УДК 669.245.018.044:620.193.53

МАТЕМАТИЧНЕ ПРОГНОЗУВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ Жароміцних нікелевих сплавів після направленої кристалізації

О. А. ГЛОТКА, В. Ю. ОЛЬШАНЕЦЬКИЙ

Національний університет "Запорізька політехніка"

Вперше запропоновано співвідношення легувальних елементів K_{γ} , яке можна використати для оцінки механічних властивостей, що враховує комплексний вплив основних компонентів сплаву. Наведено регресійні моделі, за допомогою яких можна розрахувати розмірну невідповідність (місфіт), міцність, жароміцність, кількість γ фази і густину сплавів з високою точністю. Встановлені закономірності впливу хімічного складу на властивості жароміцних нікелевих сплавів направленої кристалізації. Показано, що для багатокомпонентних нікелевих систем можна з високою вірогідністю визначати місфіт, який істотно впливає на характеристики міцності сплавів цього класу. Показано перспективний напрямок для прогнозування основних характеристик, які впливають на комплекс службових властивостей сплавів, як під час розроблення нових, так і вдосконалення складів відомих промислових марок.

Ключові слова: жароміцні нікелеві сплави, розмірна невідповідність (ү/ү'-місфіт), міцність, жароміцність.

As a result of the experimental data processing the ratio of alloying elements K_{γ} which can be used for estimation of mechanical properties, taking into account the complex influence of the main components of an alloy, is proposed for the first time. Regression models are presented, with the help of which it is possible to calculate dimensional mismatch, strength, heat resistance, number of γ -phases and density of alloys with high accuracy. The regularities of the composition influence on the properties of heat-resistant nickel alloys of directional crystallization are established. It is shown that for multicomponent nickel systems it is possible to predict with high probability a misfit, which significantly affects the strength characteristics of alloys of this grade. The perspective and effective direction for prediction of the basic characteristics influencing a complex of service properties of alloys both during the development of new and improvement of structures of the known industrial grades, is shown.

Keywords: heat-resistant nickel alloys, mismatch (γ/γ' -mismatch), strength, heat resistance.

Вступ. Розроблення нових і оптимізація існуючих сплавів для литих деталей, а саме, найнавантаженіших, якими є робочі та соплові лопатки газотурбінних двигунів (ГТД), є матеріалознавчим, конструкторським і технологічним завданням, яке вимагає комплексного вирішення [1–3]. Для сучасних термонапружених ГТД вищеназвані складнопрофільні деталі виготовляють з багатокомпонентних жароміцних сплавів на основі нікелю, кобальту і заліза методами рівновісного, спрямованого або монокристалічного лиття [4–7].

Розробки останніх років базуються на дослідженні лопаткових матеріалів з низьким вмістом дорогих елементів. Один з їх недоліків – недостатня міцність. Для збільшення жароміцності сплави легують хромом, вольфрамом, молібденом,

Контактна особа: О. А. ГЛОТКА, e-mail: glotka-alexander@ukr.net

ренієм та рутенієм. Однак високий вміст цих елементів може призвести до появи під час напрацювання в структурі топологічно щільнопакованих фаз типу μ чи σ , що знижуватиме фазову стабільність деталі [8–13].

Зміцнення γ' -фазою забезпечує тривале збереження високої температурної роботоздатності сплавів цього класу в широкому інтервалі температур. Важливу роль в опорі високотемпературної повзучості жароміцних сплавів відіграють такі структурно-фазові характеристики, як період кристалічних ґраток γ - і γ' -фаз і їх розмірна невідповідність δ (або γ/γ' -місфіт), яку розраховуємо за формулою

$$\delta = 2 \frac{a_{\gamma'} - a_{\gamma}}{a_{\gamma} + a_{\gamma'}} \times 100\% , \qquad (1)$$

де a_{γ} і $a_{\gamma'}$ – періоди ґраток γ - і γ' -фаз, відповідно [14–18].

