

## Розподіл легувальних елементів у вторинних карбідах жароміцних нікелевих сплавів

О. А. Глотка, кандидат технічних наук, доцент, [glotka-alexander@ukr.net](mailto:glotka-alexander@ukr.net)

С. В. Гайдук, доктор технічних наук, старший науковий співробітник

В. Ю. Ольшанецький, доктор технічних наук, професор, завідувач кфери

Національний університет «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя, Україна

Дослідженню особливості розподілу легувальних елементів в структурних складових жароміцних нікелевих сплавів, а саме між вторинними карбідами, оскільки роль карбідів у формуванні властивостей даних сплавів є складною. В роботі проведено теоретичне моделювання термодинамічних процесів виділення надлишкових фаз з використанням метода CALPHAD в програмній оболонці JMatPro, а також практичне дослідження структури та розподілу хімічних елементів в карбідах залежно від легування сплаву з використанням растрового електронного мікроскопу РЕМ-106І. Встановлено, що в типових для сплаву ЖС6К карбідах  $M_{23}C_6$  та  $M_6C$  спостерігається тенденція до переродження та фазових реакцій залежно від ступеня легування заданими елементами. Встановлено математичні залежності впливу легування сплаву на температури виділення (розчинення) карбідів та зміну їх хімічного складу сплаву і на вміст елементів в карбідах. При збільшенні вмісту хрому карбід типу  $M_6C$  поступово вироджується і при 11 % зникає. Виявлено, що при вмісті 3 % молибдену в сплаві в структурі утворюється топологічно щільноупакована (ТЩУ) фаза, а при 8 % карбід  $M_6C$  наближається за складом до монокарбіду на основі молибдену. Розраховано залежності температур виділення (розчинення) карбідів в залежності від кількості вольфраму в сплаві. Виявлено, що збільшення кількості вольфраму в сплаві підвищує температури виділення (розчинення) всіх карбідів. Також встановлено, що при концентрації 11 % в сплаві вольфраму виділяється ТЩУ фаза, яка негативно впливає на властивості досліджуваної системи. Отримані залежності було перевірено на жароміцному сплаві на нікелевій основі ЖС6К. Розраховано стехіометричні формули карбідів та проведено порівняння теоретичних та практичних результатів, що дали значну схожість. Рекомендовано використовувати отримані математичні моделі не тільки при проектуванні нових жароміцних сплавів на основі нікелю, а і при удосконаленні відомих марочних композицій в межах зазначених концентрацій.

**Ключові слова:** жароміцний нікелевий сплав, математичне моделювання, вторинні карбіди, розподіл елементів, температури виділення (розчинення) карбідів.

Жароміцні нікелеві сплави широко застосовуються для виготовлення робочих лопаток, найбільш навантажених деталей стаціонарних газотурбінних установок (ГТУ). Основними фазами таких сплавів є  $\gamma$ -твердий розчин на основі нікелю і основна зміцнююча  $\gamma'$ -фаза на основі інтерметаліда  $Ni_3Al$ . Крім того присутні карбіди типу  $MeC$ ,  $Me_{23}C_6$  і  $M_6C$ ,

які виділяються на границях і в об'ємі зерен у вигляді дисперсних включень [1, 2].

Залежно від їх морфології і розподілу в структурі вони неоднозначно впливають на механічні властивості. Дисперсні частки на границях зерен можуть мати зміцнюючий ефект, перешкоджаючи ковзанню границь, тим самим покращуючи опір повзучості і міцність на розрив. З іншого боку, якщо карбіди присутні у вигляді суцільних плівок на границях зерен, вони негативно впливають на пластичність [3, 4].

Метою цієї роботи є вивчення специфіки впливу легувальних елементів на розподіл карбідів різних типів в структурі, їх топологію і морфологію, а також їх хімічний склад в багатокомпонентній системі типу Ni-10Cr-4,5Co-5,5Al-2,5Ti-5W-4Mo-1Nb-0,18C з використанням розрахункового методу прогнозування CALPHAD (пасивний експеримент) в порівнянні з експериментальними даними, отриманими методом електронної мікроскопії (активний експеримент).

Моделювання термодинамічних процесів при кристалізації (охолодженні) або нагріванні в структурі сплавів здійснювали методом CALPHAD в програмній оболонці JMatPro [5]. Це дозволило провести розрахункове прогнозування та порівняльну оцінку впливу легуючих елементів в карбідах різних типів на їх розподіл і хімічний склад в досліджуваних сплавах. Розрахунки проводили для кожного складу індивідуально при покроковому введенні певного легуючого елемента в фіксований склад багатокомпонентної системи. Результати моделювання процесу кристалізації, дозволяють за хімічним складом досліджуваного сплаву розрахувати температури, тип і кількість фаз, що виділяються, а також типи карбідів та їх хімічний склад.

В системі багатокомпонентного легування Ni-10Cr-4,5Co-5,5Al-2,5Ti-5W-4Mo-1Nb-0,18C, що відповідала складу сплаву ЖС6К середнього рівня легування [6], діапазон варіювання вмісту елементів був вибраний з міркувань максимальної і мінімальної кількості кожного. Таким чином, для дослідження було обрано карбідоутворюючі елементи в наступних діапазонах легування: хром (1-35) %; молібден (1-6) %; вольфрам (1-16) % мас.

Моделювання процесу кристалізації сплаву здійснювали від температури рідкого стану (1600 °C) до кімнатної температури (20 °C) з температурним кроком 10 °C по всьому діапазону, що дозволило визначити температурну послідовність виділення фаз в процесі кристалізації.

