

І СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ. ОПІР РУЙНУВАННЮ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

УДК 669.245.018.044:620.193.53

ПІДВИЩЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЖАРОМІЦНИХ НІКЕЛЕВИХ СПЛАВІВ СПРЯМОВАНОЇ КРИСТАЛІЗАЦІЇ ОПТИМІЗАЦІЄЮ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ

Ольшанецький В. Ю.	д-р техн. наук, професор, завідувач кафедри фізичного матеріалознавства Національного університету «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя, Україна, e-mail: olshan@zpu.edu.ua;
Глотка О. А.	канд. техн. наук, доцент, доцент кафедри фізичного матеріалознавства Національного університету «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя, Україна, e-mail: glotka-alexander@ukr.net;
Грешта В. Л.	канд. техн. наук, професор, ректор Національного університету «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя, Україна, e-mail: greshta@zpu.edu.ua;
Хвостак В. В.	аспірант, Національний університет «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя, Україна, e-mail: khvostak@ukr.net

Мета роботи. Полягає у встановленні впливу хімічного складу на тип, хімічний склад та морфологію первинних карбідів жароміцного нікелевого сплаву, що дозволяє збільшити експлуатаційні властивості деталей шляхом структури карбідної складової.

Методи дослідження. Моделювання процесів здійснювалось методом CALPHAD. Вихідними даними були хімічні склади модельних сплавів з різною концентрацією карбідоутворюючих елементів. Результатом обчислення були хімічні склади карбідів, що виділяються у відповідних системах. Експериментальні значення оброблялися статистичними методами з отриманням кореляційних залежностей типу «параметр-властивість» та встановленням математичних рівнянь регресійних моделей, які оптимально описують ці залежності.

Отримані результати. Встановлено закономірності впливу хімічного складу металу на морфологію карбідів типу МС. Показано, що залежно від введених хімічних елементів у системі можуть змінюватись основа карбідів, що викликає зміну їх форми та збільшення тріщиностійкості матеріалу. Показано, що отримані залежності тісно корелюють з металографічними дослідженнями сплавів цього класу.

Наукова новизна. Встановлені залежності впливу варіювання хімічного складу багатокомпонентної системи Ni-Cr-Co-Al-W-Re-Ta-Mo-Nb-C на хімічний склад та морфологію карбідів. Це дає змогу змінювати основу карбідів, їх склад та морфологію, цим самим покращуючи механічні властивості матеріалу, перш за все втомні та жароміцні характеристики.

Практична цінність. Запропоновано ефективне рішення по встановленню структурно-фазового стану жароміцних нікелевих сплавів шляхом оптимізації їх хімічного складу, що дало змогу підвищити експлуатаційні властивості матеріалу. Встановлені залежності можуть бути використані при оптимізації складу промислових жароміцних ливарних нікелевих сплавів та при розробці нових композицій.

Ключові слова: жароміцні нікелеві сплави спрямованої кристалізації, хімічний склад, морфологія, карбіди, об'ємний вміст карбідів.

Вступ

Розробка нових і оптимізація існуючих ливарних жароміцних нікелевих сплавів для виготовлення лопаток газотурбінних двигунів цивільного та військового призначення, є важливою науково-технічною проблемою. З огляду на чутливість структурних складових до концентрації легуючих елементів, виникають труднощі в оцінці очікуваного комплексу властивостей виробів від хімічного складу або структурно-фазового стану [1–5].

Для сучасних газотурбінних двигунів важконавантажені деталі мають складну форму, що збільшує напруження в середині виробу. Тому, форма та розмір структурних складових жароміцних сплавів повинна мати сприятливу морфологію та не зосереджувати напруження на малокутових межах поділу. Карбіди типу МС виділяються в рідкому стані і вплинути на їх форму та розмір можливо лише зміною технологією литва, однак на виробництві це зробити складно, тому висунуті рекомендації по оптимізації хімічного складу сплаву, який впливає на тип, хімічний склад та морфологію карбідів [6–8].

Основною метою цієї роботи є встановлення специфіки впливу легуючих елементів на хімічний склад, тип та морфологію первинних карбідів в структурі багатокомпонентної системи типу Ni-Cr-Co-Al-W-Re-Ta-Mo-Nb-C.