Мета роботи – отримати прогнозувальні регресійні моделі, з допомогою яких можна адекватно розраховувати механічні властивості жароміцних нікелевих сплавів (ЖНС) направленої кристалізації без попередніх експериментів.

Матеріали і методика досліджень. Для експериментально-теоретичних досліджень властивостей жароміцних нікелевих сплавів направленої кристалізації сформована робоча вибірка, яка складається з відомих промислових сплавів вітчизняного і закордонного виробництва: ЖС-26, ЖС-26У, ЖС6Ф, ЖС-28, ЖС-30, ВЖЛ-20, GTD-111, Mar-M247, CM-247LC, Mar-M200 + Hf, Mar-M246 + Hf, U-500, U-700, PWA-1 422, PWA-1426, CM-186LC, Rene 142, Rene 150, IN-792LC, DS-16, Mar-M002, Rene 125, Rene 80H. Така вибірка обґрунтована різноманітністю хімічних складів (систем легування), які за вмістом основних елементів мають широкий діапазон легування. Її обробляли в програмному комплексі Місгоsoft Office в пакеті EXCEL з отриманням математичних рівнянь регресійних моделей, які оптимально описують залежності, і побудовою ліній трендів. Залежності мають досить високий коефіцієнт детермінації $R^2 \ge 0,85$ і їх можна використовувати для визначення властивостей ЖНС.

Результати дослідження та їх обговорення. З огляду на те, що на опір високотемпературній повзучості ЖНС впливає такий структурний параметр, як розмірна невідповідність δ (γ/γ' -місфіт), яка залежить від системи легування, то актуальним завданням є отримання оптимальної регресійної моделі для розрахунку цієї характеристики на основі хімічного складу ЖНС направленої кристалізації.

Всі компоненти, які використовують під час легування ЖНС, можна умовно поділити на три групи: розчиняються головно в γ -твердому розчині (Co, Cr, Mo, W, Re), розчиняються переважно в γ -фазі (Al, Ti, Ta, Hf) і карбідоутворювальні елементи (Ti, Ta, Hf, Nb, V, W, Mo, Cr).

З іншого боку, до складу γ -фази можуть входити багато елементів: Al, Ti, Nb, Cr, Co, Mo, W, V та ін. Але їх вміст в γ -фазі і вплив на її кількість у структурі різний. Він пов'язаний зі здатністю елементів утворювати з нікелем стабільні інтерметаліди типу Ni₃Me. Отже, на місфіт і механічні властивості сплавів впливають як γ -утворювальні, так і елементи γ -твердорозчинного зміцнення [19–24].

Врахувавши експериментальні результати і наведені вище судження, вперше запропонували співвідношення

$$K_{\gamma'} = 5 \frac{\sum (Al + Ti + Nb + Ta + Hf)}{\sum (Cr + W + Mo + Re + Co + Ru)}, \qquad (2)$$

де Al, Ti, Nb, Ta, Hf, Cr, W, Mo, Re, Co, Ru – вміст елементів у сплаві, mass% (калібрувальний коефіцієнт, що забезпечує їх оптимальне співвідношення; γ -утворювальні елементи в ~ 5 разів краще зміцнюють сплав внаслідок збільшення кількості γ - фази).



Встановлено, що розмірна невідповідність δ має параболічні залежності (рис. 1*a*, *b* і табл. 1).

Fig. 1. Correlation dependences of the properties of heat-resistant nickel alloys (HRNA) on the ratio of elements K_{γ} : misfit $\delta^{20}(a)$; misfit $\delta^{1000}(b)$; ultimate strength $\sigma_B(c)$ (• – calculated values; • – experimental).

