

PACS numbers: 61.50.Ks, 61.66.Dk, 64.60.Ej, 64.75.Op, 68.55.Ln, 68.55.Nq

Распределение элементов в карбидах многокомпонентных никелевых сплавов

А. А. Глотка, С. В. Гайдук

*Національний університет «Запорізька політехніка»,
ул. Жуковського, 64,
69063 Запоріжжє, Україна*

Изучена специфика влияния легирующих элементов на состав карбидов различных типов в многокомпонентной системе типа Ni–13,5Cr–5Co–3,4Al–4,8Ti–7,3W–0,8Mo–0,015B–0,12C. Проведено моделирование процесса кристаллизации, основанное на термодинамических расчётах методом CALPHAD. Результаты расчётов химического состава карбидов приведены в сравнении с экспериментальными данными, полученными методом электронной микроскопии. Выявлено сложный характер влияния легирующих элементов на температуры растворения (выделения) первичных и вторичных карбидов, определяемый термодинамическими процессами в системе. Установлено, что при повышении суммарной концентрации карбидообразующих элементов строение карбидов типа MC усложняется. Так, при увеличении в сложном карбиде MC концентрации титана наблюдается тенденция к образованию его монокарбида, а при введении ниобия выше определённой концентрации система стремится к образованию монокарбида ниобия. Ввиду того, что гафний наиболее сильный карбидообразующий элемент, для выделения карбида на его основе достаточно небольшого его содержания в сплаве. Моделирование термодинамических процессов кристаллизации показало высокую достоверность и хорошую согласованность полученных результатов с экспериментальными данными, что позволяет рекомендовать данный подход для расчётного прогнозирования состава карбидов различного типа в структуре сплава в зависимости от содержания химических элементов.

Corresponding author: Oleksandr Anatoliyovych Glotka
E-mail: Glotka-alexander@ukr.net

*Zaporizhzhia Polytechnic National University
64 Zhukovsky Str., UA-69063 Zaporizhzhya, Ukraine*

Citation: O. A. Glotka and S. V. Haiduk, Distribution of Elements in Carbides of Multicomponent Superalloys, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 42, No. 6: 869–884 (2020) (in Russian), DOI: [10.15407/mfint.42.06.0869](https://doi.org/10.15407/mfint.42.06.0869).

Ключевые слова: литейные жаропрочные никелевые сплавы, система легирования, структура и состав карбидов, метод CALPHAD.

Вивчено специфіку впливу легуючих елементів на склад карбідів різних типів в багатокомпонентній системі типу Ni-13,5Cr-5Co-3,4Al-4,8Ti-7,3W-0,8Mo-0,015B-0,12C. Проведено моделювання процесу кристалізації на основі термодинамічних розрахунків методом CALPHAD. Результати розрахунків хімічного складу карбідів наведено в порівнянні з експериментальними даними, одержаними методом електронної мікроскопії. Виявлено складний характер впливу легуючих елементів на температури розчинення (виділення) первинних і вторинних карбідів, який визначається термодинамічними процесами в системі. Встановлено, що при підвищенні сумарної концентрації карбідоутворюючих елементів будова карбідів типу MC ускладнюється. Так, при збільшенні в складному карбіді MC концентрації Титану спостерігається тенденція до утворення його монокарбиду, а при введенні Ніобію вище певної концентрації система прагне до утворення монокарбиду ніобію. З огляду на те, що Гафній найсильніший карбідоутворюючий елемент, для виділення карбиду на його основі достатньо невеликого його вмісту в стопі. Моделювання термодинамічних процесів кристалізації показало високу вірогідність і добру узгодженість одержаних результатів з експериментальними даними, що дозволяє рекомендувати даний підхід для розрахункового прогнозування складу карбідів різного типу в структурі стопу в залежності від вмісту хімічних елементів.

Ключові слова: ливарні жароміцні нікелеві стопи, система легування, структура та склад карбідів, метод CALPHAD.

The peculiarities of the alloying elements influence on the composition of various carbides in a multicomponent system of the Ni-13.5Cr-5Co-3.4Al-4.8Ti-7.3W-0.8Mo-0.015B-0.12C type are studied. A crystallization process is simulated on the base of the thermodynamic calculations using CALPHAD method. The results of calculations of the chemical composition of carbides are given in comparison with experimental data obtained by electron microscopy. Determined by thermodynamic processes in the system, a complex character of the influence of alloying elements on the dissolution (precipitation) temperatures of primary and secondary carbides is revealed. As found, with an increase in the total concentration of carbide-forming elements, a composition of the MC type carbides becomes complex. Thus, with increasing concentration of titanium in the complex MC carbide, a tendency to form corresponding monocarbide is observed; with the introduction of niobium (above a certain concentration), the niobium monocarbide tends to form. Since hafnium is the most powerful carbide-forming element, its content in the alloy can be rather small to precipitate corresponding carbide. Modelling of the thermodynamic crystallization processes shows a high reliability and a good consistency of the obtained results with experimental data, which allows us to recommend this approach to computational prediction of the composition of carbides of various types in the alloy's structure depending on the chemical elements content.

Key words: casting superalloys, alloying system, carbide structure and composition, CALPHAD method.

