

СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ. ОПІР РУЙНУВАННЮ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

STRUCTURE FORMATION. RESISTANCE TO DESTRUCTION AND PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES

УДК 669.245.018.044:620.193.53

- Обносков К. В. аспірант кафедри фізичного матеріалознавства Національного університету «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя, Україна, *e-mail*: obnosovkv@ukr.net
ORCID: 0009-0002-3955-9752
- Грешта В. Л. канд. техн. наук, професор, ректор Національного університету «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя, Україна, *e-mail*: rector@zp.edu.ua, ORCID: 0000-0002-4589-6811
- Глотка О. А. канд. техн. наук, доцент, доцент кафедри фізичного матеріалознавства Національного університету «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя, Україна, *e-mail*: glotka-alexander@ukr.net, ORCID: 0000-0002-3117-2687
- Кононов В. В. канд. техн. наук, доцент, доцент кафедри технології машинобудування Національного університету «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя, Україна, *e-mail*: kononov1705@gmail.com, ORCID: 0000-0002-0479-1386
- Фасоль Є. О. ст. викладач кафедри фізичного матеріалознавства Національного університету «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя, Україна, *e-mail*: selvluna@gmail.com, ORCID: 0000-0003-4846-9046

УДОСКОНАЛЕННЯ СТРУКТУРИ СПЛАВУ СИСТЕМИ Ni-Cr-Co-W-Mo-AL-Ti-C

Мета роботи. Полягає у встановленні специфіки впливу легувальних елементів на утворення карбідів у структурі, їх форму та можливість виділення ТЦП-фаз для системи типу Ni-Cr-Co-W-Mo-Al-Ti-C за допомогою розрахункового методу прогнозування CALPHAD у порівнянні з даними, одержаними методом растрової електронної мікроскопії.

Методи дослідження. Наведено результати експериментальних і розрахункових даних, сформованих на основі експериментальних і взятих з відкритих джерел результатів. Хімічний склад встановлювали на растровому електронному мікроскопі РЕМ-106І, що оснащений енергодисперсійним аналізом. Експериментальні значення оброблялися методом найменших квадратів з отриманням кореляційних залежностей типу «параметр-властивість» та встановленням математичних рівнянь регресійних моделей, які оптимально описують ці залежності.

Отримані результати. Встановлено, що при збільшенні концентрації титану більше 4 % та молібдену більше 6 % і 15 % хрому, можливе утворення ТЦП-фаз (Р, σ і μ -фаз) які знижують експлуатаційні властивості сплаву. Виявлено, що при наявності у сплаві понад 25 % хрому, утворюється твердий розчин на основі хрому, який зменшує властивості сплаву (механічні та корозійні). Показано, що отримані залежності відповідають дійсності і мають збіжність з експериментальними даними на рівні 10 %.

Наукова новизна. Отримані залежності впливу легувальних елементів на хімічний склад карбідів дозволять прогнозувати властивості без проведення експериментів. Встановлено, що зміни в ході залежностей тісно корелюють з процесами, що відбуваються в структурі сплавів.

Практична цінність. отримані залежності можуть бути використані як для розробки нових жароміцних сплавів, так і для вдосконалення складів промислових сплавів.

Ключові слова: жароміцні нікелеві сплави, карбіди, розподіл легувальних елементів, жароміцність, ТЦП-фази.

Вступ

Необхідний рівень фізико-механічних та експлуатаційних властивостей сучасних жароміцних нікелевих сплавів забезпечується за рахунок досить складної системи легування [1–3]. Відомі досить дієві шляхи по-

кращення комплексу властивостей вже існуючих сплавів, такі як модифікація та інші технологічні методи покращення структури та якісних показників матеріалу готових виробів [4–6]. Однак можна впливати на властивості зміною хімічного складу структурних

складових без істотної зміни складу сплаву. Так, наприклад, показано, що зміни хімічного складу карбідів веде до зміни їх форми, розмірів та температури розчинення [7–10]. У свою чергу, це призводить до збільшення експлуатаційних властивостей експериментальних композицій.

Мета роботи

Встановлення специфіки впливу легуючих елементів на утворення карбідів у структурі, їх форму та можливість виділення ТЦП-фаз для системи типу Ni-Cr-Co-W-Mo-Al-Ti-C, за допомогою розрахункового методу прогнозування CALPHAD у порівнянні з даними, одержаними методом растрової електронної мікроскопії.