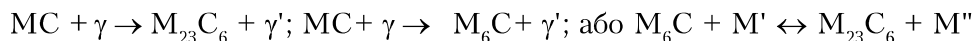
Прогнозувальні розрахунки проводили за хімічним складом сплаву з визначенням найбільш ймовірного виділення кількості і типу карбідів в структурі, а також їх хімічного складу після моделювання процесу кристалізації. Експериментально склад карбідів визначали на електронному мікроскопі REM-106I із системою енергодисперсійного рентгеноспектрального мікроаналізу. Вивчали морфологію та хімічний склад карбідів, що виділилися в структурі досліджуваного сплаву. Розрахунок значень якісного в кількісний аналіз проводили автоматично за програмою приладу. Відносна похибка методу становила  $\pm 0,1$  % (за масою). Результати розрахунків типу

карбідів і їх хімічного складу порівнювали з експериментальними даними, отриманими методом електронної мікроскопії.

Одержані дані оброблено в програмному комплексі Microsoft Office в пакеті EXCEL методом найменших квадратів з отриманням кореляційних залежностей типу «параметр-властивість» і отриманням ліній трендів з математичними рівняннями регресійних моделей, які оптимально описують ці залежності.

Вивчення виділення фаз в процесі кристалізації дослідженого сплаву в температурному діапазоні (1600-20 °С) показало, що найбільш імовірним є виділення основних фаз в наступному порядку:  $\gamma$ - твердий розчин; евтектика  $\gamma+\gamma'$ ; інтерметаліди типу  $\gamma'$  на основі ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ); карбіди типу  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  і  $\text{M}_6\text{C}$ .

Відомо [7, 8], що карбіди  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  утворюються в сплавах з помірним або високим вмістом хрому під час низькотемпературної обробки і в процесі експлуатації при 760...980 °С внаслідок розпаду карбідів МС через «залишковий» вуглець, розчинений в  $\gamma$ -матриці. Зазвичай вони розташовуються по межах зерен, іноді уздовж ліній двійників, на дефектах пакування та кінцях двійників і можуть бути центрами зародження пластин  $\sigma$ -фази. До складу карбідів цього типу входять також молібден і вольфрам. Внаслідок несприятливого розташування на межах зерен карбіди типу  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  можуть негативно впливати на границю тривалої міцності. Карбіди типу  $\text{M}_6\text{C}$  утворюються в температурному діапазоні 815...980 °С в сплавах з більш високим вмістом вольфраму та молібдену. Переважно вони виділяються по межах зерен. У порівнянні з карбідами типу  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  карбіди  $\text{M}_6\text{C}$  більш стабільні при високих температурах. Виділення карбідів  $\text{M}_6\text{C}$  і  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  відбувається за відомими реакціями:



У роботах [9,10] показано, що хром один з основних елементів який підвищує характеристики корозійної стійкості сучасних промислових жароміцних нікелевих сплавів (ЖНС). В середньому його вміст знаходиться на рівні 15 % мас., проте для збільшення жаростійкості його кількість може бути підвищена до 30 %. Крім корозійних властивостей, хром бере активну участь в утворенні одного з вторинних карбідів типу  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ , який присутній майже у всіх сплавах цього класу. Хром також помітно впливає на температуру розчинення (виділення) карбідів типу  $\text{M}_6\text{C}$ .

Встановлено, що зі збільшенням в сплаві вмісту хрому, підвищується температура виділення (розчинення) карбідів  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  (рис. 1 а) і  $\text{M}_6\text{C}$  (рис. 1 б), що описується залежностями:

- для карбідів типу  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ :

$$t_{\text{L}}^{\text{M}_{23}\text{C}_6}, ^\circ\text{C} = 0,0295 \cdot (\text{C}_{\text{Cr}})^3 - 2,1787 \cdot (\text{C}_{\text{Cr}})^2 + 50,022 \cdot (\text{C}_{\text{Cr}}) + 751,75; \quad (1)$$

- для карбідів типу  $\text{M}_6\text{C}$ :

$$t_{\text{L}}^{\text{M}_6\text{C}}, ^\circ\text{C} = - 2,1786 \cdot (\text{C}_{\text{Cr}})^2 + 37,843 \cdot (\text{C}_{\text{Cr}}) + 988,62. \quad (2)$$

Показано, що хром значно впливає на розподіл елементів в карбіді  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  (рис. 1 в). Так, зі збільшенням в сплаві вмісту хрому до 15-17 %, його

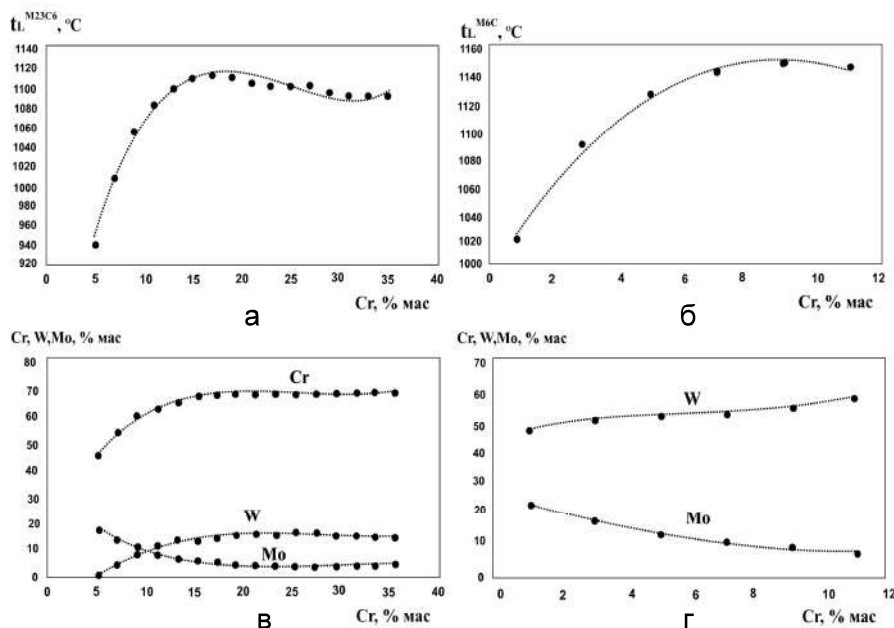


Рис. 1. Температурні залежності розчинення (виділення) карбідів типу  $M_{23}C_6$  (а),  $M_6C$  (б); кількість Cr, W і Mo в карбіді  $M_{23}C_6$  (в); кількість W і Mo в карбіді  $M_6C$  (г) від вмісту Cr в складі сплаву.

