологиях компактирования изделий. Характерной особенностью гранул порошков, получаемых газовой атомизацией, является наличие пор, заполненных аргоном. В процессе горячего изостатического прессования (ГИП) заготовок, полученных способами порошковой металлургии или синтезированных методами селективного лазерного сплавления (СЛС) или электронно-лучевого сплавления (ЭЛС), в результате воздействия высокой температуры и давления, а также прохождения рекристаллизации, внутригранульные поры устраняются.

Физические свойства ЖНС, в первую очередь температуры фазовых превращений, являются определяющими для назначения режимов ГИП, с последующей термической обработкой изделий, синтезированных методами СЛС или ЭЛС либо изготавливаемых способами порошковой металлургии. Очевидно, что наибольший эффект термической обработки можно получить только с учетом характеристических температур ЖНС: температур солидус и ликвидус, температур полного растворения и выделения упрочняющей интерметаллидной γ' -фазы,

эвтектики ($\gamma-\gamma'$) и карбидов M_xC_y . Применение газостатического прессования и термической обработки изделий после СЛС (ЭЛС) устраняет анизотропию структуры и свойств длительной и кратковременной прочности, достигая или превышая при этом уровень литого или деформированного металла [6–9]. Как правило, характеристические (критические) температуры ЖНС определяют из анализа кривых нагрева (охлаждения) образцов материала методами термического анализа и калориметрии. Наиболее информативным и универсальным является метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [10–13]. Надежную информацию о структурных и фазовых изменениях, включая теплоемкость и тепловые эффекты, получают с использованием адиабатического сканирующего калориметра непрерывного нагрева [14]. Цель данной работы – исследование влияния структурного состояния металлопорошковых композиций жаропрочных никелевых сплавов ЭП648, ВЖ159, ВЖ171, ВИН5 и ВИН6 на температуры и теплоту фазовых превращений.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 10.4. «Технологии получения би- и полиметаллических естественноармированных металлических материалов методом прямого лазерного синтеза из металлических порошков» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Материалы и методы

Для производства порошка применяли литые заготовки ЖНС, полученные после вакуумно-индукционного переплава. Химический состав исследованных ЖНС и интерметаллидных никелевых сплавов (типа ВКНА) по основным легирующим элементам, согласно ТУ, представлен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав исследуемых жаропрочных никелевых деформируемых и интерметаллидных (типа ВКНА) сплавов

Сплав	Содержание основных легирующих элементов, % (по массе)									
	Ni	Cr	Al	Ti	Mo	W	Nb	Zr	Co	C
ЭП648	Основа	32–35	0,5–1,1	0,5–1,1	2,3–3,3	4,3–5,3	0,5–1,1	–	–	≤0,1
ВЖ159	Основа	26–28	1,25–1,55	–	7,0–7,8	–	2,7–3,4	–	–	0,04–0,08
ВЖ171	Основа	26–29	–	1,8–2,2	0,8–1,2	9,7–10,3	–	–	26,0–30,0	0,01–0,04
ВИН5	Основа	4,5–5,2	8,3–8,9	1,2–1,6	3,8–4,2	4,0–4,6	–	0,05–0,5	5,4–6,0	0,15–0,20
ВИН6*	Основа	5,6–6,3	8,1–8,6	0,3–0,8	4,5–5,5	2,5–3,5	–	0,05–0,5	4,0–5,0	0,15–0,20
Нимоник-80 [15]	Основа	18–21	0,5–1,8	1,8–2,7	–	–	–	–	≤2,0	≤0,1

* Сплав дополнительно легирован (1,2–1,6)% (по массе) Re.

Порошки ЖНС получали методом газовой атомизации [3, 4] – распылением расплава металла потоком аргона повышенного давления (от 3 до 7 МПа) на установке HERMIGA 10/100 VI. Гранулометрический состав получаемых порошков – от 10 до 200 мкм. До 80% объема гранул составляли частицы от 10 до 100 мкм, причем при распылении горячим газом аргоном содержание частиц состава от 20 до 80 мкм было больше в ~2 раза по сравнению с распылением холодным газом [3], т. е. на частицы с меньшими размерами приходится большая часть объема распыленных гранул при распылении потоком горячего газа. По данным работы [2], гранулы ЖНС имеют выраженную дендритную структуру и сферическую форму во всем диапазоне гранулометрического состава. Однако гранулы, полученные газовой атомизацией, в отличие от центробежного распыления, имеют характерные дефекты – сателлиты, представляющие собой нарушение сферической поверхности при взаимном соударении мелких закристаллизованных частиц с более крупными не полностью закристаллизованными частицами в процессе распыления расплава металла в одном направлении – вдоль оси «колонны атомизации». Как правило, наличие сателлитов имеет место на гранулах больших размеров. Наличие сателлитов оказывает влияние на текучесть порошка при его перемещении и распределении на платформе построения в машине СЛС [4].