Матеріал і методика досліджень

Моделювання термодинамічних процесів утворення фаз здійснювали для системи Ni-Cr-Co-W-Mo-Al-Ti-C в якій покроково змінювали кожен елемент в межах, наведених у таблиці 1. У системі багатокомпонентного легування, діапазон варіювання елементами був обраний з міркувань максимального та мінімальної кількості елемента, що вводиться в ЖНС. Зміни фазового складу у процесі кристалізації (охолодженні) у структурі сплавів здійснювалося методом термодинамічного моделювання за допомогою CALPHAD методу.

Таблиця 1 – Діапазон варіювання вмісту хімічних елементів у системі Ni-Cr-Co-W-Mo-Al-Ti-C

Вміст елемента, % за масою						
C	Cr	Co	Al	Ti	Mo	W
0,01-0,2	1,0-35,0	0,5-19,0	0,5-6,25	1,0-6,0	0,1-6,0	1,0-16,0

Моделювання процесів дозволяє провести розрахункове прогнозування та порівняльну оцінку впливу легуючих елементів на склад карбідів різних типів, на їх розподіл та фазовий склад у досліджуваних композиціях.

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

Прогнозуючі розрахунки проводилися за вихідним хімічним складом сплаву з визначенням найбільш ймовірного виділення кількості та типу карбідів у структурі, а також їх хімічного складу після моделювання процесу кристалізації. Отримані залежності мають досить високі коефіцієнти детермінації $R^2 \geq 0,9$ і можуть використовуватись для прогнозуючих розрахунків.

Експериментально склад карбідів визначали на растровому електронному мікроскопі РЕМ-1061 з системою енергодисперсійного рентгеноспектрального мікроаналізу. Даним методом вивчали морфологію і хімічний склад карбідів, що виділилися в структурі сплаву. Для перевірки теоретичних залежностей було

обрано промисловий сплав ЖСЗДК, який відноситься до досліджуваної системи.

Результати досліджень та їх обговорення

В системі Ni-Cr-W-Mo-Al-Ti-C залежно від вмісту легуючих елементів можливе утворення безлічі фаз, проте основними фазами для цієї системи залишаються такі: γ - твердий розчин; карбіди (типу TiC, $M_{23}C_6$); евтектика $\gamma+\gamma'$; інтерметалід типу γ' на основі (Ni₃Al). Встановлено, що первинні карбіди мають високу температуру розпаду (1350...1450 °C), що дає змогу зміцнювати сплави за підвищених температур експлуатації. Встановлено, що температура розчинення (виділення) карбідів MC від вмісту вуглецю практично не змінюється (1300±50 °C), так само і для карбідів типу $M_{23}C_6$ (1000±50 °C). Однак кількість карбідів у сплавах системи зростає (рис. 1).