кількість в складі карбідів також збільшується. Проте при вмісті хрому в сплаві понад 20 % його кількість в складі карбідів практично не змінюється і знаходиться на рівні  $\approx 70\%$ , що оптимально описується наступною функцією:

$$C_{Cr \text{ } M_{23}C_6}, \% = 0,0032 \cdot (C_{Cr \text{ в сплаві}})^3 - 0,2399 \cdot (C_{Cr \text{ в сплаві}})^2 + 5,8129 \cdot (C_{Cr \text{ в сплаві}}) + 24,981. \quad (3)$$

При цьому, спостерігається підвищення вмісту вольфраму до 16 %, що описується залежністю:

$$C_{W \text{ } M_{23}C_6}, \% = 0,0016 \cdot (C_{Cr \text{ в сплаві}})^3 - 0,1315 \cdot (C_{Cr \text{ в сплаві}})^2 + 3,4694 \cdot (C_{Cr \text{ в сплаві}}) - 12,45. \quad (4)$$

Збільшення концентрації в сплаві хрому до 5,5 % призводить до утворення стабільного карбіду на основі хрому (70 % Cr, 16 % W і 5,5 Mo), при цьому в карбіді  $M_{23}C_6$  знижується вміст молібдену згідно функціональної залежності:

$$C_{Mo \text{ } M_{23}C_6}, \% = -0,0012 \cdot (C_{Cr \text{ в сплаві}})^3 + 0,1027 \cdot (C_{Cr \text{ в сплаві}})^2 - 2,8421 \cdot (C_{Cr \text{ в сплаві}}) + 30,195. \quad (5)$$

Показано, що зі збільшенням вмісту хрому підвищується схильність дослідженого сплаву до виділення в структурі шкідливих ТЦУ фаз несприятливої морфології. Так, при вмісті в сплаві 15 % хрому в структурі утворюється Р-фаза, яка за типом і параметрами кристалевої ґратки, а також хімічним складом близька до карбіду  $M_6C$  (52% W і 20% Cr). Поява зазначеної фази ймовірно пов'язано з тим, що в сплаві при вмісті хрому 11 %, карбід  $M_6C$  не утворюється. У той же час, збільшення в сплаві кількості хрому до 19 % призводить до виділення в структурі  $\sigma$ -фази,

## Фазові перетворення

кристалічна ґратка якої близька до  $M_{23}C_6$ , із співвідношенням розмірних параметрів  $c/0,52 \approx a$  і концентрацією хрому  $\approx 52\%$ . При вмісті хрому  $29\%$  в сплаві утворюється  $\gamma$ -твердий розчин на основі хрому.

Хром також опосередковано впливає на розподіл елементів в карбіді  $M_6C$  (рис. 1 г). Так, зі збільшенням вмісту хрому в сплаві, в складі карбідів  $M_6C$  поступово збільшується концентрація вольфраму і зменшується концентрація молібдену, що описується кубічним і квадратичним поліномами, відповідно:

$$C_{W\ M_6C}, \% = 0,0248 \cdot (C_{Cr} \text{ в сплаві})^3 - 0,4606 \cdot (C_{Cr} \text{ в сплаві})^2 + 3,3448 \cdot (C_{Cr} \text{ в сплаві}) + 46,083; \quad (6)$$

$$C_{Mo\ M_6C}, \% = 0,1338 \cdot (C_{Cr} \text{ в сплаві})^2 - 3,1665 \cdot (C_{Cr} \text{ в сплаві}) + 27,348. \quad (7)$$

Збільшення в сплаві вмісту хрому понад  $11\%$  призводить до утворення карбиду  $M_6C$  на основі вольфраму із складною кубічною кристалічною ґраткою. При цьому, в складі карбиду  $M_6C$  підвищується концентрація вольфраму до  $60\%$  і знижується концентрація молібдену до  $8\%$ , що сприяє підвищенню термодинамічної стабільності порівняно з карбідами типу  $M_{23}C_6$  [11].

Відомо [12, 13], що молібден, один з елементів який бере участь в утворенні вторинних карбідів і на його основі можуть формуватися карбіди типу  $M_6C$ . Молібден також може входити до складу карбідів типу  $M_{23}C_6$ . Оскільки в досліджуваній композиції відбувається утворення вище зазначених карбідів, то в подальшому буде розглянуто вплив молібдену на розподіл елементів у вторинних карбідах типу  $M_{23}C_6$  і  $M_6C$ .