(Получено 24 сентября 2019 г.; окончат. вариант — 19 декабря 2019 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

По мере совершенствования системы легирования жаропрочных никелевых сплавов усложняется их микроструктура и изменяется фазовый состав. Кроме основных фаз — γ -твёрдого раствора, высокодисперсной γ' -фазы, выделяющейся из γ -твёрдого раствора, и карбидов типа MC, выделяются избыточные фазы, представляющие собой эвтектику $\gamma + \gamma'$, карбиды других типов ($M_{23}C_6$, M_6C), фазы на основе твёрдого раствора одного из элементов: σ -фаза (хром, кобальт), μ -фаза (вольфрам, молибден) и т.д. [1–3].

В настоящее время по теории легирования многокомпонентных никелевых систем опубликовано достаточно большое количество работ [4–6], однако недостаточно освещаются вопросы, связанные с оценкой влияния отдельных легирующих элементов на температуры выделения или растворения, а также топологию, морфологию и химический состав различных типов карбидов в таких системах. Условия образования этих фаз в процессе кристаллизации, специфика их формирования, морфология и количество, а также зависимость их химического состава от состава сплава исследованы недостаточно [1].

Поэтому данная область исследований актуальна и важна для развития теории легирования как при разработке новых сплавов, так и при совершенствовании составов известных промышленных марок жаропрочных никелевых сплавов с целью улучшения комплекса служебных характеристик эксплуатации.

Целью настоящей работы является изучение специфики влияния легирующих элементов на распределение карбидов различных типов в структуре, их топологию и морфологию, а также их состав для многокомпонентной системы типа Ni-13,5Cr-5Co-3,4Al-4,8Ti-7,3W-0,8Mo-0,015B-0,12C с помощью расчётного метода прогнозирования CALPHAD (пассивный эксперимент) в сравнении с данными, полученными методом электронной микроскопии (активный эксперимент).

2. МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Моделирование термодинамических процессов, протекающих при кристаллизации (охлаждении) или нагревании в структуре сплавов, осуществлялось методом CALPHAD в программной оболочке JMatPro [7, 8].

Моделирование данных процессов позволяет провести расчётное прогнозирование и сравнительную оценку влияния легирующих элементов в карбидах разных типов на их распределение и фазовый состав в исследуемых сплавах. Расчёты проводились по каждому исследованному составу индивидуально при пошаговом введении конкретного легирующего элемента в фиксированный состав многокомпонентной системы.

В системе многокомпонентного легирования (Ni-13,5Cr-5Co-3,4Al-4,8Ti-7,3W-0,8Mo-0,015B-0,12C), что соответствует среднemarочному сплаву ЗМИ-3У [9], диапазон варьирования элементами был выбран из соображений максимального и минимального количества элемента, вводимого в жаропрочные никелевые сплавы (ЖНС). Таким образом, для исследования были выбраны карбидообразующие элементы в следующих диапазонах легирования (% по массе): углерод — 0,02–0,2, титан — 1–6, ниобий — 0,1–4, тантал — 0,5–12, гафний — 0,1–2,5.

Прогнозирующие расчёты проводились по исходному химическому составу сплава с определением наиболее вероятного выделения количества и типа карбидов в структуре, а также их химического состава после моделирования процесса кристаллизации.

Экспериментально состав карбидов определялся на электронном микроскопе РЭМ-106И с системой энергодисперсионного рентгено-спектрального микроанализа. Данным методом изучалась морфология и химический состав выделившихся карбидов в сплаве. Перевод значений качественного в количественный анализ производился автоматически по программе прибора. Относительная погрешность метода составляет $\pm 0,1\%$ по массе. Результаты расчёта типа карбидов и их химического состава сравнивались с данными, полученными экспериментально при помощи электронной микроскопии.

Полученные значения обрабатывались в программе Excel методом наименьших квадратов с получением корреляционных зависимостей типа «параметр–свойство» и получением линий трендов с математическими уравнениями регрессионных моделей, которые оптимально описывают эти зависимости. Полученные зависимости имеют достаточно высокие коэффициенты детерминации $R^2 \geq 0,9$ и могут использоваться как прогнозирующие модели при расчёте указанных характеристик с максимальной относительной погрешностью $\pm 3,1\%$.

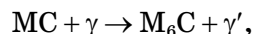
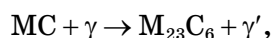
3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В зависимости от системы легирования сплава результаты, полученные моделированием процесса кристаллизации, позволяют рассчитать температуры и количество выделяющихся типов карбидов,

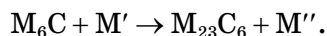
а также их химический состав.

Моделирование процесса кристаллизации сплава осуществлялось от температуры жидкого состояния (1600°C) до комнатной температуры (20°C) с температурным шагом 10°C по всему диапазону, что позволило определить температурную последовательность выделения фаз в процессе кристаллизации.