Матеріал і методика дослідження

Моделювання термодинамічних процесів, що протікають при кристалізації (охолодженні) або нагріванні в структурі сплавів здійснювалися методом CALPHAD. В багатокомпонентній системі (Ni-5Cr-9Co-6Al-8,3W-4Re-4Ta-1Mo-1,5Nb-0,15C) діапазон варіювання елементами був обраний з міркувань максимальної і мінімальної кількості елемента, що вводиться в жароміцні нікелеві сплави (ЖНС). Таким чином, для дослідження було обрано карбідоутворюючі елементи, що входять до карбідів типу MC, в наступних діапазонах легування (% по масі): вуглець 0,02–0,2; тантал 0,5–12; ніобій 0,1–4.

Експериментально склад карбідів визначали на електронному мікроскопі РЕМ-106ІІ з використанням системи енергодисперсійного рентгеноспектрального мікроаналізу. Даним методом вивчали морфологію та хімічний склад карбідів в структурі сплаву. Переведення значень якісного в кількісний аналіз здійснювали автоматично за програмою приладу. Відносна похибка методу становить $\pm 1\%$ (по масі). Результати розрахунків типу карбідів і їх хімічного складу порівнювали з експериментальними даними, отриманими за допомогою електронної мікроскопії.

Результати дослідження обробляли статистичними методами з встановленням кореляційних залежностей типу «параметр-властивості» у вигляді математичних рівнянь математичних моделей, які оптимально описують ці залежності. Отримані залежності мають досить високі коефіцієнти критерію кореляції $R^2 \geq 0,85$ і можуть використовуватися для прогнозуючих розрахунків зазначених показників з відносною похибкою близько 4 %.

Результати дослідження та їх обговорення

Вивчення виділення фаз в процесі кристалізації дослідженої системи проводили в температурному діапазоні 1600–20 °С, за цих температур найбільш імовірним є виділення основних фаз в наступному порядку: карбіди типу MC; γ - твердий розчин; евтектика $\gamma + \gamma'$; інтерметаліди типу γ' - фази на основі (Ni₃Al); карбіди типу M₂₃C₆. Оскільки на карбіди типу M₂₃C₆ можливо вплинути термічною обробкою і змінити їх морфологію, то подальша робота буде присвячена карбідам MC, хімічний склад, морфологію та тип яких можливо змінити технологією литва та хімічним складом сплаву.

На рис. 1а показано, що в структурі об'ємна частка первинних карбідів MC залежить від вмісту вуглецю в складі сплаву і оптимально описується лінійною функцією. Вплив вуглецю на кількість карбідів типу MC показано на рис. 1в, з, де представлені мікроструктури сплаву з різним вмістом вуглецю. У той же

час, на (рис. 1б) показано, що вплив вуглецю на температуру t_L^{MC} розчинення (або виділення) карбідів типу MC має складний характер і оптимально описується логарифмічними рівняннями (табл. 1).