На рис. 2 показано, що молібден неоднозначно впливає на температури утворення карбідів (карбідного ліквідуса). В першому випадку (рис. 2 а) для вмісту в сплаві молібдену  $2,5\%$  спостерігається логарифмічна залежність, а вище  $3\%$  залежність має поліноміальний характер:

- при вмісті молібдену до  $2,5\%$  за масою:

$$t_{L\ M_{23}C_6}, ^\circ C = 13,13 \ln(C_{Mo}) + 1047,9; \quad (8)$$

- при вмісті молібдену більше  $3\%$  за масою:

$$t_{L\ M_{23}C_6}, ^\circ C = -1,4815 \cdot (C_{Mo})^3 + 18,317 \cdot (C_{Mo})^2 - 68,693 \cdot (C_{Mo}) + 1079,1. \quad (9)$$

При вмісті  $3\%$  молібдену в сплаві змінюється тип температурної залежності карбідного ліквідуса, що можна пояснити появою ТЩУ фази (орторомбічна Р-фаза), яка близька за типом і параметрами кристалічної ґратки, а також за хімічним складом до карбиду  $M_6C$ , що призводить до зміни термодинамічних процесів у дослідженій системі. При цьому, збільшення вмісту молібдену в сплаві специфічно впливає на температуру виділення (розчинення) карбиду  $M_6C$ , що має поліноміальний характер (рис. 2 б):

$$t_{L\ M_6C}, ^\circ C = 2,1368 \cdot (C_{Mo})^3 - 16,879 \cdot (C_{Mo})^2 + 63,936 \cdot (C_{Mo}) + 1075,1. \quad (10)$$

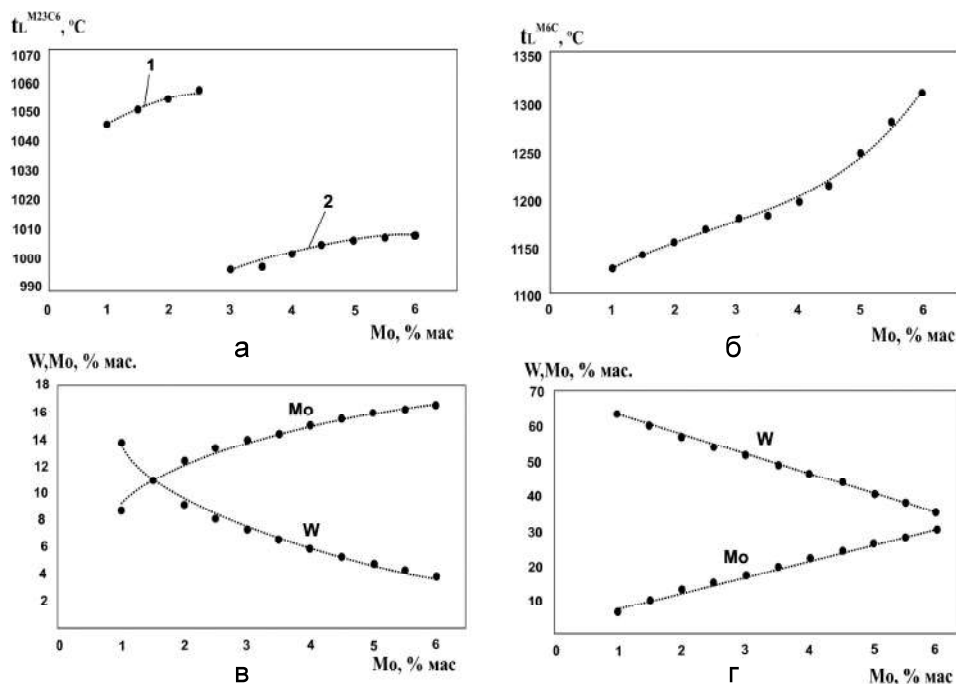


Рис. 2. Температурна залежність розчину карбідів типу  $M_{23}C_6$  (а);  $M_6C$  (б) від кількості вольфраму і молібдену в складі карбиду  $M_{23}C_6$  (в); вольфраму і молібдену в складі карбиду  $M_6C$  (г) від вмісту молібдену в складі сплаву.

Слід зазначити, що в карбідах  $M_{23}C_6$ ,  $M_6C$  спостерігається зниження концентрації вольфраму і збільшення концентрації молібдену при зростанні загального вмісту молібдену в сплаві. Разом з тим, для карбідів  $M_{23}C_6$  залежності розподілу цих елементів підкоряються логарифмічному закону (рис. 2 в):

$$C_{W \text{ } M_{23}C_6}, \% = -5,304 \cdot \ln(C_{Mo \text{ в сплаві}}) + 13,206; \quad (11)$$

$$C_{Mo \text{ } M_{23}C_6}, \% = 4,2496 \cdot \ln(C_{Mo \text{ в сплаві}}) + 9,1203. \quad (12)$$

Для карбідів  $M_6C$  ці залежності мають лінійний характер (рис. 2 г):

$$C_{W \text{ } M_6C}, \% = -5,5753 \cdot (C_{Mo \text{ в сплаві}}) + 67,243; \quad (13)$$

$$C_{Mo \text{ } M_6C}, \% = 4,628 \cdot (C_{Mo \text{ в сплаві}}) + 2,0411. \quad (14)$$

Це призводить до витіснення вольфраму з карбідів і переважанню молібдену в складі карбідів  $M_{23}C_6$ , що настає при вмісті 1,5 % молібдену, а для карбідів  $M_6C$  при 6,5 % молібдену в сплаві. При вмісті в сплаві 8 % молібдену карбіди типу  $M_6C$  перетворюються в монокарбіди на основі молібдену.

Відомо [14, 15], що вольфрам вводять до складу ЖНС з метою підвищення температур фазових перетворень, отже жароміцності сплаву. Вміст вольфраму в сучасних жароміцних нікелевих сплавах знаходиться в досить широких межах 1-16 %. Подальше збільшення вмісту вольфраму підвищує ймовірність виділення в структурі ТЩУ фаз. Так на рис. 3 а видно, що з підвищенням в складі сплаву вмісту вольфраму до 11 % підвищується температура розчинення (виділення) карбідів типу  $M_{23}C_6$  з 1048 до 1057 °C.