Изучение выделения фаз в процессе кристаллизации исследованного сплава в температурном диапазоне (1600–20°C) показало, что наиболее вероятным является выделение основных фаз в следующем порядке: карбиды типа MC, γ -твёрдый раствор, эвтектика $\gamma + \gamma'$, интерметаллиды типа γ' на основе (Ni₃Al), карбиды типа M₂₃C₆. Известно [4–6, 10], что карбиды MC образуются в процессе кристаллизации (затвердевания) в виде дискретных частиц в межзёрненном и внутризёрненном пространстве, а также в междендритных областях. При наличии в составе сплавов углерода образуются карбиды при температурах ниже ликвидуса. В порядке уменьшения стабильности в жаропрочных никелевых сплавах карбиды располагаются в ряд HfC, TaC, NbC, TiC. Согласно [11] уменьшение стабильности карбидов связывается с минимальной свободной энергией образования. Карбиды этого типа очень стабильны при низких температурах, но при более высоких температурах имеют тенденцию к превращению (деградации) во вторичные карбиды разных типов. Карбиды M₂₃C₆ образуются в сплавах с умеренным или высоким содержанием хрома во время низкотемпературной обработки и в процессе эксплуатации при 760–980°C вследствие распада карбидов MC и из «остаточного» углерода, растворённого в матрице. Обычно они располагаются по границам зёрен, иногда вдоль линий двойников, на дефектах упаковки и концах двойников и могут являться центрами зарождения пластин σ -фазы. В состав карбидов этого типа входят также молибден и вольфрам. Вследствие неблагоприятного расположения по границам зёрен карбиды M₂₃C₆ могут оказывать отрицательное влияние на предел длительной прочности. Карбиды типа M₆C образуются при температурах 815–980°C в сплавах с более высоким содержанием тугоплавких элементов — вольфрама и молибдена. Преимущественно они выделяются по границам зёрен. По сравнению с карбидами типа M₂₃C₆ карбиды M₆C более стабильны при высоких температурах. Образование карбидов M₆C и M₂₃C₆ происходит по известным реакциям:



или



На рисунке 1, а, б показано, что в структуре объёмная доля как первичных карбидов MC ($V_{MC} = 6,6909C_C - 0,02$), так и вторичных

карбидов $M_{23}C_6$ ($V_{M_{23}C_6} = 19,664C_C - 0,008$) зависит от содержания углерода в составе сплава и оптимально описывается линейными функциями. Показано, что с увеличением содержания углерода в сплаве возрастает объёмное количество карбидов обоих типов. В тоже время, на рис. 1, в показано, что влияние углерода на температуру t_L^{MC} растворения (или выделения) карбидов типа MC имеет достаточно сложный характер

$$t_L^{MC}, ^\circ C = 50311(C_C)^3 - 12114(C_C)^2 + 1083,1C_C + 1303$$

и оптимально описывается кубическим полиномом. Влияние углерода на температуру растворения (или выделения) вторичного карбида $M_{23}C_6$ не оказывает существенного влияния на основные структурные характеристики.

Известно [4–6], что титан содержится в составе большинства ЖНС. Титан присутствует не только в составе упрочняющей γ' -фазы, но и является сильным карбидообразующим элементом, на основе которого формируются карбиды типа MC. В исследуемой системе легирования первичный карбид на основе титана содержит и такие элементы как вольфрам, молибден и хром. Как показали исследования, содержание вольфрама находится в пределах 25–40%,

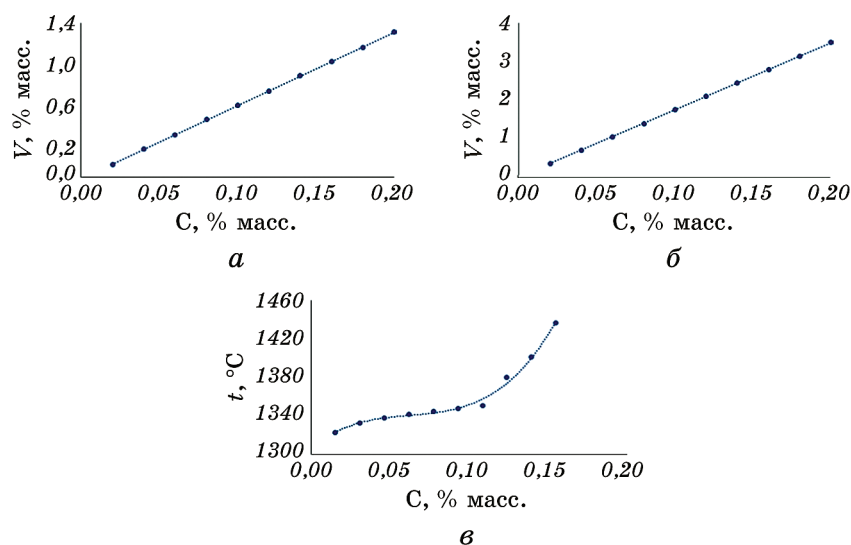


Рис. 1. Изменение количества карбидов типа MC (а), $M_{23}C_6$ (б) и температуры растворения карбида MC (в) от содержания углерода в сплаве.

Fig. 1. Change in the amount of carbides of types MC (a), $M_{23}C_6$ (b) and the temperature of dissolution of carbide MC (v) as a function of carbon content in the alloy.

в то время как молибдена и хрома в пределах 0,15–0,35% и 0,45–1,45% по массе соответственно. При этом установлено, что титан оказывает сложное влияние не только на температуру растворения (или выделения) первичного карбида MC, но и на аналогичную температуру образования вторичного карбида $M_{23}C_6$ (рис. 2).