Определение критических температур фазовых превращений выполнено с использованием дифференциального сканирующего калориметра DSC 404 F1 фирмы Netzsch при нагреве образцов металлопорошковых композиций со скоростью 20 К/мин в динамической среде аргона в диапазоне температур от 20 до 1450 °С [12]. Навеску металлического порошка образца массой ~30 мг размещали в корундовом тигле поверх тонкого слоя (~1 мм) слегка утрамбованного порошка оксида алюминия. Металлический порошок образца также слегка утрамбовывали и покрывали тонким слоем порошка оксида алюминия. Наличие одинакового количества порошка оксида алюминия при многократных сравнительных измерениях учитывалось калибровкой базовой линии кривой ДСК. Использование нейтральной засыпки из оксида алюминия снижало степень загрязнения тигля от взаимодействия с расплавом металла и увеличивало тем самым срок службы тигля.

Калориметрический анализ проведен с измерением теплоемкости на адиабатическом сканирующем калориметре SH-3000M (фирма Sinku-Riko, Япония) в диапазоне температур от 20 до 800 °С в среде аргона при непрерывном нагреве со скоростью 3 К/мин. Образец навес-

ки металлопорошковой композиции массой ~40 г плотно размещали в платиновом стаканчике – держателе образца, согласно методике измерения [14]. Измерение теплоемкости выполнено с погрешностью не более 4%.

Результаты и обсуждение

На кривых ДСК нагрева порошков ЖНС (рис. 1) более 450 °С наблюдается последовательно ряд пиков с экзотермическим и эндотермическим тепловыми эффектами. Интерпретация изменений на кривых ДСК, связанных с плавлением эвтектической (γ - γ')-фазы: 1268 (кривая 1 (а)), 1270 (кривая 1 (б)), 1296 и 1311 °С (кривые для сплавов ВИН5 и ВИН6), а также интерпретация изменений, связанных с температурами солидус и ликвидус, известна [12, 13] и используется для определения соответствующих температур. Объяснение изменений на кривых ДСК в твердом состоянии требует дополнительной информации.

Для интерпретации экзотермических и эндотермических пиков фазовых превращений на кривых ДСК в диапазоне температур от 400 до 800 °С на адиабатическом калориметре при нагреве со скоростью ~3 К/мин выполнены измерения температурной зависимости теплоемкости порошков ЖНС и порошков интерметаллидных никелевых сплавов в состоянии после распыления с охлаждением со скоростью $>10^4$ К/с и в состоянии после нагрева до 800 °С и охлаждения со скоростью 7 К/мин в калориметре.

Подобные изменения теплоемкости при нагреве ЖНС в диапазоне температур от 400 до 800 °С наблюдали ранее [10]. По данным работы [16], в сплавах системы Ni–Cr–Mo–W–Al–Ti с содержанием Ni > 50% (по массе) при нагреве при температурах от 450 до 600 °С закаленных образцов наблюдается увеличение электросопротивления и уменьшение объема по результатам измерения электросопротивления и дилатометрии, а >600 °С – уменьшение электросопротивления и увеличение объема. Аналогичные изменения в свойствах электросопротивления и значениях температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) наблюдались многими исследователями [15, 17, 18], которые связывали их при нагреве с образованием, а затем с ростом температуры с разрушением так называемого К-состояния – неоднородного состояния твердого раствора. При этом отмечается [18], что неоднородная структура твердого раствора, состав которого отличается от среднего состава твердого раствора, является следствием внутрифазового распада, который не ведет к образованию новых кристаллов со своей решеткой, а всего лишь к скоплению атомов одного рода. При повышении