Подальше збільшення вмісту вольфраму в сплаві призводить до різкого зниження температури карбідного ліквідуса, що імовірно пов'язано з утворенням орторомбічної Р-фази, яка за типом кристалічної ґратки і хімічним складом близька до складу карбіду  $M_6C$  (54,5W-13,59Cr-13,77Ni-10,08Mo-8,02Co), а також перевищенням концентрації вольфраму в карбіді  $M_{23}C_6$  відносно молібдену (рис.3 в). Поява зазначеної фази не тільки може змінювати термодинаміку процесів в сплаві, а також негативно впливати на показники жароміцності матеріалу. При цьому, встановлено, що температура розчинення (виділення) карбідів підпорядковується лінійному закону зростання. Так, при вмісті в сплаві до 11 %W залежність має наступний характер:

$$t_{L, M_{23}C_6}, ^\circ C = 0,9727 \cdot (C_w) + 1046,6; \quad (15)$$

якщо, більше ніж 11 %W, залежність набуває вигляду:

$$t_{L, M_{23}C_6}, ^\circ C = 10,7 \cdot (CW) + 859,6. \quad (16)$$

Виявлено, що карбіди типу  $M_6C$  починають утворюватися при вмісті вольфраму в сплаві починаючи з 8 %. Виходячи з вищезазначеного температурна залежність розчинення (виділення) карбідів типу  $M_6C$  знаходиться в межах від 8 до 16 % вольфраму в складі сплаву, що описується параболічною залежністю:

$$t_{L, M_6C}, ^\circ C = 2,316 \cdot (C_w)^2 - 23,784 \cdot (C_w) + 1131,9. \quad (17)$$

Експериментально встановлено, що при збільшенні вмісту вольфраму в складі сплаву більш, ніж 11 % за масою, в складі карбідів  $M_{23}C_6$  його

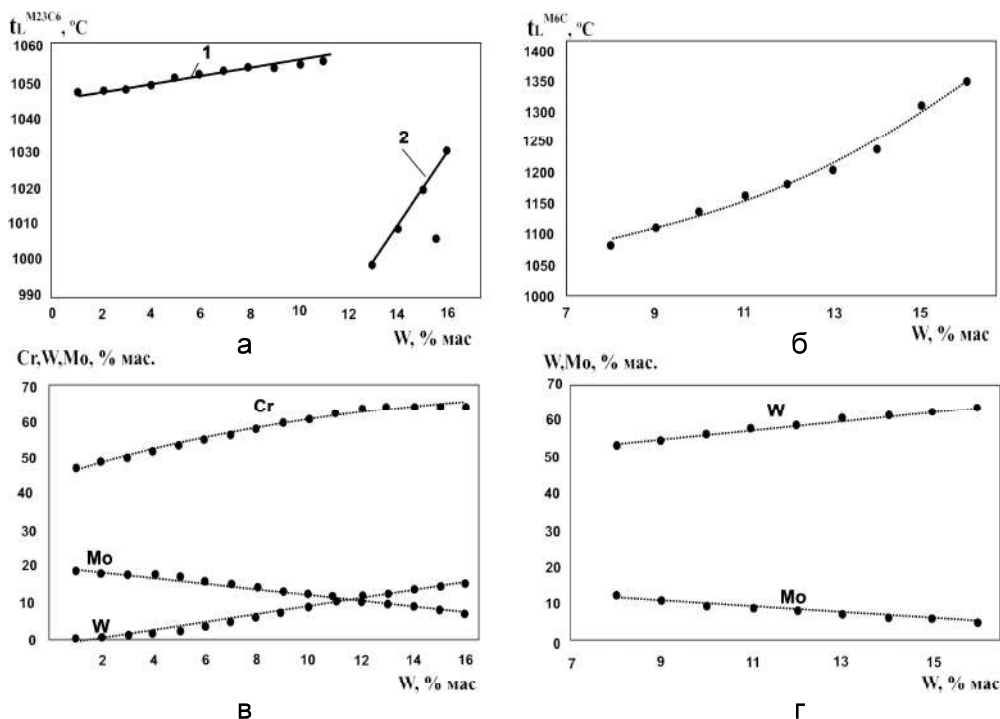


Рис. 3. Температурні залежності розчинення карбідів типу  $M_{23}C_6$  (а);  $M_6C$  (б) від кількості хрому, вольфраму і молібдену в карбіді  $M_{23}C_6$  (в); вольфраму і молібдену в карбіді  $M_6C$  (г) від вмісту вольфраму в складі сплаву.

концентрація перевищує концентрацію молібдену (рис. 3в) і змінюється за лінійною залежністю, а концентрація хрому зростає в межах з 47,5 до 64,76 % за параболічною залежністю:

$$C_{W \text{ M}_{23}C_6}, \% = 1,1251 \cdot (C_{W \text{ в сплаві}}) - 2,2163; \quad (18)$$

$$C_{Mo \text{ M}_{23}C_6}, \% = -0,8265 \cdot (C_{W \text{ в сплаві}}) + 20,718; \quad (19)$$

$$C_{Cr \text{ M}_{23}C_6}, \% = -0,0579 \cdot (C_{W \text{ в сплаві}})^2 + 2,2364 \cdot (C_{W \text{ в сплаві}}) + 44,512. \quad (20)$$

Показано, що вольфрам в складі сплаву помітно впливає на розподіл і концентрацію легувальних елементів в карбідах типу  $M_6C$ . Так, при збільшенні вмісту вольфраму в складі сплаву, концентрація його в карбіді збільшується з 53,5 до 63,5 %, при цьому знижується концентрація молібдену з 13,2 до 5,7 %. Вольфрам практично не впливає на концентрацію хрому, кобальту і нікелю в карбідах типу  $M_6C$ , яка змінюється в межах 1-1,5 %. При збільшенні вмісту вольфраму в складі сплаву змінюються концентрації вольфраму та молібдену і в складі карбідів  $M_6C$ , що описується наступними лінійними залежностями (рис. 3г):

$$C_{W \text{ M}_6C}, \% = 1,2313 \cdot (C_{W \text{ в сплаві}}) + 44,088; \quad (21)$$

$$C_{Mo \text{ M}_6C}, \% = -0,9048 \cdot (C_{W \text{ в сплаві}}) + 20,105. \quad (22)$$

Результати розрахунку фазового складу, отриманих CALPHAD-методом, в подальшому порівнювали з експериментальними даними, отриманими методом електронної мікроскопії в режимі мікрозондування на растровому електронному мікроскопі РЕМ-1061.