Установлено, что зависимости имеют сложный характер и оптимально описываются кубическими полиномами: для карбидов типа MC

$$t_L^{MC}, ^\circ C = 3,1375(C_{Ti})^3 - 30,077(C_{Ti})^2 + 85,072C_{Ti} + 1284,9,$$

для карбидов типа $M_{23}C_6$

$$t_L^{M_{23}C_6}, ^\circ C = -2,9138(C_{Ti})^3 + 38,408(C_{Ti})^2 - 154,63C_{Ti} + 1215,6.$$

Установлено, что с увеличением содержания титана в сплаве также увеличивается его концентрация и в карбиде MC до 57,5% по массе (рис. 1, в), что оптимально описывается линейной функцией

$$C_{Ti}, \% \text{ в карбиде} = 2,2482(C_{Ti}, \% \text{ в сплаве}) + 44,529.$$

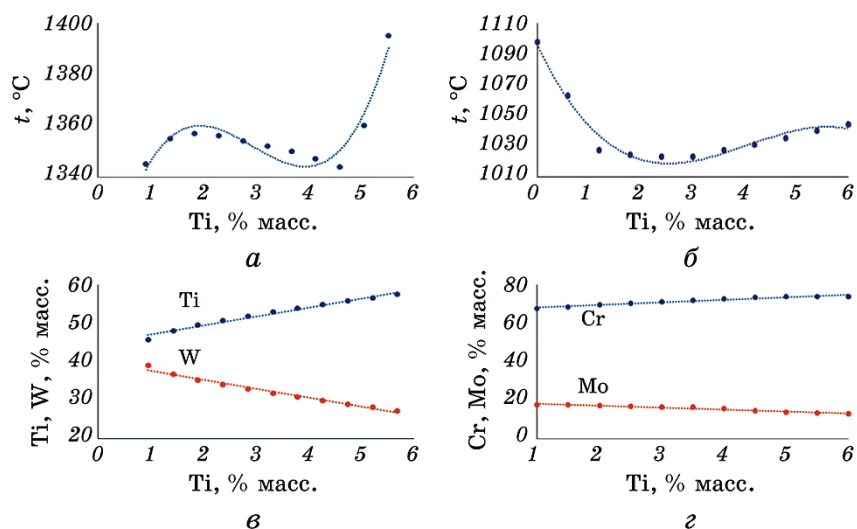


Рис. 2. Зависимость температуры растворения (выделения) карбидов типа MC (а), $M_{23}C_6$ (б) от количества титана и вольфрама в первичном карбиде (в) и хрома и молибдена во вторичном карбиде (г) от содержания титана в сплаве.

Fig. 2. Dependence of the temperature of dissolution (precipitation) of carbides of the types MC (a) and $M_{23}C_6$ (б) on the amount of titanium and tungsten in the primary carbide (в) and chromium and molybdenum in the secondary carbide (г) on the content of titanium in the alloy.

При этом изменение концентрации вольфрама в карбиде до 26% по массе приводит к тому, что система стремится к образованию монокарбида типа TiC, поскольку его свободная энергия образования значительно ниже [11]. Эта зависимость также оптимально описывается линейной функцией

$$C_W, \% \text{ в карбиде} = -2,2511(C_{Ti}, \% \text{ в сплаве}) + 39,856.$$

На распределение элементов в карбиде $M_{23}C_6$ (рис. 1, з) титан влияет косвенно. Так, с увеличением содержания титана в сплаве, количество хрома во вторичном карбиде $M_{23}C_6$ увеличивается до 74% по массе, что оптимально описывается линейной функцией

$$C_{Cr}, \% \text{ в карбиде} = 1,3387(C_{Ti}, \% \text{ в сплаве}) + 66,772,$$

а молибдена уменьшается до 13% по массе

$$C_{Mo}, \% \text{ в карбиде} = -0,9842(C_{Ti}, \% \text{ в сплаве}) + 19,101.$$

Установлено, что ниобий, как сильный карбидообразующий элемент, с титаном формирует первичный карбид MC на смешанной основе [12]. Ниобий неоднозначно влияет на температуры образования карбидов (рис. 3, а, б), повышая их, в первом случае, для первичных карбидов по параболической зависимости одного типа

$$t_L^{MC}, ^\circ C = 4,5858(C_{Nb})^2 - 0,0459C_{Nb} + 1340,2,$$

и снижая температуры образования вторичных карбидов по параболической зависимости другого типа

$$t_L^{M_{23}C_6}, ^\circ C = -3,2319(C_{Nb})^2 + 8,3037C_{Nb} + 1032,7.$$

На рисунке 3 показано, что с увеличением содержания ниобия в сплаве до 1,5% по массе возрастает его концентрация в первичном карбиде и превышает концентрацию вольфрама. А при 2,5% по массе карбид изменяет свою основу — его основой становится карбид ниобия. Так же при 2,5% масс ниобия наблюдаются изменения во вторичных карбидах, до указанной концентрации ниобия, карбиды содержали (% по массе) 73,8Cr, 13,7Mo, 5,6W, 1,76Ni, 0,71Co и практически эти показатели не изменялись. Однако выше 2,5% Nb концентрация элементов в карбидах заметно изменилась (% по массе): 88,7Cr, 2,6Mo, 1,5W, 0,87Ni, 0,8Co и заметно не менялась с ростом содержания ниобия. Изменение концентраций элементов приводит к выделению ТПУ фазы (Р-фазы) и приближению состава вторичного карбида к монокарбиду типа $Cr_{23}C_6$, который имеет бо-

лее низкую термодинамическую стабильность.