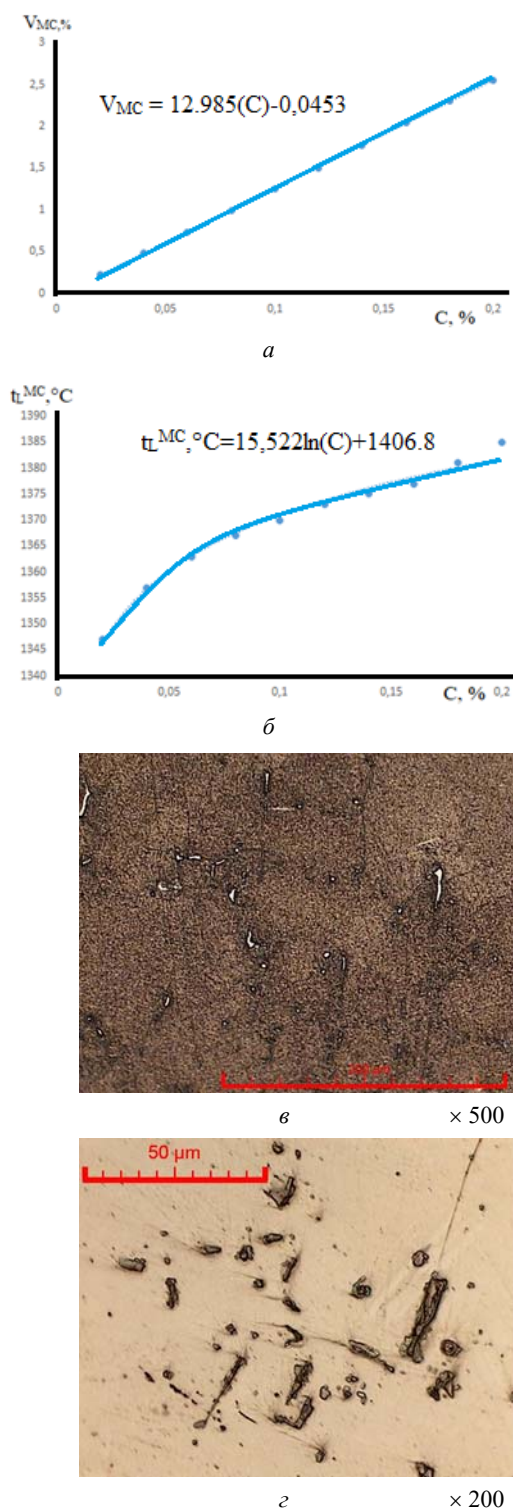
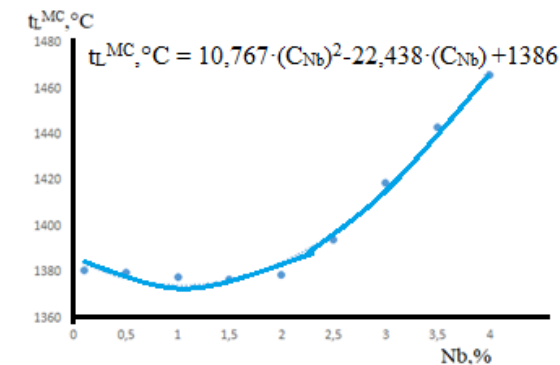
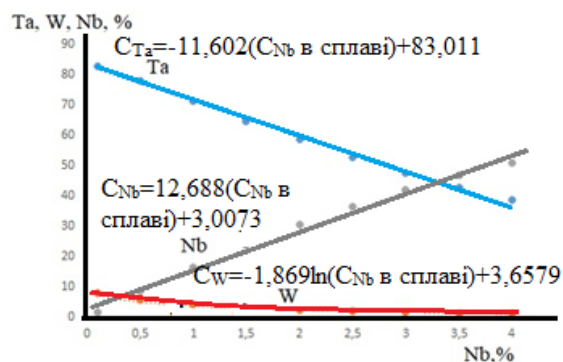


Рис. 1. Зміна кількості карбідів типу MC (а) і температури розчинення карбідів MC (б) від вмісту вуглецю в сплаві та карбіди в жароміцному нікелевому сплаві з 0,08 (в) та 0,18 (з) вуглецю

Ніобій, як сильний карбідоутворюючий елемент, з танталом формує первинний карбід МС на змішаній основі. Ніобій впливає на температуру утворення первинних карбідів (рис. 2), підвищуючи по параболічній залежності, що пояснюється змінами сил міжатомних зв'язку в цих виділеннях.



a



б

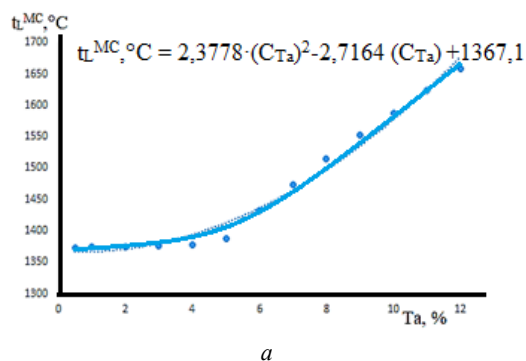
Рис. 2. Температурна залежність розчинення (виділення) карбідів типу МС (а); кількість танталу, вольфраму та ніобію в МС карбіді (б) від вмісту ніобію в складі сплаву

На (рис. 2б) показано, що зі збільшенням вмісту ніобію в сплаві зростає його концентрація в первинному карбіді і перевищує концентрацію танталу в карбіді при вмісті ніобію в сплаві більше 3 %. Так вміст танталу в карбіді МС знижується з 82,96 % до 38,57 %, а вольфраму з 7,64 % до 1,1 %, що призводить до утворення карбиду на основі ніобію.

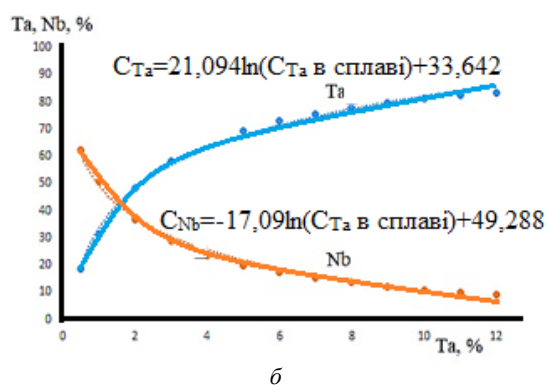
Зміна вмісту ніобію в сплаві не впливає на хімічний склад вторинного карбиду. Середній вміст легуючих елементів в $M_{23}C_6$ знаходиться на рівні: 61,97Сr-9,3Ni-6,03Mo-7,1Co-4,9C-10,7W.