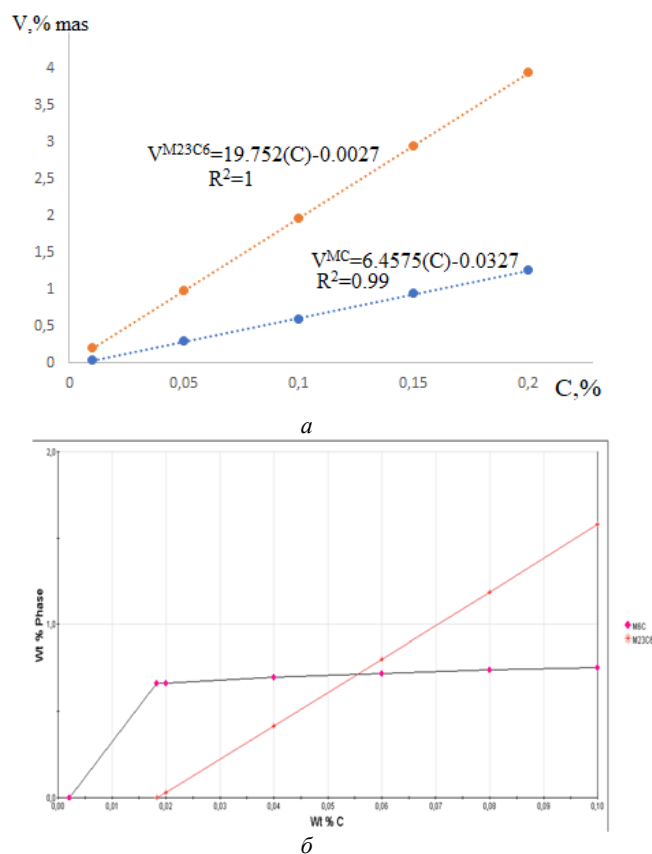


Рисунок 1.– Залежність кількості карбідів від вмісту вуглецю у складі сплаву

При введенні Ti в сплав, у вищезазначених межах, призводить до зміни складу карбідів MC (рис. 2) (збільшення вмісту титану та зниження кількості вольфраму та молібдену). Збільшення вмісту титану в сплав більше 4 % призводить до виділення P- фази, яка є фазою ТЦП і істотно знижує експлуатаційні властивості сплавів.

Молібден практично не впливає на зміну хімічного складу карбідів MC та $M_{23}C_6$. Введення більше 4 % Mo в сплав призводить до утворення карбиду M_6C , основою

якого є молібден, проте вже при 6 % Мо в сплаві з'являється ТЩП фаза (P- фаза, яка зароджується на цьому карбіді), що знижує експлуатаційні властивості.

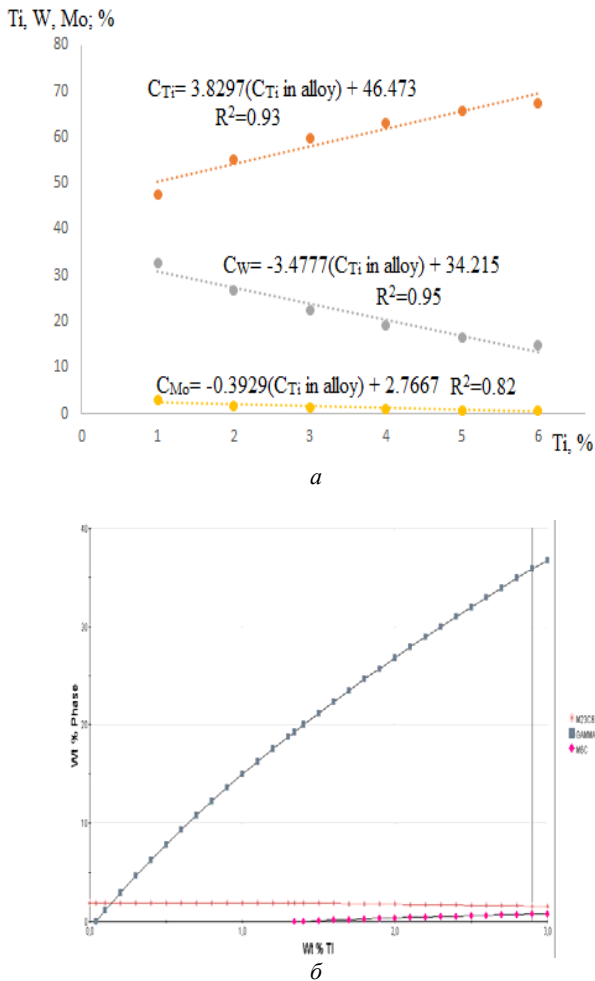


Рисунок 2. Залежність кількості титану, вольфраму і молібдену в MC карбідах від вмісту титану в сплаві

Вольфрам не впливає на температуру розчинення (виділення) карбідів MC і $M_{23}C_6$, вона знаходиться на рівні $1340 \pm 10^\circ C$ і $1050 \pm 10^\circ C$ відповідно. Збільшення концентрації вольфраму у сплаві призводить до зміни вмісту легуючих елементів у карбідах MC (рис. 3). При цьому концентрація титану в карбіді зменшується, а збільшується вольфраму. Проте вже за 5 %W у сплаві утворюється карбід M_6C (35 %W, 27 %Mo та інші елементи), який може бути центром освіти ТЩП-фаз. Вміст молібдену та хрому в карбіді MC знижується до мінімальних значень. Вольфрам мало впливає на хімічний склад карбідів $M_{23}C_6$.

Хром є елементом, що впливає на утворення карбідів $M_{23}C_6$, на його основі, він практично не впливає на температуру розчинення (виділення) карбідів ($1000 \pm 50^\circ C$). Встановлено, що з зміною концентрації хрому у цій системі спостерігаються такі залежності (рис. 4).

