

ЗАЛЕЖНІСТЬ КРИТИЧНИХ ТЕМПЕРАТУР БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ НІКЕЛЕВИХ СПЛАВІВ ВІД ЇХ АТОМНО-ФАЗОВОГО СТАНУ

Аналіз багатьох існуючих жароміцних нікелевих сплавів свідчить про те, що вони майже завжди мають дві основні фази: γ - твердий розчин (матриця) та зміцнювальну γ' - фазу на основі сполуки Ni_3Al або $Ni_3Ti(Nb)$. Компоненти обох фаз часто конкурують між собою або підсилюють вплив один одного на термічні властивості, тобто беруть участь в процесі кооперації сумісних дій. Часто можна розглядати дію цілої групи різноманітних атомів як узагальнений вплив «окремих» з них. Як показали виконані теоретичні та експериментальні дослідження з використанням сучасних аналітичних методів існує чіткий зв'язок між властивостями та атомно-структурними факторами з високим значенням коефіцієнта кореляції [1–4].

В роботах [5–7] авторами були запропоновані для отримання бажаних результатів спеціальні співвідношення $K\gamma'$ та $K\gamma$. При цьому на чисто інтуїтивному рівні було передбачено, що елементи матриці, при збільшенні їх кількості, підвищують температуру ліквіду, а елементи γ' - утворюючі в значній мірі впливають на характеристики міцності, жароміцності та температуру кінця розчинення зміцнювальної фази.

Одночасна присутність кількох легувальних елементів в складі ливарних жароміцних нікелевих сплавів (ЖНС) надає більш ефективний вплив на жароміцність, ніж еквівалентна кількість одного елемента. В залежності від впливу на механізм зміцнення ливарних ЖНС, елементи можна класифікувати і розділити на такі основні групи: розчинно-дисперсійні зміцнювачі (Al, Ti, Ta, Hf); твердорозчинні зміцнювачі (Co, Cr, Mo, W, Re); карбідоутворювальні елементи (Ti, Ta, Hf, Nb, V, W, Mo, Cr); мікролегувальні елементи і домішки різного типу. Такий поділ є досить умовним, оскільки елементи-зміцнювачі можуть розчинятися не лише в γ - твердому розчині, а й в інтерметалідній γ' - фазі з утворенням сполуки типу $(Ni, Cr)_3(Al, Ti, Mo, W, Nd, Ta)$. Однак, автори вважають, що дотримуючись такої класифікації створюється більш цілісна картина.

Вважається, що оптимізація властивостей ливарних ЖНС полягає в підвищенні сумарного вмісту γ' - утворювальних елементів, при збалансованому сумарному легуванні твердорозчинними зміцнювачами (однак їх внесок у зміцнення є значно меншим). Згідно термодинамічних позицій, залежність властивостей систем у двофазному рівноважному стані ($\gamma+\gamma'$ - фази) від концентраційних факторів створюють ефект кооперації (конкуренції). Тому для вільної енергії (G) у звичайному стані буде справедливо співвідношення:

$$G[T, P, N_{i,j}] = G_i^{\gamma'} \sum_i^{\gamma'} N_i + G_j^{\gamma} \sum_j^{\gamma} N_j + \dots, \quad (1)$$

де T – температура, К;

P – тиск, Па;

N_i, N_j – концентраційні (середньозважені) фактори присутніх у сплаві хімічних компонентів;

За умови рівноваги (P і $T = \text{const}$) у випадку двох основних фаз $G^{\gamma+\gamma'} = \min$ і рівність (1) перетворюється у вираз:

$$dG^{\gamma+\gamma'} = 0 = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right) \sum_i^{\gamma} N_i + \left(\frac{\partial G}{\partial N_j} \right) \sum_j^{\gamma} N_j = \mu_i^{\gamma'} \sum_i^{\gamma} N_i + \mu_j^{\gamma} \sum_j^{\gamma} N_j, \quad (2)$$

де $\mu_{i(j)}$ – парціальні хімічні потенціали.