Также известно [4–6, 13], что тантал, обладая мощной карбидообразующей способностью, формирует первичные карбиды MC, при этом оказывает положительное влияние как на жаропрочность, так и коррозионную стойкость ЖНС. Так, при незначительном увеличении количества тантала (0,5% по массе) наблюдается его повышение и в составе первичного карбида MC до 7% по массе. Установлено, что тантал повышает температуру растворения (или выделения) первичных карбидов MC (рис. 4, а), что оптимально описывается линейной зависимостью

$$t_L^{MC}, ^\circ\text{C} = 21,146C_{\text{Ta}} + 1321,$$

и снижает температуру растворения (или выделения) вторичных карбидов $M_{23}C_6$ (рис. 4, б), что оптимально описывается параболической зависимостью

$$t_L^{M_{23}C_6}, ^\circ\text{C} = -1,0901(C_{\text{Ta}})^2 + 5,6643C_{\text{Ta}} + 1029,7.$$

Экспериментально установлено, что при 3% по массе тантала в

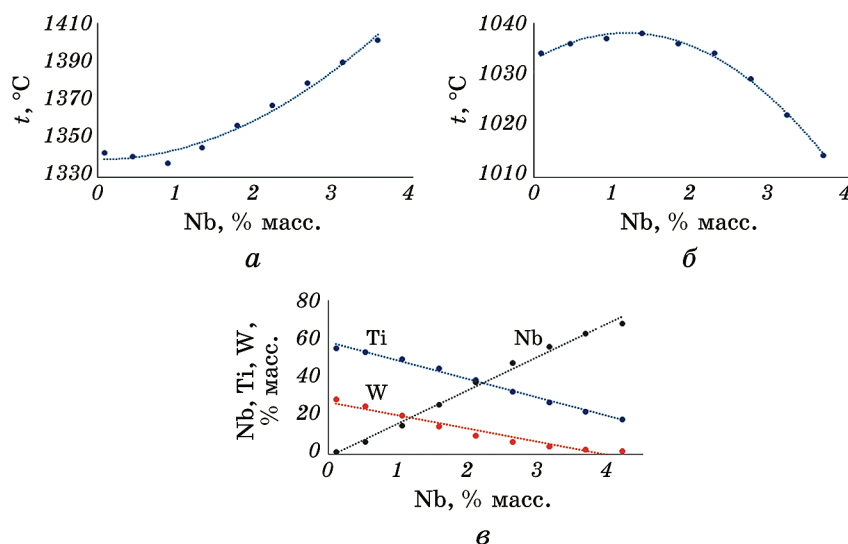


Рис. 3. Зависимость температуры растворения карбидов MC (а), $M_{23}C_6$ (б), количество титана, вольфрама и ниобия в первичном карбиде (в) от содержания ниобия в сплаве.

Fig. 3. The dependence of the temperature of dissolution of carbides MC (а), $M_{23}C_6$ (б), the amount of titanium, tungsten and niobium in the primary carbide (в) on the niobium content in the alloy.

сплаве, карбид MC изменяет свою основу и становится карбидом на основе тантала (рис. 4, в). Такое изменение оптимально описывается логарифмической функцией

$$C_{\text{Ta}}, \% \text{ в карбиде} = 27,742(\ln C_{\text{Ta}}, \% \text{ в сплаве}) + 17,511.$$

Увеличение содержания тантала, более мощного карбидообразующего элемента, приводит к снижению концентрации титана и вольфрама в карбиде, данное изменение оптимально описывается экспоненциальными зависимостями:

$$C_{\text{Ti}}, \% \text{ в карбиде} = 58,36e^{-0,188}(C_{\text{Ta}}, \% \text{ в сплаве}),$$

$$C_{\text{W}}, \% \text{ в карбиде} = 32,52e^{-0,37}(C_{\text{Ta}}, \% \text{ в сплаве}).$$

Увеличение содержания тантала в сплаве до 4% по массе приводит к образованию ТПУ фаз (типа Р-фазы), что может оказывать негативное влияние на механические свойства. При содержании 4% тантала происходит изменение стехиометрии вторичного карбида подобно тому, как это происходит при легировании ниобием — вторичный карбид стремится к образованию монокарбида на основе

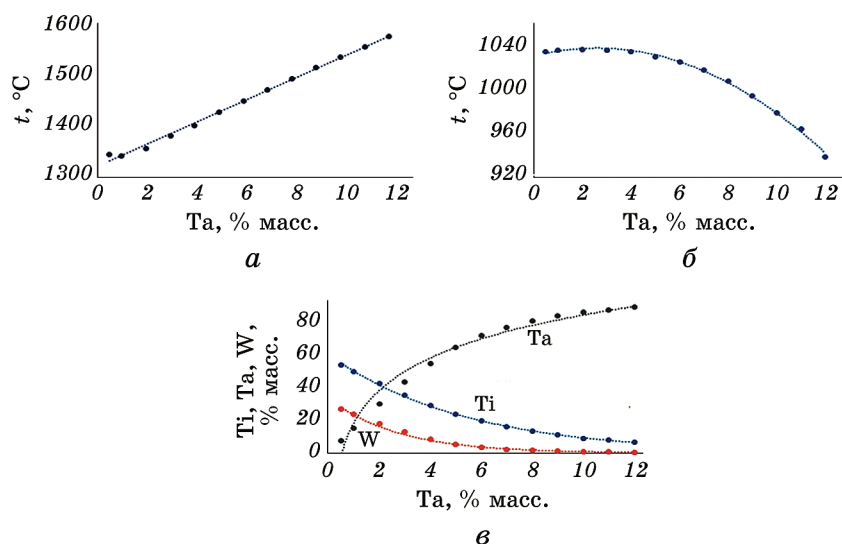


Рис. 4. Зависимость температуры растворения карбидов MC (а), $M_{23}C_6$ (б), количество титана, вольфрама и тантала в первичном карбиде (в) от содержания тантала в сплаве.