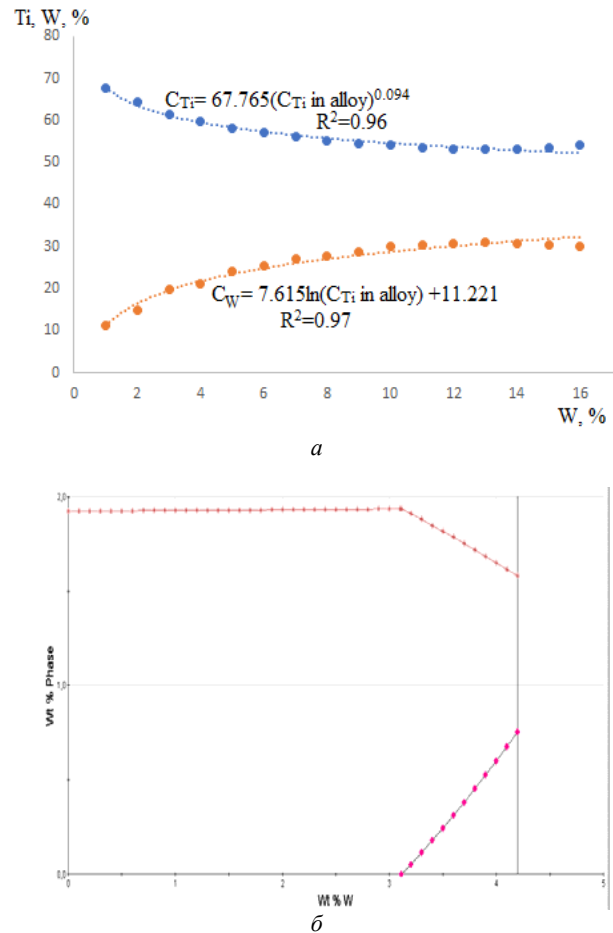


Рисунок 3. Залежність кількості титану і вольфраму в MC карбідах від вмісту вольфраму в сплаві

До 5 % концентрації хрому в сплаві спостерігається присутність карбідів типу MC і M_6C , проте при перевищенні концентрації 5 %Cr утворюється карбід $M_{23}C_6$. Введення хрому більше 10 % призводить до зникнення карбідів M_6C та утворення при 15 % Cr трьох ТЩП-фаз (P, σ та μ - фаз), що суттєво знизить експлуатаційні властивості сплаву. Припинення розчинення хрому в системі спостерігається при концентрації 25 % Cr, що призводить до утворення γ - твердого розчину на основі хрому та ще більшого зниження властивостей сплаву.

Результати розрахунку фазового та хімічного складу, згідно з отриманими залежностями, надалі порівнювали з експериментальними даними, отриманими за допомогою електронної мікроскопії в режимі мікрозондування на растровому електронному мікроскопі, REM-106I. Морфологія карбідів у структурі сплаву ЖСЗДК (що відноситься до досліджуваної системи) представлена на рис. 5. За межами зерен у вигляді окремих блоків і пластин розташовуються карбіди типу $M_{23}C_6$, карбіди типу MC в даному сплаві присутні в блоковому вигляді і розташовуються всередині зерен.

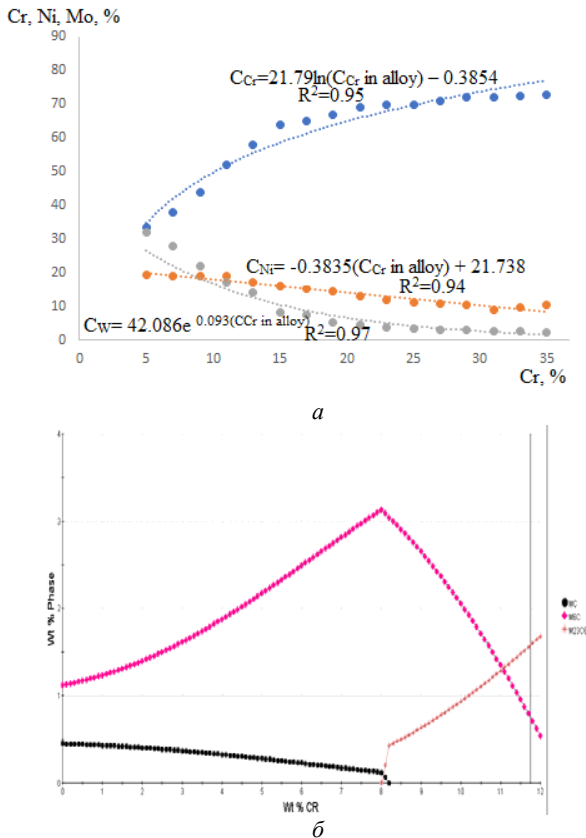


Рисунок 4. Залежності кількості хрому, нікелю та вольфраму в $M_{23}C_6$ карбідах від вмісту хрому в сплаві

