

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА МЕТАЛЛА СВАРНЫХ ШВОВ СПЛАВА ХН70ТЮ

Кривоносова Е.А.¹

¹Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, katerinakkkkk@mail.ru

В настоящей работе разработана математическая модель термодинамики фазовых превращений, позволяющая всесторонне исследовать равновесный фазовый состав сварных швов хромоникелевых сплавов при различных температурах. Согласно модели при содержании хрома более 22 мас. % температура начала выделения интерметаллидов превышает солидус сплава Cr-Ni, т.е. в этом случае термодинамически возможно выделение первичных интерметаллидов Ni₃Al. Первичные выделения Ni₃Ti вероятны при содержании хрома более 36 %. Для повышения прочности сварного шва рассматриваемого сплава рекомендовано замедленное охлаждение шва в интервале ниже 1000⁰С и, в зависимости от рабочей температуры сварной конструкции, старение в интервале интенсивного выделения γ -фазы – 900-600⁰С. Разработанная математическая модель термодинамики фазовых превращений может быть использована для исследования фазового состава и других хромоникелевых сплавов.

Ключевые слова: сварные швы, хромоникелевые сплавы, термодинамика, дисперсионное упрочнение, интерметаллидные фазы.

MODELING THE PHASE COMPOSITION OF WELD OF THE ALLOY ХН70ТЮ

Krivososova E.A.¹

¹Perm National Research Polytechnic University, Perm, katerinakkkkk@mail.ru

In this paper, the mathematical model of the thermodynamics of phase transformations, allowing comprehensively investigate the equilibrium phase composition of the weld nickel-chromium alloys at different temperatures. According to the model when the chromium content of more than 22 wt. % Temperature-round selection start intermetallic alloy solidus exceeds Cr-Ni, ie in this case, thermodynamics, dynamical possible allocation of primary intermetallic Ni₃Al. Initial allocation Ni₃Ti likely with chromium content of more than 36%. To improve the weld strength of the alloys recommended slow cooling in the range below the seam 1000⁰ C and, depending on the operating temperature of the welded structure, aging in the range of emission rates of gamma phase - 900-600⁰ C. The developed mathematical model of the thermodynamics of phase transformations can be use to IC The phase composition and other chromium-nickel alloys.

Keywords: welds, nickel-chromium alloys, thermodynamics, precipitation hardening, intermetallic phases.

Основной проблемой сварки жаропрочных хромоникелевых сплавов является недостаточная прочность сварных швов после быстрого охлаждения, характерного для сварки плавлением. Повышение их прочности возможно при высокотемпературном старении, когда проявляется эффект дисперсионного упрочнения выделяющимися интерметаллидами. При повышенном содержании алюминия и титана в хромоникелевом сплаве выделение γ -фазы может начинаться уже в расплаве.

Для обоснования разработки технологии получения высокопрочных сварных соединений изделий из стареющих хромоникелевых сплавов представляет интерес выявление необходимых условий начала выделения интерметаллидов, составляющих γ -фазу. В конечном варианте задача такого типа теоретически может быть решена методом термодинамического моделирования, который в пределах точности известных термодинамических характеристик никелевых сплавов позволяет определить максимальную температуру термодинамической

вероятности появления интерметаллидов в сплавах заданного состава, равновесные состав и количество интерметаллидов при более низких температурах [4, 5, 7]. При этом возможно описание изменения этих факторов при варьировании состава сплава.

Методология

Целью данной работы является термодинамическое моделирование выделения интерметаллидов в сплаве ХН70ТЮ (67,5 мас. % Ni, 28,7 % Cr, 2,5 % Ti, 1,3 % Al). Принимаем, что в сплаве такого состава возможна γ' -фаза, состоящая из Ni₃Al, Ni₃Ti, Cr_{0,33}Al.

Для реакции



(при стандартном состоянии – чистые металлы), изменение энергии Гиббса ($\Delta G^0_{T,1}$) представлено в виде

$$\frac{\Delta G^0_{T,1}}{RT} = 3 \ln X_{[\text{Ni}]} + 3 \ln \gamma_{[\text{Ni}]/T} + \ln X_{\text{Al}} + \ln \gamma_{[\text{Al}]/T},$$

где γ_{it} – коэффициенты активности Al и Ni в никеле.

Примем $\gamma_{\text{Ni}} = 1$ и, по теории параметров взаимодействия Вагнера, получим

$$\ln \gamma_{\text{Al}} = \ln \gamma_{\text{Al}}^0 + \sum \epsilon_{\text{Al}}^j \cdot X_j,$$

где γ^0 – коэффициент активности элемента в разбавленном растворе; ϵ^j_{Al} – параметр взаимодействия элемента j с алюминием.