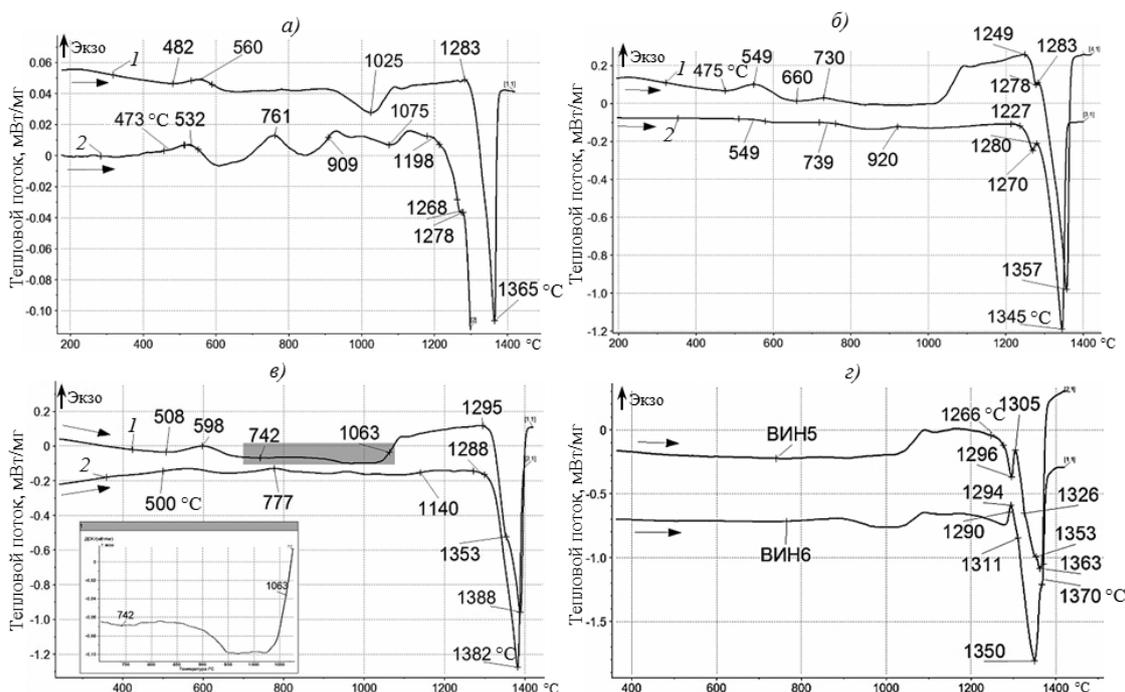


Рис. 1. Кривые ДСК порошков из жаропрочных и интерметаллидных никелевых сплавов в состоянии после распыления с охлаждением со скоростью $>10^4$ К/с (1) в сравнении с кривыми ДСК образцов литых заготовок (2) из сплавов марок ЭП648 (а), ВЖ159 (б), ВЖ171 (в) и ВИН5, ВИН6 (г)

температуры эти скопления рассасываются и состав по всему объему твердого раствора становится статистически однородным.

Влияние неоднородной структуры γ -твердого раствора по типу К-состояния наблюдается и на температурной зависимости теплоемкости дисперсноупрочняемых жаропрочных никелевых сплавов. При нагреве закаленного в воде с 1080 °С образца из сплава Нимоник-80 [15], на кривой температурной зависимости теплоемкости (рис. 2) с ростом температуры наблюдаются соответственно пики А и Б с выделением и поглощением тепла, которые объясняются явлением упорядочения и последующего разупо-

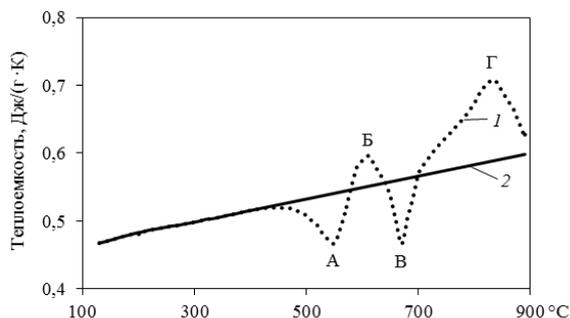


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости жаропрочного сплава Нимоник-80 [17]:

1 – в состоянии после нагрева при 1080 °С, 8 ч и охлаждения в воде; 2 – истинная теплоемкость

рядочения γ -твердого раствора. Однако на рентгенограмме сплава при этом не обнаружено сверхструктурных линий, что указывает на отсутствие новой упорядоченной структуры. В дальнейшем, по мере нагрева на кривой температурной зависимости теплоемкости наблюдаются последовательные процессы выделения и растворения интерметаллидной дисперсной γ' -фазы – пики В и Г соответственно.