На рис. 4 наведено типову морфологію вторинних карбідів, яка найбільш часто спостерігається в структурі сплавів даного класу. Пластинчаста морфологія характерна для карбідів типу  $M_{23}C_6$ , а блокова для карбідів типу  $M_6C$ .

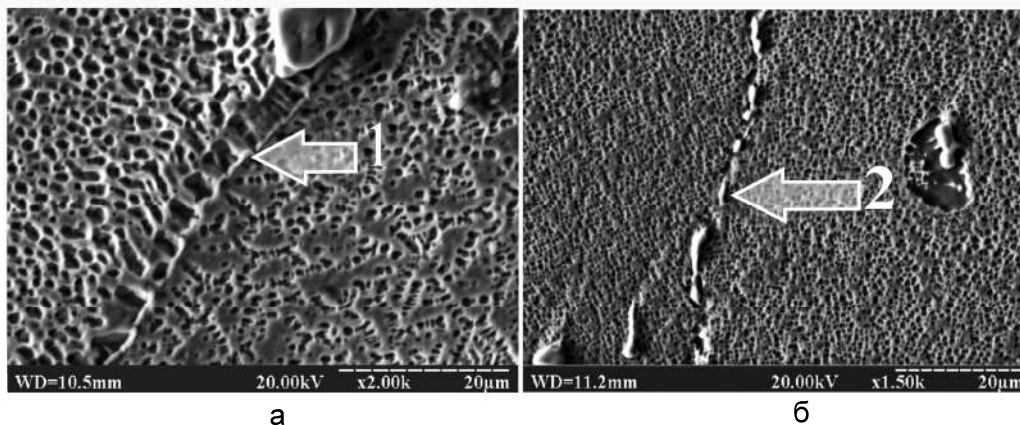


Рис. 4. Морфологія вторинних карбідів в структурі сплаву ЖС6К: а – переривчаста пластинчаста; б – переривчаста блокова.

Хімічний склад вторинних карбідів визначали експериментально методом РСМА з використанням електронного мікрозонду. Отримані експериментальні дані узгоджуються з результатами термодинамічних розрахунків, отриманих CALPHAD-методом [5, 6]. Експериментально

### Фазові перетворення

встановлено, що до складу вторинних карбідів входять хром, вольфрам, молібден, нікель і кобальт (таблиця).

Хімічний склад вторинних карбідів сплаву ЖС6К, розрахований за отриманими залежностями та експериментальним методом РСМА при 20 °С

| Метод отримання результатів                                                                                                   | Вміст елементу, % за масою (ат. %) |                 |                  |                 |                |                 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|-----------------|------------------|-----------------|----------------|-----------------|
|                                                                                                                               | Cr                                 | W               | Mo               | Ni              | Co             | C               |
| Розрахунок $M_{23}C_6$                                                                                                        | 63,42<br>[59,85]                   | 1,54<br>[0,41]  | 18,5<br>[9,46]   | 9,44<br>[7,94]  | 1,98<br>[1,65] | 5,06<br>[20,67] |
| Розрахунок $M_6C$                                                                                                             | 14,64<br>[20,41]                   | 24,82<br>[9,78] | 34,12<br>[25,78] | 22,6<br>[27,90] | 1,46<br>[1,79] | 2,37<br>[14,3]  |
| Експеримент $M_{23}C_6$<br>(точка 1 на рис.4,а)                                                                               | 60,17<br>[57,34]                   | 1,84<br>[0,49]  | 20,25<br>[10,45] | 10,56<br>[9,13] | 1,82<br>[1,53] | 5,1<br>[21,04]  |
| Експеримент $M_6C$<br>(точка 2 на рис.4,б)                                                                                    | 20,15<br>[26,90]                   | 21,06<br>[7,95] | 33,56<br>[24,28] | 21,3<br>[25,19] | 1,53<br>[1,80] | 2,4<br>[13,87]  |
| Примітка: розрахунки стехіометричних формул для вторинних карбідів здійснювалися на основі даних таблиці в атомних відсотках. |                                    |                 |                  |                 |                |                 |

Показано, що розрахункові та експериментальні дані добре узгоджуються між собою, практично за всіма елементами. Відносна похибка між розрахунковими і експериментальними значеннями не перевищує 1 %.

Виходячи з отриманих експериментальних значень, розраховані стехіометричні формули для вторинних карбідів, що дало можливість встановити реальний тип і хімічний склад карбідів в структурі дослідженого сплаву. Так, для сплаву ЖС6К формули карбідів з перерахунком масових відсотків у атомні відповідає наступному стехіометричному співвідношенню:

- для карбиду  $M_{23}C_6$ :  $(Cr_{0,73}W_{0,006}Mo_{0,13}Ni_{0,11}Co_{0,019})_{21,05}C_{5,64}$ ;
- для карбиду  $M_6C$ :  $(Cr_{0,31}W_{0,092}Mo_{0,28}Ni_{0,29}Co_{0,02})_{6,2}C$ .