Выражая $\Delta G^0_{T,1}$ по методике [6] через теплоту образования Ni₃Al, получим (Дж/г·ат.Аl)

$$\Delta G^0_{T,1} = -157314 + 7,1T.$$

Учитывая, что $\gamma^0_{\text{Al}} = 0,00025$; $\epsilon^{\text{Al}}_{\text{Al}} = 36850/T - 5,16$ [4]; $\epsilon^{\text{Cr}}_{\text{Al}} = 9$ [3], и принимая $\epsilon^{\text{Ti}}_{\text{Al}} = \epsilon^{\text{Al}}_{\text{Al}}$, приходим к уравнению, моделирующему равновесие между Ni, Al и Ni₃Al в сплаве Ni-Cr-Ti-Al:

$$3 \ln X_{\text{Ni}} + \ln X_{\text{Al}} + \frac{16857}{T} \cdot X_{\text{Cr}} + \left(\frac{36850}{T} - 5,16\right) \cdot (X_{\text{Ti}} + X_{\text{Al}}) + \frac{3396}{T} - 0,854 = 0. \quad (2)$$

Согласно уравнению (2) максимальная температура выделения Ni₃Al в исследуемом сплаве равняется 1762 К (1487 °С).

Для равновесия реакции



изменение энергии Гиббса, вычисленное по теплоте образования интерметаллида (-140448 Дж) по методике И.С.Куликова [6], представим следующим выражением (стандартное состояние – чистые металлы, Дж/г·ат.Тi):

$$\Delta G^0_{T,1} = -139913 + 6,3T.$$

С использованием закона действия масс при $\gamma_{\text{Ni}} = 1$

$$\Delta G_{T,3}^0 = -RT(\ln a_{\text{Ni}_3\text{Ti}} - 3\ln X_{\text{Ni}} - \ln X_{\text{Ti}} - (\ln \gamma_{\text{Ti}}^0 + \sum \epsilon_{\text{Ti}}^j \cdot X_j)).$$

Принимая $\gamma_{\text{Ti},1873}^0 = 0,00019$; $\epsilon_{\text{Ti}}^{\text{Ti}} = 40500/T$; $\epsilon_{\text{Cr}}^{\text{Cr}} = 10[1, 6]$ и $\epsilon_{\text{Ti}}^{\text{Al}} = \epsilon_{\text{Al}}^{\text{Al}} = 36850/T - 5,16$, получаем уравнение, описывающее равновесие (3) в сплаве на основе Ni:

$$3\ln X_{\text{Ni}} + \ln X_{\text{Ti}} + \frac{18730}{T} \cdot X_{\text{Cr}} + \left(\frac{36850}{T} - 5,16\right) \cdot X_{\text{Al}} + \frac{40500}{T} \cdot X_{\text{Ti}} + \frac{788}{T} - 0,759 = 0. \quad (4)$$

Для исследуемого сплава расчетная максимальная температура существования Ni_3Ti составляет 1541 К (1268 °С), что ниже температуры начала выделения Ni_3Al . Поэтому найденное значение требует уточнения, так как при этой температуре содержание алюминия в растворе будет ниже, а хрома – выше исходного. Расчет X_{Al} для 1541 К по уравнению (2) приводит к величине $X_{\text{Al}} = 0,016$. Уточненная температура начала выделения Ni_3Ti составляет 1475 К.

Результаты оценки влияния на температуры начала выделения интерметаллидных фаз содержания хрома, алюминия и титана при изменении их доли приведены в табл. 1.

Согласно модели при содержании хрома более 22 мас. % температура начала выделения интерметаллидов превышает солидус сплава Cr–Ni, т.е. в этом случае термодинамически возможно выделение первичных интерметаллидов Ni_3Al . Первичные выделения Ni_3Ti вероятны при содержании хрома более 36 %.

Наша оценка для сплава ХН70ТЮ доли соединения $\text{Cr}_{0,33}\text{Al}$ в интерметаллиде, проведенная по формуле

$$\ln \frac{a_{\text{Cr}_{0,33}\text{Al}}}{a_{\text{Ni}_3\text{Al}}} = 0,33 \ln a_{|\text{Cr}|} - 3 \ln a_{|\text{Ni}|} + \frac{\Delta G_{\text{Ni}_3\text{Al}} - \Delta G_{\text{Cr}_{0,33}\text{Al}}}{RT} \quad (5)$$

с использованием следующих данных [6]: $\Delta G_{T, \text{обр. Cr}_{0,33}\text{Al}}^0 = -22344 + T$; $\Delta G_{T, \text{обр. Ni}_3\text{Al}}^0 = -157314 + 7,1T$ (Дж/г·ат.Ал); $\epsilon_{\text{Cr}}^{\text{Al}} = 9$, $\epsilon_{\text{Cr}}^{\text{Ti}} = 10$, $\epsilon_{\text{Cr}}^{\text{Cr}} = 2,1$; $\gamma_{|\text{Cr}|,1873} = 0,6$ [1], показала, что в интервале 1630–973 К доля хрома в интерметаллиде изменяется от 10^{-4} до 10^{-7} . Следовательно, хрома в алюминиде никеля практически нет.

