

## СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ РАСПЛАВОВ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

**А.Г. Тягунов**

*Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург*

Расплавы жаропрочных никелевых сплавов сразу же после плавления имеют макрогетерогенную, но микронееднородную структуру. Дальнейший нагрев расплавов вызывает структурные изменения. Кинетика изменений фиксируется на политермах физических свойств: удельного электросопротивления, кинематической вязкости и плотности. Измерения проводились при нагреве и охлаждении. Было исследовано более 50 марок сплавов на основе никеля. Все политермы после нагрева до определенной температуры характеризуются несовпадением прямого и обратного хода – явлением гистерезиса. После нагрева до следующей температуры, определенной для каждого состава сплава, несовпадение ветвей становится максимальным и постоянным. В соответствии с моделью Архарова – Новохатского вблизи температур плавления расплавы состоят из атомных микрогруппировок с ближним порядком и неупорядоченной зоны. Состав атомных скоплений повторяет структуру твердого металла. Поскольку основными избыточными фазами в этих сплавах являются интерметаллидные выделения на основе  $Ni_3(Al, Ti)$  и карбиды типа  $MC$ , то и основа кластеров расплава будет состоять из тех же элементов. Нагрев расплава приводит к уменьшению размеров кластеров и увеличению межкластерного пространства. Нагрев выше второй определенной температуры, зафиксированной в результате изучения физических свойств, приведет к полному распаду атомных группировок. Распределение легирующих элементов выравнивается по всему объему расплава. Жидкий металл становится более равновесным. Такое состояние характеризуется макрогетерогенностью и микронееднородностью. На этом эффекте базируются технологии высокотемпературной обработки расплава, существенно повышающие качество металлопродукции.

*Ключевые слова: расплав; физические свойства; структура; модель.*

Жаропрочные сплавы на основе никеля (ЖНС) находят широкое применение в газотурбинных силовых установках авиационных, судовых и насосов газонефтеперекачивающих станций. Основные требования – сохранение комплекса служебных свойств длительное время в условиях высоких температур и воздействии агрессивных сред, обусловленных условиями эксплуатации.

В состав ЖНС кроме никеля входят такие элементы как: хром, титан, молибден, вольфрам, рений, тантал, алюминий, кобальт, ниобий, углерод, бор и другие. Легирующие элементы придают сплавам необходимый набор свойств, организуя различные механизмы упрочнения: твердорастворное, карбидное ( $MC$ ) и интерметаллидное (на основе  $Ni_3(Al, Ti)$ ). Основой жаропрочности сплавов является частично когерентная связь основной упрочняющей  $\gamma'$ -фазы с  $\gamma$ -матрицей. Поскольку изделия работают при повышенных, вплоть до 1200 °С, температурах основное требование к структуре – термостабильность, основой чего является фазовое равновесие [1–11].

Известно [12–18], что одним из способов формирования оптимальной термостабильной структуры ЖНС является тепловое воздействие на расплав. Эта технология получила наименование высокотемпературная обработка расплава и заключается в нагреве расплава свыше температур окончания структурных изменений в жидком состоянии.

Цель настоящей работы – обобщение результатов исследований жидких жаропрочных никелевых сплавов; определение общих закономерностей; и предложение объяснений с позиции современной физической химии.

Всего было исследовано свыше 50 различных по составу жаропрочных сплавов на основе никеля. Структурные изменения расплавов определялись при исследовании свойств удельного электросопротивления, кинематической вязкости и плотности.