Виходячи з отриманих формул для карбідів впливає, що сумарне співвідношення металевих елементів і вуглецю не повною мірою відповідає правилу жорсткого відношення 23:6 та 6:1 відповідно. Спостерігається деяке підвищення сумарної концентрації металевих елементів в цих фазах. Розрахункові дані, отриманих методом CALPHAD за визначенням типу, розподілом легувальних елементів та хімічним складом вторинних карбідів, показали узгодженість і збіжність з даними, отриманими експериментально методом електронної мікроскопії.

Таким чином на прикладі базового сплаву ЖС6К встановлено закономірності впливу кількісного співвідношення і загального вмісту основних легуючих елементів на температури фазових перетворень

(виділення і розчинення вторинних карбідів) в жароміцних нікелевих сплавах, на зміни хімічного складу і типу карбідної фази.

Одержані експериментальні дані, результати моделювання термодинамічних процесів і математичні залежності дозволяють реалізувати можливість розрахункового прогнозування хімічного складу вторинних карбідів з метою підвищення властивостей жароміцних сплавів.

## Література

1. Li Jiang, Wen-Zhu Zhang, Zhou-Feng Xu, He-Fei Huang, Xiang-Xi Ye, Bin Leng, Long Yan, Zhi-Jun Li, Xing-Tai Zhou.  $M_2C$  and  $M_6C$  carbide precipitation in Ni-Mo-Cr based superalloys containing silicon // *Materials and Design*. – 2016. – Vol. 112. – P. 300-308. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.09.075>.
2. Xiaoming Dong, Xiaoli Zhang, Kui Du, Yizhou Zhou, Tao Jin, Hengqiang Ye. Microstructure of Carbides at Grain Boundaries in Nickel Based Superalloys // *Journal of Material Science and Technology*. – 2012. – Vol. 28. – P. 1031-1038. [https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(12\)60169-8](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(12)60169-8)
3. Yunrong Zheng, Shusuo Li, Liang Zheng, Yafang Han. Abnormal phases in high w content nickel base superalloys and phase control // *Superalloys*. – 2004. – Vol. 61. – P. 743-751. [https://doi.org/10.7449/2004/Superalloys\\_2004\\_743\\_751](https://doi.org/10.7449/2004/Superalloys_2004_743_751)
4. Bao-ping Wu, Lin-han Li, Jian-tao Wu, Zhen Wang, Yan-bin Wang, Xing-fu Chen, Jian-xin Dong, and Jun-tao Li. Microstructure and stress rupture properties of polycrystal and directionally solidified castings of nickel-based superalloys // *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. – 2014. – Vol. 21. – P. 8-64. <https://doi.org/10.1007/s12613-014-0865-1>.
5. Saunders N., Fahrman M., Small C. J. The Application of CALPHAD Calculations to Ni-Based Superalloys // In «Superalloys 2000» eds. K. A. Green, T. M. Pollock and R.D. Kissinger. – TMS. – Warrendale. – 2000. – P. 803–811. [https://doi.org/10.7449/2000/Superalloys\\_2000\\_803\\_811](https://doi.org/10.7449/2000/Superalloys_2000_803_811).
6. ТУ 1-92-177-91 Заготовка шихтовая мерная литейных жаропрочных сплавов вакуумной выплавки. Технические условия.
7. Кишкин С.Т. Строганов Г.Б., Логунов А.В. Литейные жаропрочные сплавы на никелевой основе. – М.: Машиностроение, 1987. – 116 с.
8. Sommitsch C., Radis R., Krumphals A., Stockinger M., Huber D. Microstructure control in processing nickel, titanium and other special alloys // *Microstructure Evolution in Metal Forming Processes*. – 2012. – P. 337-383. <https://doi.org/10.1533/9780857096340.3.337>.
9. Nowotnik A. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. Rzeszow University of Technology, Rzeszow, Poland, 2016 – 155 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.02574-1>.
10. Kitaguchi H. Microstructure-Property Relationship in Advanced Ni-Based Superalloys/ Hiroto Kitaguchi. - Open access peer-reviewed chapter, 2012 – P. 210. <https://doi.org/10.5772/52011>.
11. Chao-Nan Wei, Hui-Yun Bor, Li Chang. The effects of carbon content on the microstructure and elevated temperature tensile strength of a nickel-base superalloy // *Materials Science and Engineering A*. – 2010. – Vol. 527. – P. 3741-3747. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.03.053>.
12. Choi B. G., MC Carbide Decomposition during Thermal Exposure of Polycrystalline Ni-Base Superalloys // *Solid State Phenomena*. – 2007. Vol. 124-126. – P. 1505-1508. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.124-126.1505>.

13. Rui Hu, Jinshan Li, Guanghai Bai. Precipitation behavior of grain boundary  $M_{23}C_6$  and its effect on tensile properties of Ni-Cr-W based superalloy // *Materials Science and Engineering A*. – 2012. – Vol. 548. – P. 83-88. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.03.092>.
14. Xiaobing Hu, L.Z. Zhou, Y.L. Zhu Atomic imaging of the interface between M23C6-type carbide and matrix in a long-term ageing polycrystalline Ni-based superalloy // *Philosophical Magazine Letters*. – 2015. – No. 95(4). – P. 237-244. <https://doi.org/10.1080/09500839.2015.1039621>.
15. Yonghua R., Geng H., Yongxiang G. Characterization of M23C6 carbide precipitated at grain boundaries in a superalloy // *Metallography*. – 1989. – No. 22(1). – P. 47-55. [https://doi.org/10.1016/0026-0800\(89\)90021-9](https://doi.org/10.1016/0026-0800(89)90021-9) <https://doi.org/10.1080/09500839.2015.1039621>.