Полученные уравнения (2)-(5) представляют собой модель термодинамики процесса выделения интерметаллидных фаз в сварных швах хромоникелевые сплавов при сварке плавлением и позволяют анализировать влияние состава сплава на равновесную температуру начала выделения интерметаллидов.

Анализ результатов моделирования

В табл. 1 приведены результаты расчетов по полученным моделям при изменении содержания Cr, Al, Ti в базовом сплаве.

Количество γ -фазы в сплаве ХН70ТЮ при понижении температуры оценили по методике, изложенной в работе [3], дополнив ее учетом изменения равновесного состава расплава (обогащение хромом при обеднении никелем вследствие его ухода в интерметаллид). Особенности кристаллизации сплава в двухфазной области не учитывали из-за ее небольшого размера.

При охлаждении сплава до 1762 К все элементы находятся в расплаве, в интервале 1762–1475 К из расплава выделяется Ni_3Al , ниже 1475 К в равновесной системе появляется дополнительно Ni_3Ti . Расчет проведен методом конечных элементов по интервалам температур.

Таблица 1

Влияние содержания хрома, алюминия и титана (мас. %) на температуру начала выделения интерметаллидов при охлаждении сплава ХН70ТЮ

Cr	Температура начала выделения, °С		Al	Температура начала выделения, °С		Ti	Температура начала выделения, °С	
	Ni_3Al	Ni_3Ti		Ni_3Al	Ni_3Ti		Ni_3Al	Ni_3Ti
32,9	1646	1350	2,0	1530	1335	3,5	1623	1427
28,7	1489	1218	1,7	1514	1309	3,0	1565	1357
23,1	1405	1096	1,3	1489	1268	2,5	1489	1268
18,4	1312	970	0,5	1432	1177	0,9	1164	924
13,7	1194	832	0,05	1401	1128	0,086	779	578

Атомная доля элемента, входящая в интерметаллид, обозначена как U . Для температуры T_2 приняли равновесную атомную долю титана (X_{Ti}) в расплаве, соответствующую T_1 . По уравнению (2) рассчитали X_{Al} при T_2 . По разности $X_{\text{Al}}(T) - X_{\text{Al}}(T_{i+1}) = U_{\text{Al}}$ находим атомную долю алюминия, вошедшую в Ni_3Al . При этом количество никеля в Ni_3Al $U_{\text{Ni}} = 3 U_{\text{Al}}$. В расплаве останется $X_{\text{Ni}} = X_{\text{Ni}}^{\text{исх.}} - U_{\text{Ni}}$. Изменившийся состав расплава выражали в атомных долях.

Для определения X_{Ti} при T_2 в уравнении (4) использовали найденные атомные доли элементов в равновесном расплаве и уточняли X_{Al} при T_2 по уравнению (2) и X_{Ti} по уравнению (4). На следующем этапе значение X_{Ti} для T_2 использовали для расчета равновесного состава металлического расплава при T_3 и т.д. По величинам U_i при определенных температурах определяли массовые доли алюминия, титана и никеля, ушедшие в интерметаллиды, и равновесную массовую долю γ -фазы в сплаве в зависимости от температуры. Равновесный фазовый состав сплава ХН70ТЮ, определенный по разработанной математической модели, приведен в табл. 2 и на рисунке 1.

Разработанная математическая модель термодинамики фазовых превращений позволяет всесторонне исследовать равновесный фазовый состав хромоникелевых сплавов при различных температурах.

Следует заметить, что результаты расчетов имеют оценочный характер, в частности, из-за экстраполяции термодинамических характеристик на область твердого состояния сплава.

Тем не менее, оцененное количество γ' -фазы в сплаве ХН70ТЮ при 700 °С соответствует определенному экспериментально для сплавов этого типа после старения при 700 °С (8–25 мас. %) [1].