Аналогичные изменения теплоемкости наблюдаются и при нагреве металлопорошковых композиций ЖНС в состоянии после газовой атомизации с охлаждением со скоростью $>10^4$ К/с в адиабатическом калориметре (рис. 3, кривая 1). Пики А и Б (как и у сплава Нимоник-80) характеризуют образование и последовательное разрушение зон неоднородного γ -твердого раствора (К-состояние). Пики В и Г характеризуют явления выделения и последующего (с ростом температуры) растворения высокодисперсных упорядоченных интерметаллидных фаз на основе Ni_3Al (для сплавов ЭП648 и ВЖ159) и на основе Ni_3Ti (для сплава ВЖ171). Другие изменения теплоемкости наблюдаются при нагреве порошков сплавов ЖНС в состоянии после нагрева в калориметре до 800 °С и охлаждении со скоростью ~ 7 К/мин (рис. 3, кривая 2). Структура порошков сплавов при этом состоит из сформированного неоднородного γ -твердого

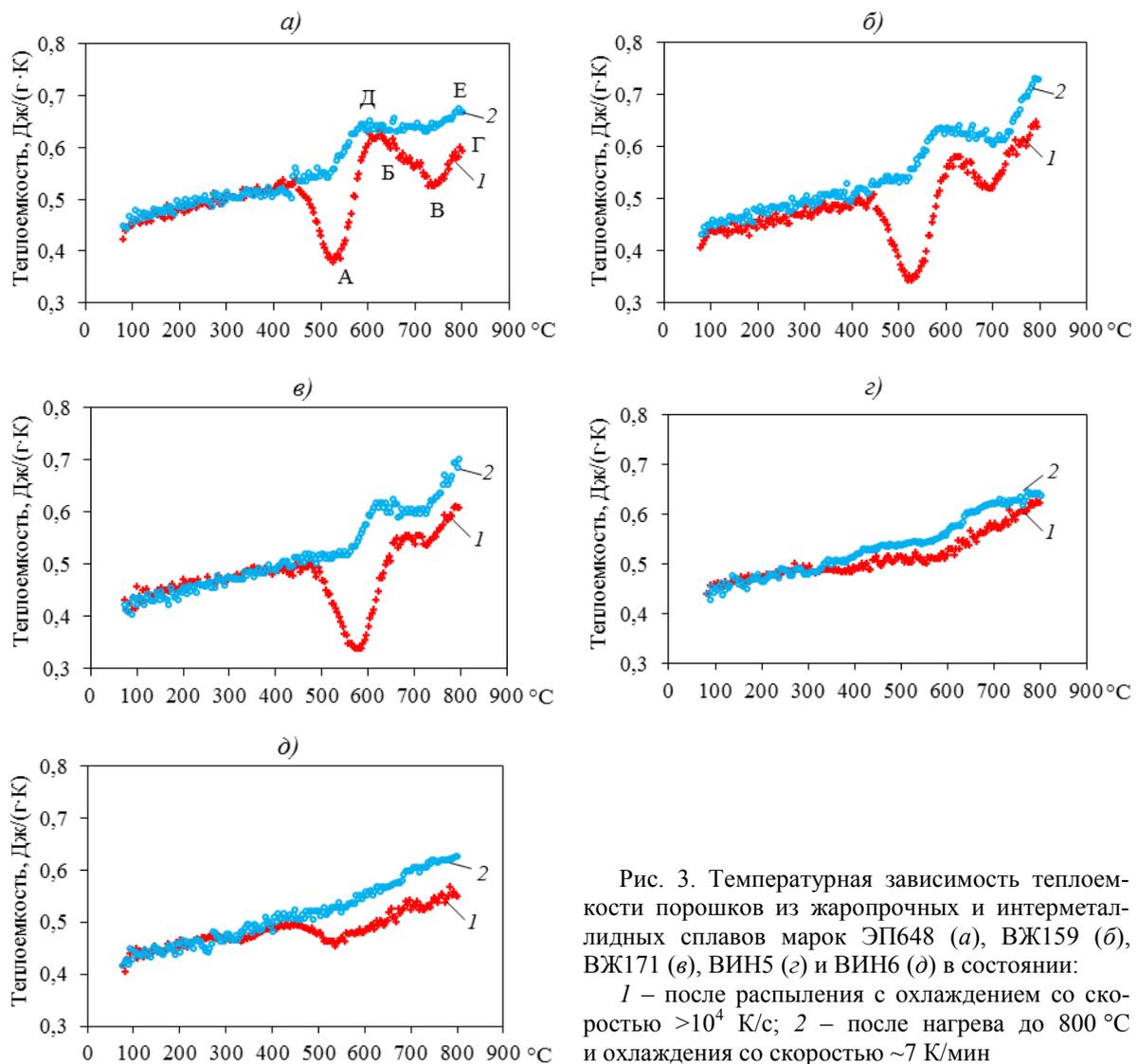


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости порошков из жаропрочных и интерметаллидных сплавов марок ЭП648 (а), ВЖ159 (б), ВЖ171 (в), ВИН5 (г) и ВИН6 (д) в состоянии:

1 – после распыления с охлаждением со скоростью $>10^4$ К/с; 2 – после нагрева до 800 °С и охлаждения со скоростью ~ 7 К/мин

раствора (К-состояния) и не полностью выделившейся γ' -фазы. В связи с чем при повторном нагреве в калориметре порошков сплавов на кривых температурной зависимости теплоемкости (рис. 3, кривая 2) наблюдаются пики: Д – эндотермического теплового эффекта разрушения зон неоднородного γ -твердого раствора (К-состояние) и Е – начала растворения γ' -фазы.

При анализе соответствующих изменений на кривых ДСК следует учитывать значительно более высокие скорости нагрева: 20 К/мин против 3 К/мин в адиабатическом калориметре, что вызывает увеличение температуры начала фазовых превращений по типу К-состояния и выделения γ' -фазы.