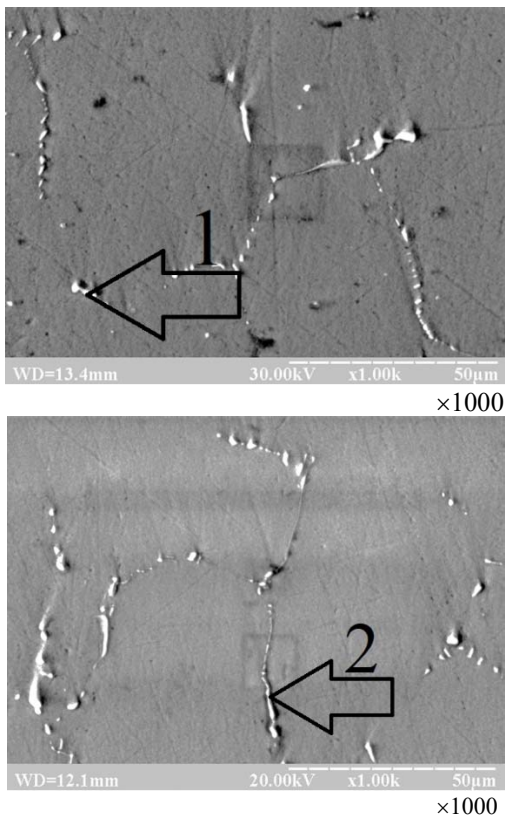


Рисунок 5. Морфологія карбідів у структурі сплаву ЖСЗДК та точки проведення хімічного аналізу

Хімічний склад карбідів визначали експериментально методом рентгеноспектрального мікроаналізу, за допомогою якого фіксували інтенсивність рентгенівського випромінювання залежно від енергії кЕв. Експериментально встановлено, що до складу карбідів входять титан, вольфрам, молібден, нікель та хром у наступних співвідношеннях порівняно з розрахунковими значеннями (табл. 2).

Таблиця 2 – Хімічний склад карбідів розраховані за отриманими залежностями та отримані експериментально методом рентгеноспектрального мікроаналізу при 20 °С

Метод отримання	Вміст елементу, % мас.						
	Ti	W	Mo	Cr	Ni	Co	C
Розрахунковий склад MC	57,85	24,53	1,48	0,73	–	–	16,18
Розрахунковий склад $M_{23}C_6$	–	1,2	17,18	58,36	14,43	5,2	6,1
Експериментальний склад MC (рис. 5, точка 1)	57,4	24,6	1,76	0,8	–	–	16,6
Експериментальний склад $M_{23}C_6$ (рис. 5, точка 2)	–	0,9	18,6	57,9	14,9	5,1	6,05

У таблиці 2 показано, що розрахункові та експериментальні дані добре узгоджуються між собою практично за всіма елементами. Спостерігається підвищений вміст вольфраму та молібдену в карбіді MC та хрому та нікелю в карбіді $M_{23}C_6$. Такі значення можуть бути викликані підвищеним вмістом цих елементів у сплаві, процесами ліквідації чи похибками приладу. Таким чином, розрахункові дані щодо визначення типу та хімічного складу карбідів, показали хорошу збіжність та узгодженість з експериментальними даними, отриманими методом електронної мікроскопії.