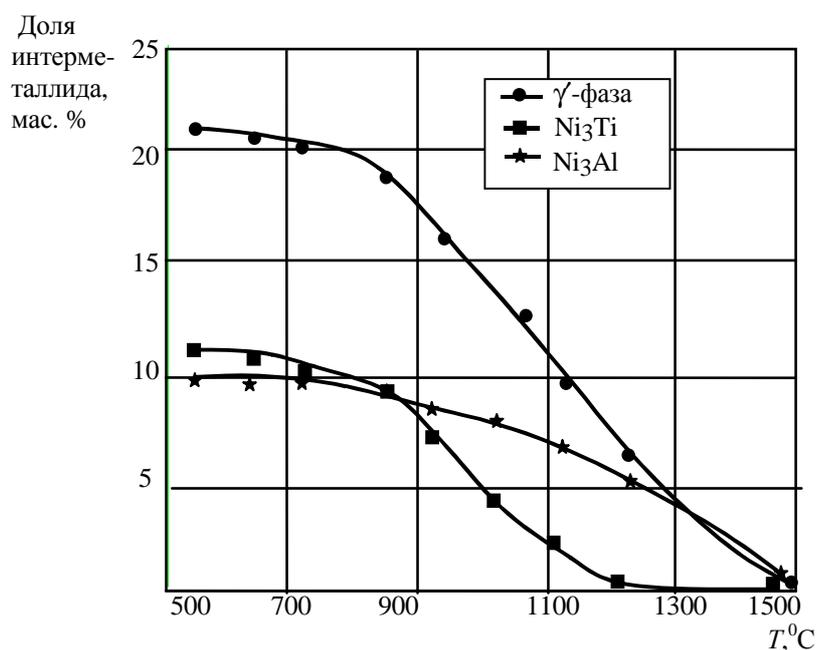


Рис. 1. Равновесное содержание интерметаллидов и γ' -фазы в сплаве ХН70ТЮ

Таблица 2
Равновесный фазовый состав сплава ХН70ТЮ, мас. %

T, °C	Состав расплава				Доля интерметаллидов		
	Ni	Cr	Ti	Al	Ni_3Al	Ni_3Ti	γ' -фаза
1490	67,5	28,7	2,5	1,3	0	0	0
1202	66,8	30,1	2,5	0,53	5,8	0	5,8
1127	66,1	31,5	2,0	0,38	7,1	2,4	9,5
1027	65,4	32,8	1,5	0,23	8,4	4,4	12,8
927	64,65	34,2	1,0	0,17	8,8	7,3	16,1
827	64,2	35,2	0,5	0,07	9,5	9,3	18,8

727	63,8	36,0	0,22	0,022	9,9	10,5	20,4
627	63,6	36,3	0,09	0,007	9,9	11,3	21,2
527	63,4	36,5	0,03	0,002	9,9	11,7	21,6

Для повышения прочности сварного шва рассматриваемого сплава можно рекомендовать замедленное охлаждение шва в интервале ниже 1000°C и, в зависимости от рабочей температуры сварной конструкции, старение в интервале интенсивного выделения γ' -фазы – $900\text{--}600^{\circ}\text{C}$.

Выводы

1. Разработана математическая модель термодинамики процесса выделения интерметаллидных фаз в сварных швах хромоникелевого сплава ХН70ТЮ при сварке плавлением, позволяющая всесторонне исследовать равновесный фазовый состав металла шва при различных температурах и прогнозировать его прочностные свойства.
2. Для повышения прочности сварного шва рассматриваемого сплава можно рекомендовать замедленное охлаждение шва в интервале ниже 1000°C и, в зависимости от рабочей температуры сварной конструкции, старение в интервале интенсивного выделения γ' -фазы – $900\text{--}600^{\circ}\text{C}$.
3. Разработанная математическая модель термодинамики фазовых превращений может быть использована для исследования фазового состава и других хромоникелевых сплавов.

Список литературы

1. Белов А.Ф., Бенедиктова Г.П., Висков А.С. и др. Строение и свойства авиационных материалов. М.: Металлургия. 1989. 368 с.
2. Гольдштейн М.И., Попов В.В. Растворимость фаз внедрения при термической обработке стали. М.: Металлургия. 1989. 200 с.
3. Григорян В.А., Стомахин А.Г., Пономаренко Л.Н. и др. Физико-химические расчеты электросталеплавильных процессов. М.: Металлургия. 1989. 288 с.
4. Кривоносова Е.А. О карбидообразовании в металле шва при сварке плавлением и наплавке // Современные проблемы науки и образования. 2014. № 2
5. Кривоносова Е.А., Синкина Е.А. Моделирование кинетики роста частиц карбидных фаз в сварном шве высоколегированных сталей // Сварочное производство. 2013. №6. 4с
6. Куликов И.С. Раскисление металлов. М.: Металлургия. 1975. 504 с.

7. Уточкин В.В. Физико-химические расчеты в теории сварочных процессов. Учеб. пособие: Пермь . Перм.гос.тех ун-т. 2003. 136 с.

Рецензенты:

Беленький В.Я., д.т.н., проф., декан МТФ ПНИПУ, г. Пермь.

Щицын Ю.Д., д.т.н., зав. каф. СПиТКМ МТФ ПНИПУ, г. Пермь.