T 2 1 D	•	•	•	•	•	T 7
	I VONOLATONILATULA	MODAMITTRE	IIII/A TADUV	сп порір	DIT	к.
1 40,10110 1. 34,10,6000	גמטמה כטמכ מה	маниянный		ULLIADID	DI/L	//
						y

Критерій	Прогнозувальні регресійні моделі		
Розмірна невідповідність б при 20°С	$\delta^{20}(\%) = 0,107 K_{\gamma}^2 - 0,2956K_{\gamma} + 0,4685$		
Розмірна невідповідність б при 1000°С	$\delta^{1000}(\%) = 0,1443 K_{\gamma}^2 - 0,4344K_{\gamma} + 0,0852$		
Міцність σ _в при 20°С	$\sigma_B (MPa) = 181,73K_{\gamma} + 690,2$		
Довготривала міцність при 100 h	σ_{100}^{1000} (MPa) = 96,219 K_{γ} + 15,975		
Довготривала міцність при 1000 h	σ_{1000}^{1000} (MPa) = 73,647 K_{γ} + 37,404		
Об'ємна частка γ́-фази при 20°С	$V_{\gamma'}^{20}$ (%) = 10,813 K_{γ} + 37,364		
Об'ємна частка γ́-фази при 1000°С	V_{γ}^{1000} (%) = 17,686 K_{γ} + 11,45		
Густина при 20°С	ρ (g/cm ³) = 0,15 K_{γ} + 0,3644		

Збільшення K_{γ} призводить до зниження місфіту і утворення екстремуму за $K_{\gamma} = 1, 5...1, 6$, що пов'язано зі зменшенням кількості елементів, які знаходяться в γ -твердому розчині і найсильніше збільшують період гратки (Mo, W, Nb, Ta та ін.). За $K_{\gamma} > 1, 5...1, 6$ спостерігаємо збільшення місфіту, оскільки об'ємна частка γ -утворювальних елементів суттєво зростає і починає переважати. Міцність зі

збільшенням K_{γ} підпорядковується лінійному закону і має тенденцію до сталого зростання (рис. 1*c*), оскільки зі збільшенням співвідношення кількість елементів, які утворюють зміцнювальну фазу, зростає.

Показано (табл. 1), що за температури досліджень 1000°С залежність границі 100- і 1000-годинної тривалої міцності від місфіту (рис. 2*a*, *b*) можна оптимально описати моделями. Як бачимо, з підвищенням коефіцієнта K_{γ} тривала міцність сплавів зростає прямопропорційно, оскільки кількість γ -утворювальних елементів збільшується, а отже, зростає об'єм γ -фази в сплаві.



Рис. 2. Кореляційні залежності довготривалої міцності σ_{100}^{1000} (*a*) і σ_{1000}^{1000} (*b*) ЖНС від співвідношення елементів K_{γ} (• – розрахункові значення; • – експериментальні).

Fig. 2. Correlation dependences of the long-term strength σ_{100}^{1000} (*a*) and σ_{1000}^{1000} (*b*) of HRNA on the ratio of elements K_{γ} (• – calculated values; • – experimental).

Встановлено, що запропоноване співвідношення K_{γ} корелює з об'ємною часткою γ -фази у сплавах направленої кристалізації (рис. 3). Всі ці залежності мають лінійний характер з позитивним кутовим коефіцієнтом і похибкою не більше ±3,8%. Такий вид прямих пояснюємо тим, що зі збільшенням K_{γ} зростає об'ємна частка основних зміцнювальних елементів, котрі утворюють γ -фазу як за кімнатної (рис. 3*a*), так і за підвищених температур експлуатації (рис. 3*b*).



Рис. 3. Кореляційні залежності об'єму γ'-фази за направленої кристалізації ЖНС від співвідношення елементів K_γ: a – за кімнатної температури (V_γ²⁰);
b – при 1000°C (V_γ¹⁰⁰⁰) (• – розрахункові значення; ◆ – експериментальні).