Висновки

- На основі комплексного підходу для системи Ni-Cr-W-Mo-Al-Ti-C отримані нові регресійні моделі, що дозволяють адекватно прогнозувати хімічний склад карбідів за хімічним складом сплаву. Показано, що отримані залежності змінюються від вмісту елемента і тісно корелюють з термодинамічних процесів, що відбуваються в системі, що супроводжують зміну стехіометрії карбідів або виділення нових фаз.
- Встановлено, що при збільшенні концентрації титану більше 4 %, молібдену більше 6 % і 15 % хрому, можливе утворення ТЩП-фаз (P , σ і μ - фаз) які знижують експлуатаційні властивості сплаву. Так само, при введенні понад 25 % хрому, у сплаві утворюється твердий розчин на основі хрому, який зменшує властивості сплаву (механічні та корозійні).
- Проведено порівняльну оцінку розрахункових результатів, отриманих за регресійними моделями та експериментальними даними, отриманими методом рентгенівської спектроскопії. Аналіз результатів дав хорошу збіжність і може бути запропонований для прогнозування структурних складових у промислових сплавах і розробки нових матеріалів.

Список літератури

1. Kvasnytska, Y. H. High-Temperature Salt Corrosion of a Heat-Resistant Nickel Alloy / Y. H. Kvasnytska, L. M. Ivaskevych, O. I. Balytskyi // Material Sciences. – 2020. – N 56. – P. 432–440. <https://doi.org/10.1007/s11003-020-00447-5>
2. Min, P. G. Development of Corrosion and Heat-Resistant Nickel Alloys and their Production Technology with the Aim of Import Substitution / P. G. Min, V. V. Sidorov, V. E. Vadeev // Power Technol Eng. – 2020. – N 54. – P. 225–231. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10749-020-01195-x>
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 O. A. Modelling the composition of carbides in nickel-based superalloys of directional crystallization / O. A. Glotka // Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. – 2020. – N 102/1. – P. 5–15. DOI: <https://doi.org/10.5604/01.3001.0014.6324>
6. Glotka, A.A. Distribution of Alloying Elements in the Structure of Heat-Resistant Nickel Alloys in Secondary Carbides / A.A. Glotka, S.V. Gaiduk // J Appl Spectrosc. – 2020. – N 87. – P. 812–819. <https://doi.org/10.1007/s10812-020-01075-2>
7. Zhao, GD., Yang, GL., Liu, F. et al. Transformation Mechanism of ($\gamma + \gamma'$) and the Effect of Cooling Rate on the Final Solidification of U720Li Alloy. Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.) 30, 887–894 (2017). <https://doi.org/10.1007/s40195-017-0566-7>
8. A Fast-Acting Method for Simulating Precipitation During Heat Treatment of Superalloy 718 / Semiatin, S. L., Tiley, J. S., Zhang, F. et al. // Metall Mater Trans A 52, 483–499 (2021). <https://doi.org/10.1007/s11661-020-06092-6>
9. The Effects of Chemistry Variations in New Nickel-Based Superalloys for Industrial Gas Turbine Applications / Sulzer, S., Hasselqvist, M., Murakami, H. et al. // Metall Mater Trans A 51, 4902–4921 (2020). <https://doi.org/10.1007/s11661-020-05845-7>
10. Role of script MC carbides on the tensile behavior of laser-welded fusion zone in DZ125L/IN718 joints at 650 °/ Liang, T., Wang, L., Liu, Y. et al. // C. J Mater Sci 55, 13389–13397 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04931-w>

Одержано 12.08.2024

IMPROVEMENT OF THE ALLOY STRUCTURE OF THE Ni-Cr-Co-W-Mo-AL-Ti-C SYSTEM

- Obnosov K. Postgraduate student of the Department of Physical Materials Science of the National University Zaporizhzhia Polytechnic, Zaporizhzhia, Ukraine, *e-mail*: obnosovkv@ukr.net, ORCID: 0009-0002-3955-9752
- Greshta V. Candidate of Technical Sciences, Professor, Rector of the National University Zaporizhzhia Polytechnic, Zaporizhzhia, Ukraine, *e-mail*: rector@zp.edu.ua, ORCID: 0000-0002-4589-6811
- Hlotka O. Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Physical Material Science, of the National University Zaporizhzhia Polytechnic, Zaporizhzhia, Ukraine, *e-mail*: glotka-alexander@ukr.net, ORCID: 0000-0002-3117-2687
- Kononov V. Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Engineering Technologies of the National University Zaporizhzhia Polytechnic, Zaporizhzhia, Ukraine, *e-mail*: kononov1705@gmail.com, ORCID: 0000-0002-0479-1386
- Fasol E. Senior teacher of the Department of Physical Materials Science of the National University Zaporizhzhia Polytechnic, Zaporizhzhia, Ukraine, *e-mail*: selvluna@gmail.com, ORCID: 0000-0003-4846-9046

Purpose. Establishing the specifics of the influence of alloying elements on the formation of carbides in the structure, their shape and the possibility of separating TLC phases for the system of the Ni-Cr-Co-W-Mo-Al-Ti-C type using the CALPHAD calculation method of prediction in comparison with data obtained by the method of raster electron microscopy.