На рис. 1 приведены политермы удельного электросопротивления ( $\rho$ ), типичные для большинства изученных композиций. Общие закономерности: зависимость  $\rho = f(t)$  имеет не монотонный характер, на политермах удель-

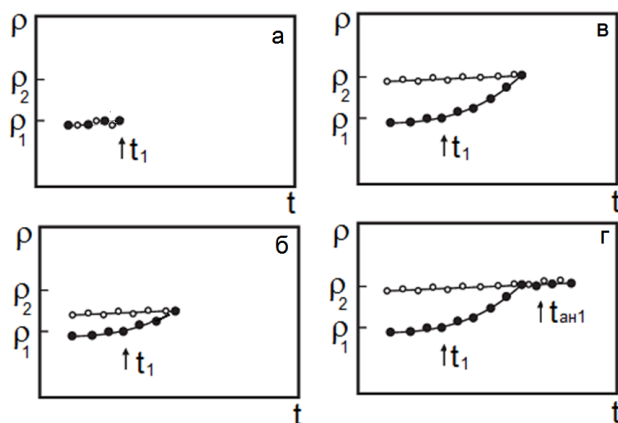


Рис. 1. Политермы удельного электросопротивления, типичные для большинства жаропрочных никелевых сплавов: ● – нагрев, ○ – охлаждение

ного электросопротивления жидких ЖНС выделяются характерные изменения, связанные с изменением структуры расплава. Главная характеристическая особенность – ветвление политерм нагрева и охлаждения, т. е. явление гистерезиса. Сразу же после плавления  $\rho$  слабо зависит от температуры. Нагрев до  $t_1$  не выявляет заметных результатов, а повышение температуры нагрева расплава свыше приводит к резкому возрастанию абсолютных значений удельного электросопротивления и несовпадению политерм прямого и обратного хода. Так продолжается пока температура максимального нагрева расплава не превысит следующее характеристическое значение  $t_{ан1}$ , при котором все резкие изменения политермы нагрева прекращаются,  $\rho$  вновь слабо зависит от температуры, а разница абсолютных значений удельного электросопротивления при нагреве и охлаждении становится максимальной и постоянной. Если вновь нагревать и охлаждать расплав, не претерпевший кристаллизацию, то значения  $\rho$  будут соответствовать только политерме обратного хода. Изложенные экспериментальные факты, имевшие многократные повторения, позволяют предполагать, что в диапазоне  $t_1-t_{ан1}$  расплав ЖНС претерпевает интенсивные необратимые структурные изменения.

На рис. 2 представлены также обобщенные результаты исследований температурных зависимостей физических свойств расплавов жаропрочных никелевых сплавов, таких как поверхностное натяжение, кинематическая вязкость и плотность.

Характерной особенностью температурных зависимостей поверхностного натяжения ( $\sigma$ )

является наличие максимума вблизи  $t_{ан}$  на зависимости  $\sigma(t)$ . Нагрев до температур значительно превышающих  $t_{ан}$  приводит к ветвлению  $\sigma(t)$ .

При изучении плотности ( $d$ ) жидких ЖНС также установлены аномальные и критические температуры и гистерезис свойств.

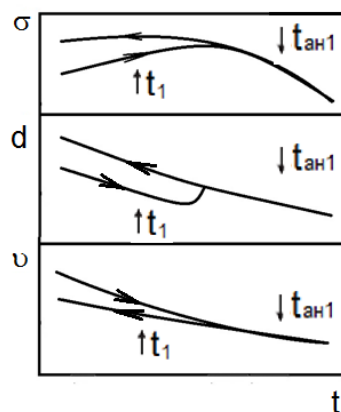


Рис. 2. Типичный вид температурных зависимостей поверхностного натяжения ( $\sigma$ ), плотности ( $d$ ) и кинематической вязкости ( $\nu$ ) жаропрочных никелевых сплавов

На рис. 3 приведены результаты измерения значений удельного электросопротивления в условиях изотермической выдержки.

Результаты эксперимента свидетельствуют о том, что не только перегревом расплава возможно достичь высокотемпературного состояния. В начале эксперимента значения  $\rho$  не изменяются и соответствуют нижней ветви зависимости  $\rho = f(t)$ , но с течением времени происходит их плавное увеличение до тех пор, пока величина удельного электросопротивления не достигнет ветви охлаждения, после чего изменения уже не фиксируются.