Fig. 4. The dependence of the temperature of dissolution of carbides of types MC (a), $M_{23}C_6$ (б), the amount of titanium, tungsten and tantalum in the primary carbide (в) on the tantalum content in the alloy.

хрома $Cr_{23}C_6$. При содержании в сплаве тантала 8% по массе возможно выделение σ -фазы, что также оказывает негативное влияние на структурную однородность и механические характеристики сплава, особенно пластичность.

Известно [14, 15], что гафний относится к элементам с мощной карбидообразующей способностью и в структуре ЖНС образует первичные карбиды. Установлено, что гафний оказывает существенное влияние на температуры растворения (или выделения) первичных и вторичных карбидов (рис. 5). Для карбидов типа MC влияние гафния оптимально описывается кубическим полиномом

$$t_L^{MC}, ^\circ C = 2,9292(C_{Hf})^3 - 6,7616(C_{Hf})^2 - 2,318C_{Hf} + 1345,$$

а для карбидов типа $M_{23}C_6$ оптимально описывается квадратичным полиномом

$$t_L^{M_{23}C_6}, ^\circ C = -66,203(C_{Hf})^2 + 116,23C_{Hf} + 1007,4.$$

При содержании гафния более 0,1% по массе заметно меняется морфология карбида [16]. Карбид на основе титана превращается в карбид на основе гафния, в котором содержание гафния достигает 92–94% по массе и его концентрация не изменяется до исследованного граничного значения. Соответственно титан и вольфрам снижают своё присутствие с 53 до 0,1% и с 28 до 0,17% по массе соответственно. Смена типа карбида подчиняется теории конфигурационной локации валентных электронов (КЛВЭ), согласно которой, карбиды металлов IV группы могут растворять карбиды металлов V и VI групп [17]. При содержании гафния 1–1,5% по массе в структуре сплава образуется интерметаллид Ni_7Hf , а также проходят подобные изменения стехиометрии вторичного карбида, которые описаны выше при рассмотрении влияния тантала и ниобия.

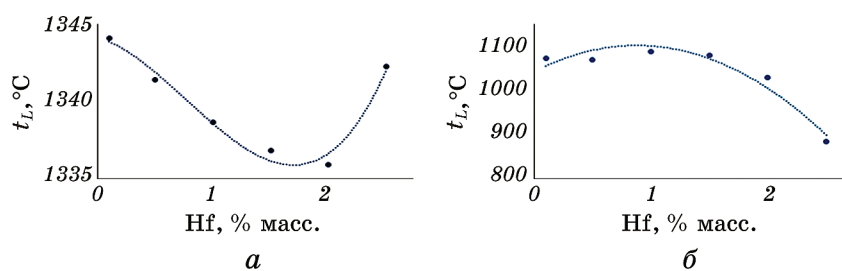


Рис. 5. Зависимость температуры растворения карбидов типа MC (а), $M_{23}C_6$ (б) от содержания гафния в сплаве.

Fig. 5. Dependence of the temperature of dissolution of carbides of types MC (а), $M_{23}C_6$ (б) on the hafnium content in the alloy.

Результаты расчёта фазового состава, полученные методом CALPHAD, сравнивали с результатами, полученными при помощи электронной микроскопии в режимах микрозондирования на растровом электронном микроскопе РЭМ-106И. Типичная морфология первичных карбидов, которая наиболее часто встречается в ЖНС, имеет два типа: блочную (рис. 6, *а*) и шрифтовую (рис. 6, *б*) формы. Наиболее предпочтительным является блочный тип выделений, поскольку они имеют низкий уровень концентрации напряжений.

Состав карбидов МС, определенный экспериментально методом РСМА с помощью электронного микрозонда, хорошо согласуется с результатами термодинамических расчётов, проведенных методом CALPHAD в программе JMatPro [7, 8]. Так, экспериментально установлено, что в состав карбидов входят титан, вольфрам, молибден, хром и кобальт (табл. 1). Экспериментальные и расчётные данные хорошо согласуются между собой практически по всем элементам, за исключением молибдена и вольфрама, показатели которых при экспериментальном определении оказались несколько выше, чем при расчётном исследовании. Так, увеличение молибдена в экспериментальной части исследования объясняется возможностью замены некоторой части вольфрама молибденом, что часто происходит в сплавах данного типа [15]. Кобальт должен отсутствовать в карбиде данного типа, однако известны случаи, когда Со может находиться в небольших количествах в первичных карбидах [16].

Исходя из полученных экспериментальных значений, были рассчитаны стехиометрические формулы первичных карбидов, что дало возможность установить реальный тип карбидов в ЖНС.

Так, для сплава ЗМИ-ЗУ стехиометрия первичного карбида с пе-

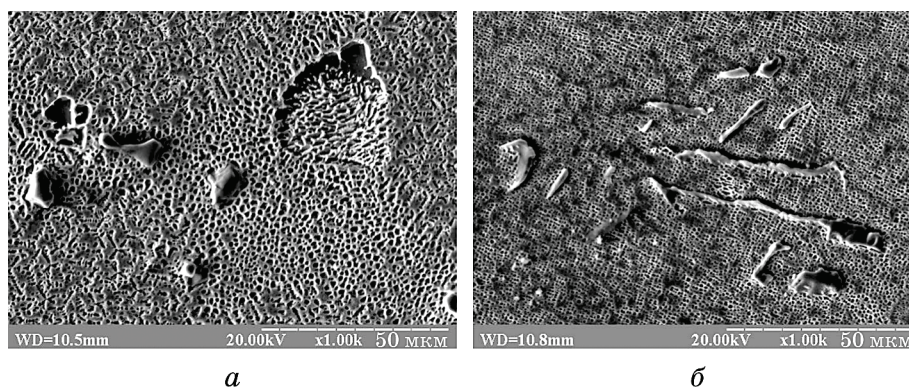


Рис. 6. Типичная морфология первичных карбидов в структуре ЖНС: *а* — сплав ЗМИ-ЗУ, *б* — сплав ЖС6К ($\times 1000$).