Fig. 3. Correlation dependences of the volume of the γ' -phase in the directional crystallization of the HRNA on the ratio of elements K_{γ} : a – at room temperature (V_{γ}^{20});

 $b - \text{at } 1000^{\circ}\text{C} (V_{\gamma'}^{1000}) (\bullet - \text{calculated values}; \bullet - \text{experimental}).$

Щоб об'ємні дифузійні процеси за високих температур не впливали на жароміцність, до складу ЖНС вводять коштовні важкі метали такі, як вольфрам, молібден, реній і рутеній, які суттєво збільшують густину сплавів, а, відповідно, і масу готового виробу. Відомо, що густина ρ корелює з середньою атомною масою сплаву A_m , тому запропонували регресійну модель, отриману для багатокомпонентних систем легування направленої кристалізації ЖНС з похибкою, що не перевищує ±1% (рис. 4).



Як бачимо, ця залежність має лінійний характер, оскільки зі збільшенням кількості елементів з високою атомною масою (тугоплавких) неминуче підвищуватиметься густина сплавів. Така тенденція є внаслідок того, що елементи з високою атомною масою належать до елементів з високою температурою плавлення, які зміцнюють γ -твердий розчин, але помітно не впливають на інтерметалідне зміцнення сплавів.

Отримані регресивні моделі дають можливість прогнозувати густину, місфіт, границі короткотривалої та тривалої міцності за одержаним співвідношенням легувальних елементів у сплавах і їх можна використати як для розроблення нових ЖНС, так і для удосконалення відомих промислових композицій у межах марочного складу.

Результати розрахунку теплофізичних характеристик ЖНС направленої кристалізації в подальшому порівнювали з експериментальними. Для підтвердження розрахункових значень обрали промислові жароміцні нікелеві сплави DZ 125, DS200 + Hf та ЖС32 (табл. 2).

	Характеристики жароміцних сплавів									
Метод отримання результатів	σ_B , MPa	δ ²⁰ , %	σ_{100}^{1000} , MPa	V _Y ²⁰	V_{γ}^{1000}	ρ, g/cm ³				
DZ 125										
Розрахункові	1050	0,26	220	57	45	8,35				
Експериментальні	1100	0,29	230	61	47	8,4				
DS200 + Hf										
Розрахункові	950	0,31	160	53	39	8,5				
Експериментальні	980	0,3	165	55	40	8,55				
ЖС32										
Розрахункові	1090	0,35	240	62	51	8,63				
Експериментальні	1100	0,36	245	64	55	8,6				

Таблиця 2. Розрахункові та експериментальні характеристики жароміцних нікелевих сплавів

Як бачимо, розрахункові та експериментальні результати добре узгоджуються між собою. Похибка не перевищує $\pm 3\%$, а отже, отримані математичні залежності дають змогу прогнозувати характеристики, які залежать від системи легування сплавів, як під час розроблення нових складів ЖНС для спрямованої кристалізації, так і під час удосконалення відомих промислових композицій у межах марочного складу.

висновки

На основі емпіричного підходу отримано нове співвідношення елементів K_{γ} , за яким можна адекватно визначати розмірну невідповідність (ү/ү'-місфіт), границю міцності, об'ємну частку ү-фази в структурі, а також границю 100- і 1000годинної тривалої міцності для багатокомпонентних композицій ЖНС. Виявлено утворення екстремуму за $K_{\gamma} = 1, 5...1, 6$, що обумовлено зменшенням кількості елементів, які знаходяться в у-твердому розчині і найсильніше збільшують період гратки. За $K_{\gamma} > 1,5...1,6$ спостерігаємо підвищення місфіту, оскільки об'ємна частка У-утворювальних елементів суттєво зростає. Встановлено кореляційний зв'язок між густиною і середньою атомною масою сплавів. Показано, що зі збільшенням атомної маси густина сплавів підвищується, оскільки елементи з високою атомною масою переважно зміцнюють у-твердий розчин, але помітно не впливають на інтерметалідне зміцнення сплавів. Показано перспективний напрямок для прогнозування основних характеристик, які впливають на комплекс службових властивостей сплавів, як під час розробки нових ЖНС направленої кристалізації, так і вдосконалення складів відомих промислових марок даного класу.