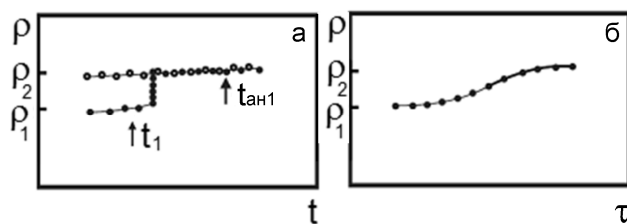


Рис. 3. Изменение значений удельного электросопротивления жидких образцов ЖНС в условиях изотермической выдержки: ● – нагрев, ○ – охлаждение

Объяснения произошедшим в расплаве изменениям формулируются в виде модельных представлений Архарова – Новохатского. Сразу же после плавления металлическая жидкость ЖНС макрогомогенна, но микронегоднородна, она состоит из нескольких типов групп атомных микрогруппировок с ближним порядком, унаследованных от исходных кристаллических структур.

В твердом состоянии структуры жаропрочных никелевых сплавов гетерофазны. Они состоят из никелевой  $\gamma$ -матрицы, основной упрочняющей  $\gamma'$ -фазы типа  $Ni_3(Al, Ti)$  (рис. 4) и карбидных выделений  $MC$  (рис. 5). Именно эти фазы и являются основой для

атомных скоплений расплава. Схематично это показано на рис. 6. Известно [19], одним из факторов, обуславливающих рост значений  $\rho$  является рассеяние электронов проводимости на дефектах упаковки. Образование кластеров сопровождается частичным разрывом связей между атомами. Зону кластерных разрывов (разупорядоченную зону) можно рассматривать как зону динамических дефектов. Учитывая рассеяние электронов проводимости на этих дефектах можно оценить рост удельного электросопротивления расплавов. При температурах ниже начала интенсивных структурных изменений в жидком состоянии расплав состоит из микроагрегатов одни из которых

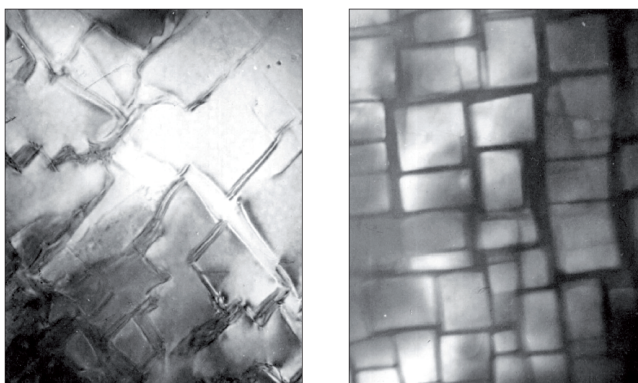


Рис. 4. Морфология выделений основной упрочняющей  $\gamma'$ -фазы на основе  $Ni_3(Al, Ti)$ ,  $\times 30\ 000$