Fig. 6. Typical morphology of primary carbides in the structure of superalloys: *a*—alloy ZMI-ZU, *b*—alloy ZhS6K ($\times 1000$).

ТАБЛИЦА 1. Химический состав первичных карбидов, полученный с использованием расчётных зависимостей и экспериментально методом РСМА.

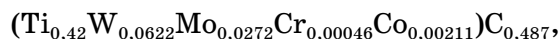
TABLE 1. The chemical composition of primary carbides obtained using the calculated dependences and by the experimental SEM method.

Метод получения результатов	Химический состав фаз при 20°C, % масс. (ат.%)						
	Ti	W	Mo	Cr	Ni	Co	C
ЗМИ-3У							
Расчётный	55,7 (45,82)	28,68 (6,14)	0,15 (0,06)	0,58 (0,43)	–	–	14,4 (47,4)
Экспериментальный	53,59 (44,4)	28,21 (6,08)	1,59 (0,65)	0,26 (0,19)	–	0,29 (0,19)	14,3 (47,2)
ЖС6К							
Расчётный	51,94 (42,62)	28,4 (6,06)	1,4 (0,57)	1,07 (0,8)	–	–	14,77 (48,3)
Экспериментальный	50,05 (42,01)	28,5 (6,22)	6,5 (2,72)	0,06 (0,04)	–	0,31 (0,21)	14,58 (48,77)

реводом массовых % в атомные % имеет следующую формулу:



Из полученной формулы карбида следует, что суммарное соотношение металлов и углерода не в полной мере соответствует жёсткому правилу отношения 1:1. Наблюдается некоторое повышение суммарной концентрации металлов в соединении. Такая же особенность наблюдается и в сплаве ЖС6К, где первичный карбид имеет следующую формулу:



что так же не в полной мере соответствует правилу соотношения 1:1 в карбидах данного типа.

Таким образом, расчётные результаты, полученные методом CALPHAD, по определению типа, количества и химического состава карбидов показали хорошую сходимость и согласованность с экспериментальными данными, полученными методом электронной микроскопии, и с диаграммами состояния.

4. ВЫВОДЫ

1. Для многокомпонентных ЖНС на основе комплексного расчёт-

ного и экспериментального подходов получены новые регрессионные модели для адекватного прогнозирования средней концентрации элементов в карбидах различных типов в зависимости от содержания этих элементов в сплаве.

2. Установлены зависимости влияния легирующих элементов на температуры растворения (выделения) первичных и вторичных карбидов в сплаве системы Ni-13,5Cr-5Co-3,4Al-4,8Ti-7,3W-0,8Mo-0,015B-0,12C. Изменения в ходе кривых зависимости температуры от содержания элемента тесно коррелируют с термодинамическими процессами, происходящими в системе, т.е. экстремумы на графиках соответствуют по времени изменениям стехиометрии первичных и вторичных карбидов или выделению новых фаз.

3. Показано, что при повышении суммарной концентрации карбидообразующих элементов карбиды типа MC имеют сложный состав. При увеличении концентрации титана в сложном карбиде MC, система стремится к образованию монокарбида на основе Ti. А при введении 2,5% по массе ниобия стремится к образованию монокарбида ниобия NbC. Поскольку гафний наиболее сильный карбидообразующий элемент, то для выделения карбида на его основе достаточно содержание его в сплаве 0,1% по массе. При содержании в сплаве 3% по массе тантала, карбид изменяет свою стехиометрию и становится монокарбидом на основе этого элемента.

4. Проведена сравнительная оценка расчётных результатов, полученных методом CALPHAD, и экспериментальных данных, полученных методом РСМА. Полученные результаты по определению типа, количества и химического состава карбидов хорошо согласуются между собой.

5. Моделирование термодинамических процессов при кристаллизации показало высокую достоверность и хорошую согласованность результатов с экспериментальными данными, что позволяет рекомендовать данный подход для решения задач по расчётному прогнозированию состава карбидов различного типа в структуре в зависимости от содержания химических элементов в сплаве.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Н. Каблов, *Литейные жаропрочные сплавы. Эффект С. Т. Кишкина* (Москва: Наука: 2006).
2. А. В. Логунов, Н. В. Петрушин, И. М. Хацинская, *Металловедение и термическая обработка металлов*, № 6: 67 (1977).
3. Н. Ф. Лашко, Н. Ф. Заславская, М. Н. Козлова, Г. И. Морозова, К. П. Сорокина, Е. Ф. Яковлева, *Физико-химический фазовый анализ сталей и сплавов* (Москва: Металлургия: 1978).
4. Ч. Т. Симс, Н. С. Столофф, У. К. Хагель, *Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок* (Ред. Р. Е. Шалин)