Тантал, маючи потужну карбідоутворюючу здатність, формує первинні карбіди МС; при цьому він позитивно впливає як на жароміцність, так і корозійну стійкість жароміцних нікелевих сплавів. При незначному введенні в сплав танталу (0,5 %) спостерігається його підвищення і в складі первинного карбиду МС до 18,5 %. Встановлено підвищення танталом температури розчинення (виділення) первинних карбідів МС, що оптимально описується параболічною залежністю.

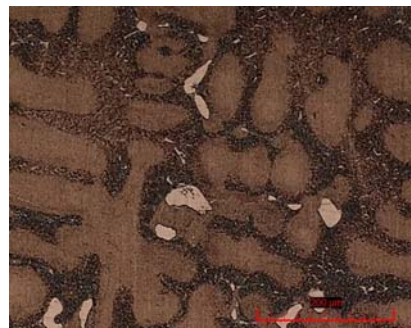
Розрахунково встановлено, що при 2 % танталу в сплаві, карбід МС змінює свою основу і стає карбідом на основі танталу (рис. 3), причому зміна оптимально описується логарифмічною функцією.



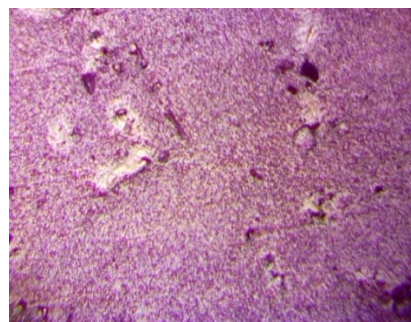
a



б



б



z

Рис. 3. Залежність температури розчинення карбідів МС (а), кількості танталу та ніобію в карбіді МС (б) від вмісту вуглецю в сплаві та морфологія карбідів типу NbC (б) і TaC (z)

При цьому спостерігається зниження за вказаними залежностями вмісту ніобію, вольфраму і молібдену. Перехід карбіду МС в карбід на основі танталу призводить до збільшення міжатомних зв'язків, що сприяє збільшенню температури розчинення (виділення) карбіду. Зміна вмісту танталу в сплаві не впливає на хімічний склад вторинних карбідних фаз.

Отже, отримані залежності тісно корелюють з практичною металографією отриманою на промислових жароміцних нікелевих сплавах, що виготовлені за стандартною технологією.

Висновки

1. На основі комплексного підходу, для багатокомпонентних жароміцних сплавів отримані залежності, що дозволяють прогнозувати хімічний склад карбідів за хімічним складом сплаву, це дозволило реалізувати рішення задачі розрахункового прогнозування складу карбідів за хімічним складом сплаву, що підтверджено отриманими експериментальними даними.

2. Встановлено залежності впливу легувальних елементів на температури розчинення (виділення) карбідів в сплаві системи Ni-5Cr-9Co-6Al-8,3W-4Re-4Ta-1Mo-1,5Nb-0,15C. Показано, що зміни в ході кривих залежності температури від вмісту елемента тісно корелюють з термодинамічними процесами, що дає змогу корегувати режими термічного оброблення сплавів.

3. Показано, що при підвищенні сумарної концентрації карбідоутворюючих елементів, ускладнюється і хімічний склад карбідів. При концентрації більше 2 % мас. Та в сплаві, в карбіді МС вміст танталу перевищує над вмістом ніобію, це так само призводить до зниження концентрації вольфраму і молібдену в карбіді. Виявлено, що при концентрації ніобію більше 3 % мас. в сплаві його вміст в первинному карбіді перевищує вміст танталу і карбід стає на основі Та. Таким чином,

легувальні елементи впливають на морфологію, розмір та кількість карбідів в системі.