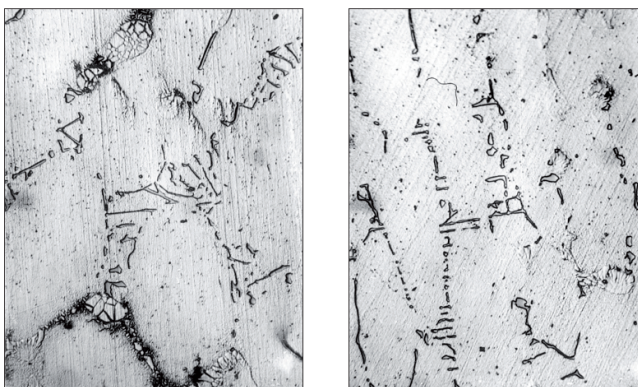


Рис. 5. Морфологии карбидных выделений,  $\times 300$

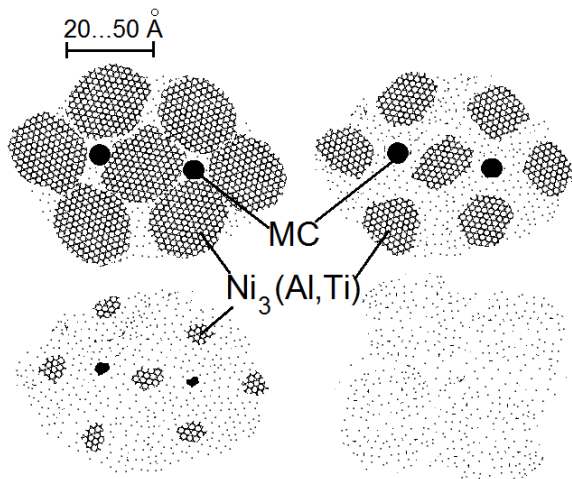


Рис. 6. Схематическое изображение структурных изменений расплава ЖНС

карбидоподобные, а основой для других послужила  $\gamma'$ -фаза, пространство между кластерами заполняет разупорядоченное скопление атомов. С повышением температуры нагрева расплава выше  $t_1$  или увеличением времени изотермической выдержки происходит постепенное разрушение (расслабление) атомных группировок с ближним порядком и увеличение разупорядоченной области, пока несвязанные атомы не заполнят весь объем расплава, который становится микрооднородным. В условиях дальнейшего охлаждения металлической жидкости этот эффект сохраняется, что подтверждается повышенными значениями удельного электросопротивления, соответствующими политерме обратного хода.

Непосредственно перед кристаллизацией в расплаве вновь возникают микрогруппировки (рис. 7).

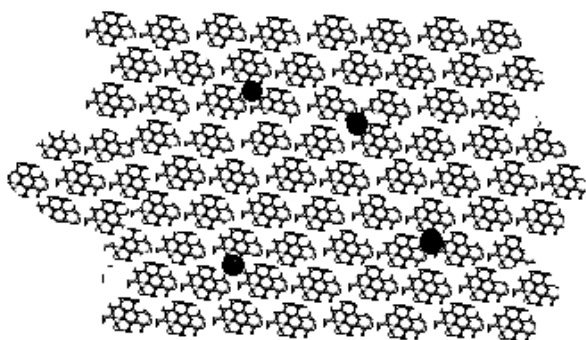


Рис. 7. Схематическое изображение структуры расплава ЖНС перед кристаллизацией

Размер вновь образованных атомных скоплений много меньше исходного, химический состав более равномерен. Каждый из таких аг-

регатов становится центром зарождения. В результате и твердая структура сплава, претерпевшего превращения в жидком состоянии существенно отличается от исходной: измельчается размер зерна, улучшается морфология вторичных фаз, увеличивается их количество. Самое главное существенно увеличивается термостабильность структуры и, как следствие, улучшаются служебные свойства.

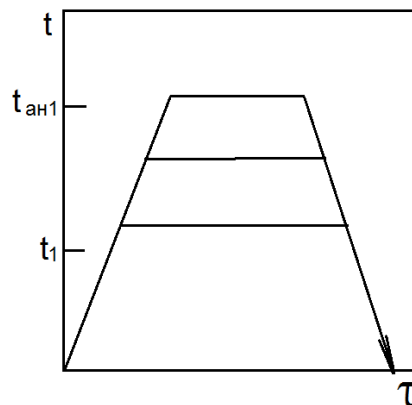


Рис. 8. Термограммы режимов ВТОР

Результаты подобных исследований являются обоснованием для разработки режимов высокотемпературной обработки расплава (ВТОР), которая заключается в нагреве расплава до температур конца структурных изменений жидком состоянии и охлаждении. Если же плавильный агрегат не способен развить требуемых температур, то всегда есть возможность применить изотермическую выдержку (рис. 8). ВТОР имела широкое внедрение, результаты которого публиковались в научной периодике [1–13, 15–18].