По результатам анализа кривых ДСК и температурных зависимостей теплоемкости порошков ЖНС определены температуры фазовых превращений (табл. 2). Кривые ДСК

порошков ЖНС приведены в сравнении с кривыми ДСК литых структур соответствующих сплавов.

Заключения

По результатам исследования установлены температурные диапазоны существования внутрифазового неоднородного по составу состояния (К-состояния) γ -твердого раствора металлопорошковых композиций жаропрочных никелевых сплавов ЭП648, ВЖ159 и ВЖ171. Показаны более высокие температуры существования К-состояния для сплава ВЖ171 (≥ 50 °С). Образование К-состояния в порошках интерметаллидных никелевых сплавов ВИН5 и ВИН6 сравнительно мало. Температурный диапазон существования упрочняющей интерметаллидной фазы на основе Ni_3Ti в сплаве ВЖ171 более широкий, чем γ' -фазы в сплавах ЭП648 и ВЖ159 на

Характерные температуры фазовых превращений металлопорошковых композиций жаропрочных никелевых и интерметаллидных (типа ВКНА) сплавов

Температуры фазовых превращений	Значения температур, °С, фазовых превращений сплавов*					
	ЭП648	ВЖ159	ВЖ171	ВИН5	ВИН6	Нимоник-80 [15]
Начала образования К-состояния	482/440	475/450	508/490	-/460	480	450
Начала разрушения К-состояния	560/530	549/530	598/570	-/540	540	545
Начала выделения γ' -фазы при нагреве	-/630	660/630	-/690	-	-	620
Начала растворения γ' -фазы	-/740	730/720	742/730	-	-	700
Полного растворения γ' -фазы	-	-	1063/-	-	-	905
Солидус T_S	1283	1249	1295	1305	1294	-
Начала трансформации эвтектики (γ - γ')	-	1249	1295	1305	1294	-
Конца трансформации эвтектики (γ - γ')	-	1278	1353	1326	1311	-
Начала плавления γ -фазы	1283	1283	1353	-	-	-
Начала плавления карбидов M_xC_y	-	-	-	1326	1311	-
Конца плавления карбидов M_xC_y	-	-	-	1353	1350	-
Ликвидус T_L	1365	1357	1388	1363	1370	-

* В числителе – при скорости нагрева 20 К/мин (ДСК), в знаменателе – при 3 К/мин (адиабатический калориметр).