## References

1. Li Jiang, Wen-Zhu Zhang, Zhou-Feng Xu, He-Fei Huang, Xiang-Xi Ye, Bin Leng, Long Yan, Zhi-Jun Li, Xing-Tai Zhou, *Materials and Design*, 2016, Vol. 112, pp. 300-308. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.09.075>.
2. Xiaoming Dong, Xiaoli Zhang, Kui Du, Yizhou Zhou, Tao Jin, Hengqiang Ye., *Journal of Material Science and Technology*, 2012, Vol. 28, pp. 1031-1038. [https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(12\)60169-8](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(12)60169-8)
3. Yunrong Zheng, Shusuo Li, Liang Zheng, Yafang Han, *Superalloys*, 2004, Vol. 61, pp. 743-751. [https://doi.org/10.7449/2004/Superalloys\\_2004\\_743\\_751](https://doi.org/10.7449/2004/Superalloys_2004_743_751).
4. Bao-ping Wu, Lin-han Li, Jian-tao Wu, Zhen Wang, Yan-bin Wang, Xing-fu Chen, Jian-xin Dong, and Jun-tao Li, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2014, Vol. 21, pp. 58-64. <https://doi.org/10.1007/s12613-014-0865-1>.
5. Saunders N., Fahrman M., Small C. J., In «Superalloys 2000» eds. K. A. Green, T.M. Pollock and R.D. Kissinger, TMS, Warrendale, 2000, pp. 803-811. [https://doi.org/10.7449/2000/Superalloys\\_2000\\_803\\_811](https://doi.org/10.7449/2000/Superalloys_2000_803_811).
6. TU 1-92-177-91 *Zagotovka shihtovaya mernaya liteynyih zharoprochnyih splavov vakuumnoy vyiplavki. Tehnicheskie usloviya* (Billet batch measured casting heat-resistant alloys of vacuum smelting. Technical conditions) [in Russian].
7. Kishkin S.T. Stroganov G.B., Logunov A.V. *Liteynyie zharoprochnyye splavy na nikelovoy osnove* (Casting heat-resistant nickel-based alloys), Moscow, Mashinostroyeniye, 1987, 116 p. [in Russian].
8. Sommitsch C., Radis R., Krumphals A., Stockinger M., Huber D., *Microstructure Evolution in Metal Forming Processes*, 2012, pps. 337-383. <https://doi.org/10.1533/9780857096340.3.337>.
9. Nowotnik A. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. Rzeszow University of Technology, Rzeszow, Poland, 2016, 155 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.02574-1>.
10. Kitaguchi H., *Open access peer-reviewed chapter*, 2012, pp. 210. <https://doi.org/10.5772/52011>.
11. Chao-Nan Wei, Hui-Yun Bor, Li Chang, *Materials Science and Engineering A*, 2010, Vol. 527, pp. 3741-3747. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.03.053>.
12. Choi B. G., *Solid State Phenomena*. – 2007. Vol. 124-126. – P. 1505-1508. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.124-126.1505>.

13. Rui Hu, Jinshan Li, Guanghai Bai, *Materials Science and Engineering A*, 2012, Vol. 548, pp. 83-88. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.03.092>.
14. Xiaobing Hu, L.Z. Zhou, *Philosophical Magazine Letters*, 2015, No. 95(4), pp. 237-244. <https://doi.org/10.1080/09500839.2015.1039621>.
15. Yonghua R., Geng H., Yongxiang G., *Metallography*, 1989, No. 22(1), pp. 47-55. [https://doi.org/10.1016/0026-0800\(89\)90021-9](https://doi.org/10.1016/0026-0800(89)90021-9).

Одержано 19.03.20

O. A. Glotka, S. V. Gayduk, V. Yu. Olshanetskiy

### The distribution of alloying elements in secondary carbides of heat-resistant nickel alloys

#### Summary

The work is devoted to the study of the specificity of the distribution of alloying elements in the structural components of heat-resistant nickel alloys, namely between secondary carbides, since the role of carbides in the formation of the properties of these alloys is complex. The theoretical modeling of thermodynamic processes of separation of excess phases using the CALPHAD method in the JMatPro software shell is carried out. As well as a practical study of the structure and distribution of chemical elements in carbides, depending on the alloying of the alloy using a scanning electron microscope REM-106I. It is established that in typical  $M_{23}C_6$  and  $M_6C$  carbides, for the ZhS6K alloy, there is a tendency for degeneration and phase reactions depending on the level of doping by the given elements. The mathematical dependences of the influence of alloying of the alloy on the temperature of carbide separation (dissolution) and the change of the chemical composition of the alloy on the content of elements in the carbides have been established. When the content of chromium is increased, the  $M_6C$  carbide gradually degenerates and disappears at 11 %. It is revealed that when the content of 3 % molybdenum in the alloy in the structure is formed TSH phase, and at 8 % carbide  $M_6C$  approaches the monocarbide based on molybdenum. Depending on the amount of tungsten in the alloy, the dependences of the temperature (dissolution) of the carbides were calculated. An increase in tungsten in the alloy was found to increase the release (dissolution) temperatures of all carbides in the alloy. It was also found that at a concentration of 11 % in the tungsten alloy, TSH phase is released, which adversely affects the properties of the system under study. The dependences obtained were tested on a heat-resistant alloy based on ZS6K. The stoichiometric formulas of the carbides were calculated and the theoretical and practical results were compared, which gave considerable similarity. It is recommended to use the mathematical models obtained not only in the design of new nickel-based heat-resistant alloys, but also in the improvement of known branded compositions within the stated concentrations.

**Keywords:** heat-resistant nickel alloy, mathematical modeling, secondary carbides, alloying elements distribution, carbide separation (dissolution) temperatures.