- Simulation of the temperature distribution on the mold surface and inside casting during high-gradient directional solidification / Y. A. Bondarenko, A. B. Echin, V. E. Bazhenov, and A. V. Koltygin // Russ. J. Non-Ferrous Metals. – 2017. – 58. – P. 481–488. https://doi.org/10.3103/S1067821217050042
- Das N. Advances in nickel-based cast superalloys // Transactions of the Indian Institute of Metals. – 2010. – 63. – P. 265–274. https://doi.org/10.1007/s12666-010-0036-7
- Mukai K., Li Z., and Mills K. C. Prediction of the densities of liquid Ni-based superalloys // Metallurgical and Mater. Transactions B. – 2005. – 36. – P. 255–262. https://doi.org/10.1007/s11663-005-0027-y
- Li Z. and Mills K. C. The effect of γ' content on the densities of Ni-based superalloys // Metallurgical and Mater. Transactions B. – 2006. – 37. – P. 781–790. https://doi.org/10.1007/s11663-006-0060-5
- A simple unified critical plane damage parameter for high-temperature LCF life prediction of a Ni-based DS superalloy / J. Huang, X. Yang, D. Shi, H. Yu, and X. Hu // J. Mater. Sci. – 2014. – 49. – P. 7625–7638. https://doi.org/10.1007/s10853-014-8418-6
- Li L., Deceuster A., and Zhang C. Effect of process parameters on pulsed-laser repair of a directionally solidified superalloy // Metallography, Microstructure, and Analysis. 2012. 1. P. 92–98. https://doi.org/10.1007/s13632-012-0016-x
- Alam M. Z., Hazari N., and Das D. K. Microstructure and oxidation performance of a γ-γ' Pt-aluminide bond coat on directionally solidified superalloy CM-247LC. Bull. of Mater. Sci. – 2014. – 37. – P. 1551–1561. https://doi.org/10.1007/s12034-014-0110-6
- A New Approach to Strength Prediction of Ni-Base Disk Superalloys with Dual-Phase γ/γ' / L. Wu, T. Osada, I. Watanabe, T. Yokokawa, T. Kobayashi, and K. Kawagishi // The Minerals, Metals & Materials Series. Superalloys 2020. – Cham: Springer, 2020. – P. 651–658. https://doi.org/10.1007/978-3-030-51834-9_63
- Chan K. S. Mechanistic modeling of strain hardening in Ni-based superalloys // Metallurgical and Mater. Transactions A. – 2020. – 51. – P. 5653–5666. https://doi.org/10.1007/s11661-020-05965-0