основе Ni₃Al – от 740 до 1063 °С против от 760 до 910 °С соответственно. Температуры солидус и ликвидус для сплава ВЖ171 тоже более высокие: 1295 и 1388 °С соответствен-

но. Полученные результаты могут быть использованы при назначении режимов ГИП для заготовок, полученных методами СЛС или ЭЛС.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Назаркин Р.М., Петрушин Н.В., Роголев А.М. Структурно-фазовые характеристики сплава ЖС32-ВИ, полученного методами направленной кристаллизации, гранульной металлургии и селективного лазерного сплавления // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2017. №2 (50). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 06.06.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-2-2-2.
3. Волков А.М., Шестакова А.А., Бахрадзе М.М. Сравнение гранул, полученных методами газовой атомизации и центробежного распыления литых заготовок, с точки зрения применения их для изготовления дисков ГТД из жаропрочных никелевых сплавов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2018. №11 (71). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 06.06.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-11-12-19.
4. Евгенов А.Г., Неруш С.В., Василенко С.А. Получение и опробование мелкодисперсного металлического порошка высокохромистого сплава на никелевой основе применительно к лазерной LMD-наплавке // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2014. №5. Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 26.03.2019). DOI: 10.18577-2307-6046-2014-0-5-4-4.
5. Каблов Е.Н., Евгенов А.Г., Оспенникова О.Г., Семенов Б.И., Семенов А.Б., Королев В.А. Металлопорошковые композиции жаропрочного сплава ЭП648 производства ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ в технологиях селективного лазерного сплавления, лазерной газопорошковой наплавки и высокоточного литья полимеров, наполненных металлическими порошками // Известия высших учебных заведений. Сер.: Машиностроение. 2016. №9 (678). С. 62–80.
6. Каблов Е.Н., Евгенов А.Г., Мазалов И.С., Шуртаков С.В., Зайцев Д.В., Прагер С.М. Эволюция структуры и свойств высокохромистого жаропрочного сплава ВЖ159, полученного методом селективного лазерного сплавления. Ч. I // Материаловедение. 2019. №3. С. 9–17.
7. Каблов Е.Н., Евгенов А.Г., Мазалов И.С., Шуртаков С.В., Зайцев Д.В., Прагер С.М. Эволюция структуры и свойств высокохромистого жаропрочного сплава ВЖ159, полученного методом селективного лазерного сплавления. Ч. II // Материаловедение. 2019. №4. С. 9–15.

8. Евгенов А.Г., Горбовец М.А., Прагер С.М. Структура и механические свойства жаропрочных сплавов ВЖ159 и ЭП648, полученных методом селективного лазерного сплавления // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. №S1 (43). С. 8–15. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S1-8-15.
9. Евгенов А.Г., Базылева О.А., Головлев Н.А., Зайцев Д.В. Особенности структуры и свойства сплавов на основе интерметаллида Ni_3Al , полученных методом СЛС // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2018. №12 (72). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.10.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-25-36.
10. Зуев А.В., Лощинин Ю.В., Баринов Д.Я., Мараховский П.С. Расчетно-экспериментальные исследования теплофизических свойств // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 575–595. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-575-595.
11. Лощинин Ю.В., Пахомкин С.И., Фокин А.С. Влияние скорости нагревания при исследовании фазовых превращений в алюминиевых сплавах методом ДСК // *Авиационные материалы и технологии*. 2011. №2. С. 3–6.
12. Chapman L.F. Application of high temperature DSC technique to nickel based superalloys // *Journal of Materials Science*. 2004. Vol. 39. P. 7229–7236.
13. Wu R.I., Perepezko J.H. Liquidus Temperature Determination in Multicomponent Alloys by Thermal Analysis // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2000. Vol. 31A. P. 497–501.
14. Гурвич М.Е., Лариков Л.Н., Нозар А.И. Оптимизация метода сканирующего адиабатического калориметра // *Инженерно-физический журнал*. 1981. Т. 41. №7. С. 129–135.
15. Беттеридж У. Жаропрочные сплавы типа нимоник. М.: Лит. по черной и цвет. металлургии, 1961. 381 с.
16. Ковалев А.И., Лашко Н.Ф., Хацинская И.М. Электросопротивление и объемные изменения при фазовых превращениях в сплавах на основе железа и никеля // *Теплофизические и электрические свойства металлов и сплавов*. М.: ВИАМ, 1973. С. 24–39.
17. Лившиц Б.Г., Крапошин В.С., Линецкий Я.Л. Физические свойства металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1980. 320 с.
18. Симс Ч., Хагель В. Жаропрочные сплавы. М.: Металлургия, 1976. 568 с.