Якщо вважати, що коефіцієнт термодинамічної активності компонентів наближено дорівнює 1, $\mu_0^{\gamma'+\kappa T} \ln \sum_i^{\gamma} N_i^{\gamma'} \cong \mu_0^{\gamma'+\kappa T} \ln \sum_j^{\gamma} N_j^{\gamma}$. Вважаючи, що $\Delta\mu_0 = \mu_0^{\gamma'} - \mu_0^{\gamma}$ достатньо мале і до того ж не залежне від концентрації, будемо мати:

$$\ln \sum_i^{\gamma} N_i^{\gamma'} - \ln \sum_j^{\gamma} N_j^{\gamma} \approx 0. \quad (3)$$

Звідси:

$$\frac{\sum_i^{\gamma} N_i^{\gamma'}}{\sum_j^{\gamma} N_j^{\gamma}} \approx 1. \quad (4)$$

З урахуванням масштабного фактору останнє рівняння має набуває наступного вигляду:

$$q \frac{\sum N_i^{\gamma'}}{\sum N_j^{\gamma}} > 1, \quad (5)$$

де q – масштабний фактор (≥ 1).

Тому, виходячи з вище наведених співвідношень, авторами були запропоновані відповідні залежності $K_{\gamma'}$ (формула 6) K_{γ} (формула 7), що враховують як конкуренцію, так і кооперацію різних груп елементів в ливарних ЖНС стан яких не є рівноважним:

$$K_{\gamma'} = 5 \frac{\sum (Al + Ti + Nb + Ta + Hf)}{\sum (Cr + W + Mo + Re + Co + Ru)}, \quad (6)$$

де Al, Ti, Nb, Ta, Hf, Cr, W, Mo, Re, Co, Ru – відповідний вміст елементів в сплаві.

У формулі (6) критерій q був спеціально підібраний для забезпечення найкращого співвідношення елементів згідно таких міркувань: γ' - утворювальні елементи забезпечують значно більший внесок (приблизно в 5 разів) в зміцнення сплаву (в наслідок зростання кількості зміцнювальної фази) [7].

Співвідношення K_{γ} (формула 7) використовується для визначення температури плавлення ливарних ЖНС. Оскільки при цих температурах основним фактором, який впливає на критичну температуру є процеси дифузії (швидкість якої залежить від твердорозчинних зміцнювачів) було запропоновано співвідношення, що враховує і цей процес:

$$K_{\gamma} = \frac{\sum (Cr + W + Mo + Re + Co + Ru)}{\sum (Al + Ti + Nb + Ta + Hf)}, \quad (7)$$

де Al, Ti, Nb, Ta, Hf, Cr, W, Mo, Re, Co, Ru – відповідний вміст елементів в сплаві, % мас.

Отримані залежності критичних температур від хімічного складу сплавів спрямованої кристалізації (ЖС32-ВІ, ЖС32Б-ВІ і ЖС32Е-ВІ) показали значні кореляційні залежності ($R^2 \geq 0,85$) які описуються залежностями параболічного типу (рис. 1).