Research methods. The results of experimental and calculated data, formed on the basis of experimental and results taken from open sources, are presented. The chemical composition was determined on a REM-106I scanning electron microscope equipped with an energy dispersive analysis. Experimental values were processed by the method of least

squares with obtaining correlation dependencies of the “parameter-property” type and establishing mathematical equations of regression models that optimally describe these dependencies.

Results. It was established that when the concentration of titanium is more than 4 % and molybdenum is more than 6 % and 15 % chromium, the formation of TSC phases (P , σ and μ -phases) is possible, which reduce the operational properties of the alloy. It was found that when the alloy contains more than 25 % chromium, a solid chromium-based solution is formed, which reduces the properties of the alloy (mechanical and corrosion). It is shown that the obtained dependences correspond to reality and coincide with experimental data at the level of 10 %.

Scientific novelty. Obtained dependences of the influence of alloying elements on the chemical composition of carbides will allow predicting properties without conducting experiments. It was established that changes in the course of dependences are closely correlated with the processes occurring in the structure of alloys.

Practical value. The obtained dependencies can be used both for the development of new heat-resistant alloys and for the improvement of the compositions of industrial alloys.

Key words: nickel-based superalloys, heat-resistant nickel alloys, carbides, distribution of alloying elements, heat resistance, TCP-phases.

References

1. Kvasnytska, Y. H., Ivaskevych, L. M., Balytskyi, O. I. (2020). High-Temperature Salt Corrosion of a Heat-Resistant Nickel Alloy: *Mater Sci*, 56, 432–440. doi: 10.1007/s11003-020-00447-5
2. Min, P. G., Sidorov, V. V., Vadeev, V. E. (2020). Development of Corrosion and Heat-Resistant Nickel Alloys and their Production Technology with the Aim of Import Substitution: *Power Technol Eng*, 54, 225–231. doi: 10.1007/s10749-020-01195-x
3. Hiroto Kitaguchi (2012). Microstructure-Property Relationship in Advanced Ni-Based Superalloys/ Hiroto Kitaguchi. Open access peer-reviewed chapter, 210. <https://doi.org/10.5772/52011>
4. Xie, J., Ma, Y., Xing, W. (2019). Microstructure and mechanical properties of a new cast nickel-based superalloy K4750 joint produced by gas tungsten arc welding process. *J Mater Sci*, 54, 3558–3571. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-3081-y>
5. Glotka O. A. (2020). Modelling the composition of carbides in nickel-based superalloys of directional crystallization: *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 102/1, 5–15. doi:10.5604/01.3001.0014.6324
6. Glotka, A.A., Gaiduk, S.V. (2020). Distribution of Alloying Elements in the Structure of Heat-Resistant Nickel Alloys in Secondary Carbides: *J Appl Spectrosc*, 87, 812–819. doi: 10.1007/s10812-020-01075-2
7. Zhao, GD., Yang, GL., Liu, F. et al. (2017). Transformation Mechanism of ($\gamma + \gamma'$) and the Effect of Cooling Rate on the Final Solidification of U720Li Alloy. *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)* 30, 887–894 <https://doi.org/10.1007/s40195-017-0566-7>
8. Semiatin, S. L., Tiley, J. S., Zhang, F. et al. (2021). A Fast-Acting Method for Simulating Precipitation During Heat Treatment of Superalloy 718. *Metall Mater Trans A* 52, 483–499. <https://doi.org/10.1007/s11661-020-06092-6>
9. Sulzer, S., Hasselqvist, M., Murakami, H. et al. (2020). The Effects of Chemistry Variations in New Nickel-Based Superalloys for Industrial Gas Turbine Applications. *Metall Mater Trans A* 51, 4902–4921. <https://doi.org/10.1007/s11661-020-05845-7>
10. Liang, T., Wang, L., Liu, Y. et al. (2020). Role of script MC carbides on the tensile behavior of laser-welded fusion zone in DZ125L/IN718 joints at 650 °C. *J Mater Sci* 55, 13389–13397. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04931-w>