Список літератури

1. Balyts'kyi O. I. Pitting corrosion of 12Kh18AG18Sh steel in chloride solutions / Balyts'kyi O. I., Krokmal'nyi O. O. // *Materials Science*, Vol. 35, N 3, 389–394 (1999). <https://doi.org/10.1007/BF02355483>
2. Balyts'kyi O. I. Evaluation of the Influence of Hydrogen on the Mechanical Characteristics of Complexly Alloyed Nickel Alloys / Balyts'kyi, O. I. Mochul's'kyi, V. M. & Ivas'kevych L. M. // *Mater Sci* 51, 538–547 (2016). <https://doi.org/10.1007/s11003-016-9873-9>
3. P.A.J. Bagot / P.A.J. Bagot O.B.W. Silk J.O. Douglas S. et al. // *Acta Mater.*, 2017, Vol. 125. – P. 156–65. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.11.053>
4. Berthod P., Heil C. and Aranda L.: *J. Alloys Compd.* 504, 243 (2010) <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.05.101>
5. Moroz A. N. *Met Sci Heat Treat.* 57. – P. 264–267 (2015). <https://doi.org/10.1007/s11041-015-9872-8>
6. Hu, Z., Qin, C., Chen, X. et al. Chemical-Mechanical Polishing of Cemented Carbide Insert Surface for Extended Tool Life in Turning of GH4169 Nickel-Based Superalloy. *Int. J. Precis. Eng. Manuf.* 21, 1421–1435 (2020). <https://doi.org/10.1007/s12541-020-00347-3>
7. O. A. Glotka and S. V. Haiduk, Distribution of Elements in Carbides of Multicomponent Superalloys, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 42, N 6: 869–884 (2020) (in Russian), DOI: 10.15407/mfint.42.06.0869
8. Taheri, M., Halvae, A. & Kashani-Bozorg, S.F. Effect of Pre- and Post-weld Heat Treatment on Microstructure and Mechanical Properties of GTD-111 Superalloy Welds. *Met. Mater. Int.* (2019). <https://doi.org/10.1007/s12540-019-00465-2>

Одержано 21.09.2022

IMPROVING THE PROPERTIES OF NICKEL-BASED SUPERALLOYS OF DIRECTED CRYSTALLIZATION BY OPTIMIZING THE CHEMICAL COMPOSITION

Ol'shanetskii V.

Dr. Sc., Professor, Head of the Department of Physical Material Science, National University "Zaporizhzhia Polytechnic", Zaporizhzhia, Ukraine, *e-mail: olshan@zp.edu.ua;*

Glotka O.

Ph. D., Associate Professor of the Department of Physical Material Science, National University "Zaporizhzhia Polytechnic", Zaporizhzhia, Ukraine, *e-mail: glotka-alexander@ukr.net;*

Greshta V.

Ph. D., Professor, Rector, National University "Zaporizhzhia Polytechnic", Zaporizhzhia, Ukraine, *e-mail: greshta@zp.edu.ua;*

Khvostak V.

Post-Graduate student, National University "Zaporizhzhia Polytechnic", Zaporizhzhia, Ukraine, *e-mail: khvostak@ukr.net*

Purpose. It consists in establishing the influence of the chemical composition on the type, chemical composition and morphology of the primary carbides of the nickel-based superalloy, which allows to increase the operational properties of the parts through the structure of the carbide component.

Research methods. Process modeling was carried out using the CALPHAD method. The initial data were the chemical compositions of model alloys with different concentrations of carbide-forming elements. The result of the calculation was the chemical composition of the carbides released in the corresponding systems. The experimental values were processed by statistical methods to obtain correlation dependencies of the “parameter-property” type and establish mathematical equations of regression models that optimally describe these dependencies.

Results. The regularities of the effect of metal chemical composition on the morphology of carbides of MC type have been established. It is shown that depending on chemical elements introduced in the system, the basis of carbides can change, which causes a change in their shape and an increase in the crack resistance of the material. It is shown that the obtained dependences are closely correlated with metallographic studies of alloys of this class.

Scientific novelty. The dependences of the influence of the chemical composition variation of the multicomponent system Ni-Cr-Co-Al-W-Re-Ta-Mo-Nb-C on the chemical composition and morphology of carbides have been established. This makes it possible to change the basis of the carbides, their composition and morphology, thereby improving the mechanical properties of the material, especially fatigue and heat-resistant characteristics.

Practical value. An effective solution for establishing the structural-phase state of nickel-based superalloys by optimizing their chemical composition is proposed, which made it possible to improve the operational properties of the material. The established dependencies can be used in the optimization of the composition of industrial cast nickel-based superalloys and in the development of new compositions.

Key words: nickel-based superalloys of directional crystallization, chemical composition, morphology, carbides, volume content of carbides.