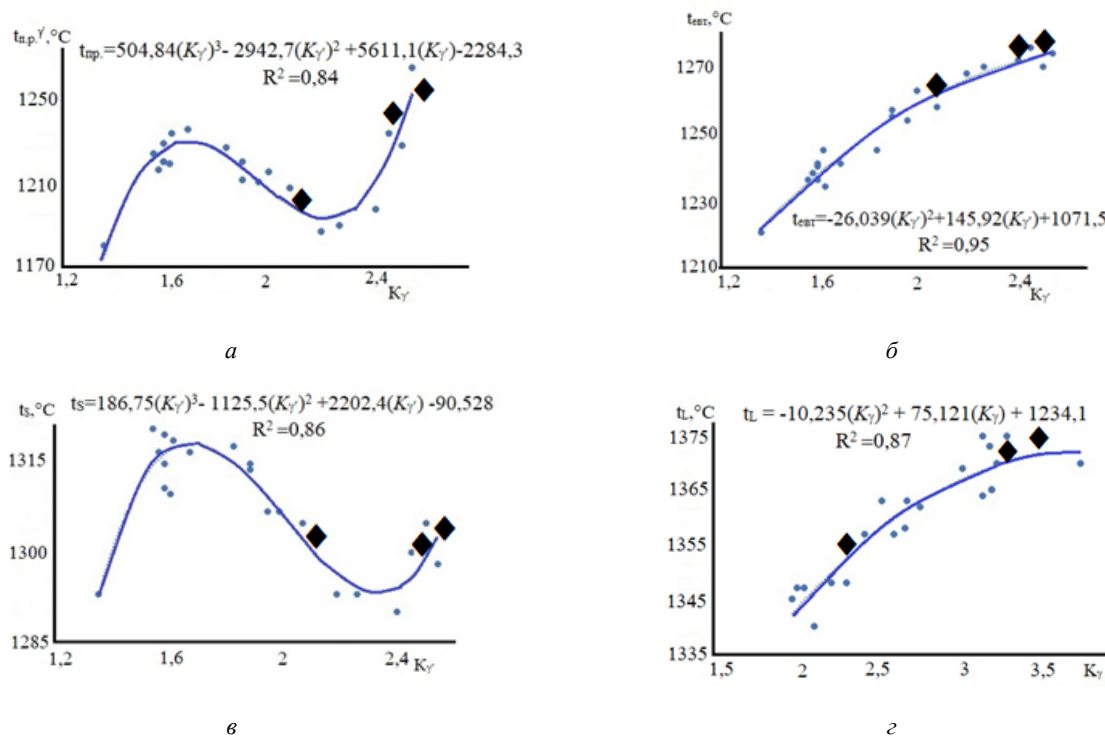


Рис. 1. Залежність критичних температур від співвідношення легувальних елементів в складі ЖНС:

$a - t_{np} = f(K_{\gamma})$; $б - t_{ем} = f(K_{\gamma})$; $в - t_s = f(K_{\gamma})$; $г - t_L = f(K_{\gamma})$; (• – розрахункові значення; ♦ – експериментальні значення) [7]

Підвищення теплофізичних характеристик сплавів зі збільшенням параметра $K\gamma'$ зв'язується зі збільшенням легування сплавів як γ' - утворюювальними елементами, так і елементами, що знаходяться в γ - твердому розчині. Однак, при значенні $1,6 \dots 1,7 K\gamma'$, спостерігається зниження температур t_{np} і t_S , в наслідок особливості легування сплавів в даному інтервалі, а саме збільшення вмісту елементів, які класифікуються як γ - твердорозчинні зміцнювачі. При збільшенні значення $K\gamma'$ ($2,2 \dots 2,3$) спостерігається зростання температур t_{np} і t_S , що пов'язано зі зміною сил міжатомного зв'язку.

Розрахункові та експериментальні дані мають температурну похибку, яка не перебільшує 15°C . Отже, отримані математичні залежності дають можливість встановлювати розрахунковим методом теплофізичні характеристики, котрі залежать від системи легування сплавів, як при розробці нових складів ЖНС для спрямованої кристалізації, так і при удосконаленні відомих промислових композицій в рамках їх марочного складу.

Список літератури

1. Симс Ч. Т. Суперсплавы II: Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок : в 2-х кн. / Под ред. Ч. Т. Симса, Н. С. Столоффа, У. К. Хагеля ; пер. с англ. ; под ред. Р. Е. Шалина. – М. : Металлургия, 1995. – Кн. 1. – 384 с. ; кн. 2. – 384 с.
2. Кишкин С. Т. Литейные жаропрочные сплавы на никелевой основе / С. Т. Кишкин, Г. Б. Строганов, А. В. Логунов. – М. : Машиностроение, 1987. – 112 с.
3. Hiroto Kitaguchi Microstructure-Property Relationship in Advanced Ni-Based Superalloys/ Hiroto Kitaguchi. – Open access peer-reviewed chapter, 2012 – 210 p. <https://doi.org/10.5772/52011>
4. Xie J. Microstructure and mechanical properties of a new cast nickel-based superalloy K4750 joint produced by gas tungsten arc welding process / Xie J., Ma Y., Xing, W. // J Mater Sci. – 2019. – N 54. – P. 3558–3571. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-3081-y>
5. Glotka A. Influence of alloying systems on the properties of single crystal nickel-based superalloys / A. Glotka, V. Ol'shanetskii// International Journal of Materials Research. – 2021. – Vol. 112, N 10. – P. 794–799. <https://doi.org/10.1515/ijmr-2021-8328>
6. Glotka A. A. Forecasting the Properties of Heat-Resistant Nickel Alloys Equalaxial Crystallization / A. A. Glotka, V. E. Ol'shanetskii// Archives of Metallurgy and Materials. – 2022. – Vol. 67, N 1. – P. 51–56. <https://doi.org/10.24425/amm.2022.137471>
7. Glotka A. A. Prediction thermo-physical characteristics heat-resistant nickel alloys directional crystallization / A. A. Glotka, V. E. Ol'shanetskii // Acta metallurgica Slovaca. – 2021. – Vol. 27, N 2. – P. 68–71. <https://doi.org/10.36547/ams.27.2.813>

Одержано 06.12.2021

© Ольшанецкий В. Ю.¹, Глотка О. А.²

¹ Д-р техн. наук, профессор, зав. кафедри фізичного матеріалознавства,

² Канд. техн. наук, доцент кафедри фізичного матеріалознавства;

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

Ol'shanetskii V., Glotka O. Dependence of properties of multicomponent nickel alloys on atomic-phase state