- Fatigue fracture of the blades of gas-turbine engines made of a new refractory nickel alloy / O. I. Balitskii, Yu. H. Kvasnytska, L. M. Ivaskevych, H. P. Mialnitsa, and K. H. Kvasnytska // Materials Science. – 2022. – 57, № 4. – P. 475–483. https://doi.org/10.1007/s11003-022-00568-z
- Tensile properties and deformation behavior of several cast Ni-based superalloys fabricated by different solidification ways / H.-T. Li, Y.-C. Liang, W.-L. Zhong, X.-Z. Qin, J.-T. Guo, L.-Z. Zhou, and W.-L. Ren // Acta Metallurgica Sinica (Engl. Lett.). – 2017. – 30. – P. 280– 288. https://doi.org/10.1007/s40195-016-0499-6
- Glotka A. A. and Gaiduk S. V. Distribution of alloying elements in the structure of heat-resistant nickel alloys in secondary carbides // J. of Appl. Spectroscopy. 2020. 87. P. 812–819. https://doi.org/10.1007/s10812-020-01075-2
- High-temperature salt corrosion of a heat-resistant nickel alloy / Yu. H. Kvasnytska, L. M. Ivaskevych, O. I. Balytskyi, I. I. Maksyuta, and H. P. Myalnitsa // Materials Science. – 2020. – 56, № 3. – P. 432–440. https://doi.org/10.1007/s11003-020-00447-5
- Mitchell R. and Preuss M. Inter-relationships between composition, γ' morphology, hardness, and γ-γ' mismatch in advanced polycrystalline nickel-base superalloys during aging at 800°C // Metallurgical and Mater. Transactions A. 2007. 38. P. 615–627. https://doi.org/10.1007/s11661-007-9089-6
- 15. *Heteroepitaxial* recrystallization, a new recrystallization mechanism in sub-solvus forged γ - γ' nickel-based superalloys with low lattice mismatch / M. A. Charpagne, T. Billot, J. M. Franchet, and N. Bozzolo // Proc. of the 6th Int. Conf. on Recrystallization and Grain Growth. Cham: Springer, 2016. P. 259–264. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48770-0_38
- 16. Partitioning behavior and lattice misfit of γ/γ' phases in Ni-based superalloys with different Mo additions / Z. Ma, Y.-L. Pei, L. Luo, L. Qin, S.-S. Li, and S.-K. Gong // Rare Metals. – 2021. – 40. – P. 920–927. https://doi.org/10.1007/s12598-019-01309-z
- Stress corrosion testing of CMSX-4, CM247LC DS and IN6203DS Ni-base superalloys / N. Chapman, S. Gray, J. Sumner, and J. Nicholls // Oxidation of Metals. – 2021. – 95. – P. 85–104. https://doi.org/10.1007/s11085-020-10011-w
- Phase-field modeling of precipitation growth and ripening during industrial heat treatments in Ni-base superalloys / M. Fleck, F. Schleifer, M. Holzinger, and U. Glatzel // Metallurgical and Mater. Transactions A. – 2018. – 49. – P. 4146–4157. https://doi.org/10.1007/s11661-018-4746-5
- Tawancy H. M. On the evolution of microstructure of Gamma Prime + Gamma Platinum bond coats deposited on Ni-based superalloys and their oxidation resistance: role of superalloy substrate // Metallography, Microstructure, and Analysis. – 2017. – 6. – P. 315–323. https://doi.org/10.1007/s13632-017-0364-7
- Microstructure and mechanical properties of spray deposited Ni-based superalloys / G. Mi, Y. Liu, S. Tian, and Z. Li // J. Wuhan Univ. Technol. – Mat. Sci. Ed. – 2009. – 24. – Article number: 796. https://doi.org/10.1007/s11595-009-5796-8
- Measurement of the density and surface tension of Ni-based superalloys in the liquid and mushy states / Z. Li, K. C. Mills, M. McLean, and K. Mukai // Metallurgical and Mater. Transactions B. – 2005. – 36. – P. 247–254. https://doi.org/10.1007/s11663-005-0026-z
- Corrosion- and hydrogen-resistance of heat-resistant blade nickel-cobalt alloys / A. I. Balyts'kyi, Yu. H. Kvasnyts'ka, L. M. Ivas'kevich, and H. P. Myal'nitsa // Materials Science. 2018. 54, № 2. P. 230–239. https://doi.org/10.1007/s11003-018-0178-z
- 23. Glotka O. A. and Haiduk S. V. Distribution of elements in carbides of multicomponent superalloys // Metallofizika i Noveishie Tekhnologii. 2020. 42, № 6. P. 869–884. doi:10.15407/mfint.42.06.0869
- 24. *Balitskii A. I. and Ivaskevich L. M.* Assessment of hydrogen embrittlement in high-alloy chromium-nickel steels and alloys in hydrogen at high pressures and temperatures // Strength of Mater. 2018. **50**. P. 880–887. https://doi.org/10.1007/s11223-019-00035-2

Одержано 15.01.2021