- (Москва: Металлургия: 1995).
5. Е. Н. Каблов, *Литые лопатки газотурбинных двигателей: сплавы, технологии, покрытия* (Москва: МИСиС: 2001).
 6. С. Т. Кишкин, Г. Б. Строганов, А. В. Логунов, *Литейные жаропрочные сплавы на никелевой основе. Разработка и исследования* (Москва: Машиностроение: 1987).
 7. N. Saunders, M. Fahrman, and C. J. Small, *Super-Alloys* (Eds. K. A. Green, T. M. Pollock, and R. D. Kissinger) (TMS: Warrendale: 2000), p. 803.
 8. В. В. Попов, И. И. Горбачев, *Физ. мет. металловед.*, **99**, № 3: 69 (2005).
 9. А. Д. Коваль, С. Б. Беликов, А. Г. Андриенко и др., *Паспорт на жаропрочный коррозионностойкий никелевый сплав ЗМИ-ЗУ (ХН64ВМКЮТ)* (Запорожье: 1995).
 10. G. Lvov, V. I. Levit, and M. J. Kaufman, *Metall. Mat. Trans. A*, **35**: 1669 (2004).
 11. E. D. Lemkey and E. R. Tompson, *Metall. Trans.*, **2**, No. 6: 1537 (1971).
 12. С. Ю. Кондратьев, Е. В. Святыщева, Г. П. Анастасиади, *Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки*, № 4: 191 (2016).
 13. Н. Н. Бурова, С. Б. Масленков, *Металловедение и термическая обработка металлов*, № 5: 19 (1979).
 14. А. А. Lavrentyev, V. V. Gabrelian, V. B. Vorzhev, I. Ya. Nikiforov, O. Yu. Khyzhun, and J. J. Rehr, *J. Alloys Compd.*, **462**, Iss. 1–2: 4 (2008).
 15. С. Т. Кишкин, Г. Б. Строганов, А. В. Логунов, *Металлы*, № 5: 89 (1983).
 16. Е. Н. Еремен, Ю. О. Филиппов, А. Е. Еремен, *Омский научный вестник*, № 3: 52 (2012).
 17. А. А. Шматов, С. В. Побережный, *Вестник БНТУ*, № 4: 43 (2008).

REFERENCES

1. E. N. Kablov, *Liteynye Zharoprochnye Splavy. Effekt S. T. Kishkina* (Moscow: Nauka: 2006) (in Russian).
2. A. V. Logunov, N. V. Petrushin, and I. M. Khatsinskaya, *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov*, No. 6: 67 (1977) (in Russian).
3. N. F. Lashko, N. F. Zaslavskaya, M. N. Kozlova, G. I. Morozova, K. P. Sorokina, and E. F. Yakovleva, *Fiziko-Khimicheskii Fazovyy Analiz Staley i Spлавov* (Moscow: Metallurgiya: 1978) (in Russian).
4. Ch. T. Sims, N. S. Stoloff, and U. K. Khagel, *Zharoprochnye Materialy dlya Aerokosmicheskikh i Promyshlennykh Energoustanovok* (Ed. R. E. Shalin) (Moscow: Metallurgiya: 1995) (in Russian).
5. E. N. Kablov, *Litye Lopatki Gazoturbinnnykh Dvigatelay: Splavy, Tekhnologii, Pokrytiya* (Moscow: MISiS: 2001) (in Russian).
6. S. T. Kishkin, G. B. Stroganov, and A. V. Logunov, *Liteynye Zharoprochnye Splavy na Nikelevoy Osnove. Razrabotka i Issledovaniya* (Moscow: Mashinostroenie: 1987) (in Russian).
7. N. Saunders, M. Fahrman, and C. J. Small, in *Super-Alloys* (Eds. K. A. Green, T. M. Pollock, and R. D. Kissinger) (TMS: Warrendale: 2000), p. 803.
8. V. V. Popov and I. I. Gorbachev, *Fiz. Met. Metalloved.*, **99**, No. 3: 69 (2005) (in Russian).

9. A. D. Koval, S. B. Belikov, A. G. Andrienko *et al.*, *Pasport na Zharoprochnyy Korroziionnostoykiy Nikelevyy Splav ZMI-ZU (KhN64VMKYuT)* (Zaporozhe: 1995) (in Russian).
10. G. Lvov, V. I. Levit, and M. J. Kaufman, *Metall. Mat. Trans. A*, **35**: 1669 (2004).
11. E. D. Lemkey and E. R. Tompson, *Metall. Trans.*, **2**, No. 6: 1537 (1971).
12. S. Yu. Kondratev, E. V. Svyatyshcheva, and G. P. Anastasiadi, *Nauchno-Tekhnicheskie Vedomosti SPbPU. Estestvennye i Inzhenernye Nauki*, No. 4: 191 (2016) (in Russian).
13. N. N. Burova and S. B. Maslenkov, *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov*, No. 5: 19 (1979) (in Russian).
14. A. A. Lavrentyev, B. V. Gabrelian, V. B. Vorzhev, I. Ya. Nikiforov, O. Yu. Khyzhun, and J. J. Rehr, *J. Alloys Compd.*, **462**, Iss. 1–2: 4 (2008).
15. S. T. Kishkin, G. B. Stroganov, and A. V. Logunov, *Metally*, No. 5: 89 (1983).
16. E. N. Eremen, Yu. O. Filippov, and A. E. Eremen, *Omskiy Nauchnyy Vestnik*, No. 3: 52 (2012) (in Russian).
17. A. A. Shmatov and S. V. Poberezhnyy, *Vestnik BNTU*, No. 4: 43 (2008) (in Russian).