### Литература

1. Литейные жаропрочные сплавы. Эффект С.Т. Кишкина / под ред. Е.Н. Каблова. – М.: Наука, 2006. – 272 с.
2. Влияние высокотемпературной обработки расплава на структуру никелевого жаропрочного сплава ЭП539Л / А.Г. Тягунов, Т.К. Костина, В.П. Лесников, Е.Е. Барышев // Литейное производство. – 1994. – № 1. – С. 13–14.
3. Оптимизация технологии литья жаропрочных сплавов / Т.К. Костина, Б.А. Баум, А.Г. Тягунов и др. // Литейное производство. – 1995. – № 4–5. – С. 17–18.
4. Разработка технологии изготовления отливок из жаропрочного сплава ЖСбу на никелевой основе / С.П. Павлинич, Т.К. Костина, Б.А. Баум и др. // Цветные металлы. – 1996. – № 11. – С. 59–61.
5. Удельное электросопротивление жидких жаропрочных сплавов / А.Г. Тягунов, В.С. Цепелев, Т.К. Костина и др. // Расплавы. – 1996. – № 6. – С. 23–28.
6. Влияние углерода на структуру и свойства сплава ЖС6У в жидком и твердом состояниях / Б.А. Баум, А.Г. Тягунов, И.П. Семенова и др. // Расплавы. – 1997. – № 4. – С. 32–35.
7. Влияние обработки расплава и модифицирования на структуру и свойства жаропрочного сплава ЖС6У / Т.К. Костина, А.А. Ганеев, Л.Г. Савина и др. // Расплавы. – 1998. – № 3. – С. 36–42.
8. Влияние длительных высокотемпературных выдержек при 950 °С на структуру и свойства жаропрочного сплава ЖС6У / А.Г. Тягунов, Т.К. Костина, В.П. Лесников и др. // Физика металлов и металловедение. – 1998. – Т. 86, № 1. – С. 65–69.
9. Термостабильность структуры жаропрочного никелевого сплава, приготовленного по двум различным технологиям / А.Г. Тягунов, Т.К. Костина, И.П. Семенова и др. // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1999. – № 12. – С. 27–30.
10. Влияние обработки расплава на процесс кристаллизации и структуру литейного жаропрочного сплава с различным содержанием углерода / Е.Е. Барышев, Б.А. Баум, Г.В. Тягунов и др. // Процессы литья. – 1999. – № 1.
11. Особенности структурных изменений жидких жаропрочных никелевых сплавов в зависимости от содержания углерода / А.Г. Тягунов, Е.Е. Барышев, Б.А. Баум и др. // Расплавы. – 2006. – № 3. – С. 66–69.
12. Жидкая сталь / Б.А. Баум, Г.А. Хасин, Г.В. Тягунов и др. – М.: Металлургия, 1984. – 208 с.
13. Барышев, Е.Е. Влияние структуры расплава на свойства жаропрочных никелевых сплавов в твердом состоянии / Е.Е. Барышев, А.Г. Тягунов, Н.Н. Степанова. – Екатеринбург: УрО РАН, 2010. – 198 с.
14. Еланский, Г.Н. Строения и свойства металлических расплавов / Г.Н. Еланский, Д.Г. Еланский. – М.: МГВМИ, 2006. – 228 с.
15. Тягунов, А.Г. Разработка режимов высокотемпературной обработки жидких жаропрочных никелевых сплавов на основе экспериментальных и расчетных показателей / А.Г. Тягунов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2013. – Т. 13, № 1. – С. 74–78.
16. Increasing the quality of the EP902 alloy using its properties in the liquid and solid states / A.G. Tyagunov, E.E. Baryshev, V.V. V'yukhin et al. // Russian metallurgy (Metally). – 2014. – Vol. 2014, no. 12. – P. 992–994. DOI: 10.1134/S0036029514120155
17. Production of heat-resistant EP220 and EP929 alloys by high-temperature treatment of melt / A.G. Tyagunov, E.E. Baryshev, G.V. Tyagunov, V.B. Mikhailov // Steel in Translation. – 2013. – Vol. 43, no. 9. – P. 557–560. DOI: 10.3103/S0967091213090155
18. Еришов, Г.С. Строение и свойства жидких металлов / Г.С. Еришов, В.А. Черняков. – М.: Металлургия, 1978. – 248 с.

**Тягунов Андрей Геннадьевич**, канд. техн. наук, старший научный сотрудник исследовательского центра физики металлических жидкостей, Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург; ad18@yandex.ru.

*Поступила в редакцию 26 октября 2016 г.*

## STRUCTURAL CHANGES IN MELTS OF HEAT-RESISTANT NICKEL ALLOYS

A.G. Tyagunov, adi8@yandex.ru

Ural Federal University, Ekaterinburg, Russian Federation

Melts of heat-resistant nickel alloys immediately after melting are macro-homogeneous, but micro-inhomogeneous in structure. Further heating of the melt causes structural changes. The kinetics of changes is recorded on polytherms of physical properties: specific electrical resistivity, kinematic viscosity and density. The measurements were performed on heating and cooling. More than 50 grades of nickel base alloys were investigated. All polytherms after heating to a certain temperature are characterized by the discrepancy between forward and reverse operation – the hysteresis phenomenon. After heating to the following temperature specific for each alloy composition the mismatch of the branches becomes maximum and constant. In accordance with the Arkharov – Novokhatsky model the melts near the melting points consist of atomic microgroupings with the middle order and the disordered zone. The composition of atomic clusters follows the structure of the solid metal. Because the principal excess phases in these alloys are intermetallic precipitates based on  $Ni_3(Al,Ti)$  and  $MC$  type carbides, the clusters of the melt will consist of the same elements. Heating of the melt leads to a decrease in the size of clusters and increase in inter-cluster space. A second heating above a certain temperature, recorded as a result of studying the physical properties, will lead to the complete decomposition of atomic groups, the distribution of alloying elements becoming even in the entire volume of the melt. The liquid metal becomes more equilibrium. This state is characterized by macro- and micro-homogeneity. This effect is a base of the technology of high temperature melt treatment, significantly improving the quality of metal products.

*Keywords: melt; physical properties; structure; model.*

### References

1. *Liteynye zharoprochnye splavy. Effekt S.T. Kishkina* [Cast Heat-Resistant Alloys. S.T.Kishkin's Effect]. Kablov E.N. (Ed.). Moscow, Nauka Publ., 2006. 272 p.
2. Tyagunov A.G., Kostina T.K., Lesnikov V.P., Baryshev E.E. [Effect of High-Temperature Treatment of the Melt on the Structure of Nickel Heat-Resistant Alloy EP539L]. *Liteynoe proizvodstvo*, 1994, no. 1, pp. 13–14. (in Russ.)
3. Kostina T.K., Baum B.A., Tyagunov A.G., Lesnikov V.P., Kolotukhin E.V., Koryakovtsev A.S., Baryshev E.E. [Optimization of Casting Technology of Heat-Resistant Alloys]. *Liteynoe proizvodstvo*, 1995, no. 4–5, pp. 17–18. (in Russ.)
4. Pavlinich S.P., Kostina T.K., Baum B.A., Tyagunov A.G., Semenova I.P., Baryshev E.E. [Development of Production Technology of Castings from Nickel-Base Heat-Resistant Alloy ZhS6U]. *Tsvetnyye metally*, 1996, no. 11, pp. 59–61. (in Russ.)
5. Tyagunov A.G., Tsepelev V.S., Kostina T.K., Baum B.A., Savin O.V., Baryshev E.E. [Electric Resistivity of Liquid Heat-Resistant Alloys]. *Rasplavy*, 1996, no. 6, pp. 23–28. (in Russ.)
6. Baum B.A., Tyagunov A.G., Semenova I.P., Kostina T.K., Pavlinich S.A., Baryshev E.E. [Effect of Carbon on the Structure and Properties of ZhS6U Alloy in Liquid and Solid State]. *Rasplavy*, 1997, no. 4, pp. 32–35. (in Russ.)
7. Kostina T.K., Ganeev A.A., Savina L.G., Tyagunov A.G., Demenok O.B., Baryshev E.E. [Effect of the Treatment of the Melt and Modification on the Structure and Properties of Heat-Resistant Alloy ZhS6U]. *Rasplavy*, 1998, no. 3, pp. 36–42. (in Russ.)
8. Tyagunov A.G., Baryshev E.E., Kostina T.K., Baum B.A., Lesnikov V.P., Semenova I.P. The Effect Of Long-Term High-Temperature Heat Treatment At 950 °C On The Structure And Mechanical Properties Of The ZhS6U Superalloy. *The Physics of Metals and Metallography*, 1998, vol. 86, no. 1, pp. 65–69.



9. Tyagunov A.G., Baryshev E.E., Kostina T.K., Semenova I.P., Lesnikov V.P. Thermal Stability of the Structure of a High-Temperature Nickel Alloy Fabricated by Two Different Technologies. *Metal Science and Heat Treatment*, 1999, vol. 41, no. 12, pp. 538–541. DOI: 10.1007/BF02466547
10. Baryshev E.E., Baum B.A., Tyagunov G.V., Tyagunov A.G., Savin O.V., Savina L.G., Kolotukhin E.V. [Effect of the Treatment of the Melt on Crystallization Process and Structure of a Cast Heat-Resistant Alloy with Different Carbon Content]. *Protsessy lit'ya*, 1999, no. 1. (in Russ.)
11. Tyagunov A.G., Baryshev E.E., Baum B.A., Konashkov V.V., Fedorov A.S. [Features of Structural Changes of Liquid Heat-Resistant Nickel Alloys Depending on Carbon Content]. *Raspavy*, 2006, no. 3, pp. 66–69. (in Russ.)
12. Baum B.A., Khasin G.A., Tyagunov G.V., Klimenkov E.A. *Zhidkaya stal'* [Liquid Steel]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1984. 208 p.
13. Baryshev E.E., Tyagunov A.G., Stepanova N.N. *Vliyanie struktury rasplava na svoystva zharo-prochnykh nikelovykh splavov v tverdom sostoyanii* [Effect of Melt Structure on the Properties of Heat-Resistant Nickel Alloys in Solid State]. *Ekaterinburg, Ural Branch RAS Publ.*, 2010. 198 p.
14. Elanskii G.N., Elanskii D.G. *Stroenie i svoystva metallicheskih rasplavov* [Structure and Properties of Metal Melts]. Moscow, MGVMI Publ., 2006. 228 p.
15. Tyagunov A.G. [Development of High-Temperature Treatment Regimes of Liquid Nickel-Base Superalloys on the Basis of Experimental and Calculated Indicators]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2013, vol. 13, no. 1, pp. 74–78. (in Russ.)
16. Tyagunov A.G., Baryshev E.E., V'yukhin V.V., Kostina T.K., Kolotukhin E.V. Increasing the Quality of the EP902 Alloy Using Its Properties in the Liquid and Solid States. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2014, vol. 2014, no. 12, pp. 992–994. DOI: 10.1134/S0036029514120155
17. Tyagunov A.G., Baryshev E.E., Tyagunov G.V., Mikhailov V.B. Production of Heat-Resistant EP220 and EP929 Alloys by High-Temperature Treatment of Melt. *Steel in Translation*, 2013, vol. 43, no. 9, pp. 557–560. DOI: 10.3103/S0967091213090155
18. Ershov G.S., Chernyakov V.A. *Stroenie i svoystva zhidkikh metallov* [Structure and Properties of Liquid Metals]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1978. 248 p.

*Received 26 October 2016*

---

### ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Тягунов, А.Г. Структурные изменения расплавов жаропрочных никелевых сплавов / А.Г. Тягунов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2016. – Т. 16, № 4. – С. 16–22. DOI: 10.14529/met160402

### FOR CITATION

Tyagunov A.G. Structural Changes in Melts of Heat-Resistant Nickel Alloys. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2016, vol. 16, no. 4, pp. 16–22. (in Russ.) DOI: 10.14529/met160402

---