

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В СТРУКТУРЕ  
ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ ВО ВТОРИЧНЫХ КАРБИДАХ**А. А. Глотка\*, **S. V. Gaiduk**

УДК 669.245.018.044:620.193.53

Национальный университет “Запорожская политехника”,  
69063, Запорожье, Украина; e-mail: glotka-alexander@ukr.net

(Поступила 13 марта 2020)

Рассмотрено использование рентгеновской спектроскопии в исследовании специфики распределения легирующих элементов в структурных составляющих жаропрочных никелевых сплавов, а именно между вторичными карбидами, поскольку роль карбидов в формировании свойств данных сплавов является сложной. Проведены моделирование термодинамических процессов выделения избыточных фаз с использованием метода CALPHAD в программной оболочке JMatPro, а также исследование структуры и распределения химических элементов в карбидах в зависимости от легирования сплава с использованием растрового электронного микроскопа РЭМ-106И. Установлено, что в типичных карбидах  $M_{23}C_6$  и  $M_6C$  для сплава ЖС6К присутствует тенденция к перерождению фазовых реакций в зависимости от уровня легирования заданными элементами. Установлены математические зависимости влияния легирования сплава на температуры выделения (растворения) карбидов и изменения химического состава сплава на содержание элементов в карбидах. При увеличении содержания хрома карбид типа  $M_6C$  постепенно вырождается и при 11 мас.% Cr исчезает. При содержании 3 мас.% молибдена в сплаве в структуре образуется топологически плотно упакованная (ТПУ) фаза, при 8 мас.% Мо карбид  $M_6C$  приближается к монокарбиду на основе молибдена. Рассчитаны зависимости температур выделения (растворения) карбидов от количества вольфрама в сплаве. Выявлено, что увеличение содержания вольфрама в сплаве повышает температуры выделения (растворения) всех карбидов в сплаве. При концентрации 11 мас.% W в сплаве выделяется ТПУ фаза, что негативно влияет на свойства исследуемой системы. Полученные зависимости экспериментально подтверждены с использованием рентгеновской спектроскопии на жаропрочных сплавах на никелевой основе ЖС6К. Рассчитаны стехиометрические формулы карбидов, проведено сравнение теоретических и практических результатов и установлено их согласие.

**Ключевые слова:** жаропрочный никелевый сплав, математическое моделирование, рентгеновская спектроскопия, распределение легирующих элементов, температуры выделения (растворения) карбидов.

The use of X-ray spectroscopy is considered in studying the specific distribution of alloying elements in the structural components of heat-resistant nickel alloys, namely between secondary carbides, since the role of carbides in the formation of the properties of these alloys is complex. The theoretical modeling of thermodynamic processes of separation of excess phases using the CALPHAD method in the JMatPro software shell is carried out. Also, the structure and distribution of chemical elements in carbides depending on the alloy alloying are studied using a scanning electron microscope REM-106I. It is established that in typical  $M_{23}C_6$  and  $M_6C$  carbides for the ZhS6K alloy, there is a tendency to degenerate phase reactions depending on the level of doping by the given elements. The mathematical dependences of the influence of the alloy alloying on the temperature of carbide separation (dissolution) and changes in the chemical composition of the alloy on the content of elements in the carbides are established. When the content of chromium is increased, the  $M_6C$  carbide gradually degenerates and disappears at 11 mas.%. When the molybdenum con-

**DISTRIBUTION OF ALLOYING ELEMENTS IN THE STRUCTURE OF HEAT-RESISTANT  
NICKEL ALLOYS IN SECONDARY CARBIDES**

A. A. Glotka\*, **S. V. Gaiduk** (Zaporizhzhia Polytechnic National University, Zaporizhzhia, 69063, Ukraine; e-mail: glotka-alexander@ukr.net)

*tent in the alloy is 3 mas.%, a topologically tightly packed TSH phase in the structure is formed, while at 8 mas.% Mo, M<sub>6</sub>C carbide approaches the molybdenum-based monocarbide. The dependences of the temperatures of separation (dissolution) of the carbides on the amount of tungsten content in the alloy are calculated. An increase of tungsten in the alloy was found to increase the temperature of releasing (dissolution) of all carbides in the alloy. At a concentration of 11 mas.% in the tungsten alloy, the TSH phase is released, which negatively affects the properties of the system under study. The obtained dependences were experimentally confirmed using X-ray spectroscopy on the heat-resistant nickel-based alloys ZhS6K. The stoichiometric formulas of the carbides were calculated, the theoretical and practical results were compared and their agreement was established.*

**Keywords:** heat-resistant nickel alloy, mathematical modeling, x-ray spectroscopy, distribution of alloying elements, temperatures of separation (dissolution) of carbides.

**Введение.** Жаропрочные никелевые сплавы (ЖНС) применяются для изготовления рабочих лопаток, наиболее термонагруженных деталей стационарных газотурбинных установок (ГТУ). Основными фазами таких сплавов являются твердый раствор на основе никеля и упрочняющая фаза на основе интерметаллида Ni<sub>3</sub>Al со сверхструктурой типа L1<sub>2</sub> (γ'-фаза). Кроме того, присутствуют карбиды типа MeC, Me<sub>23</sub>C<sub>6</sub> и M<sub>6</sub>C, которые выделяются на границах и внутри зерен в виде дисперсных включений [1, 2]. Роль карбидов очень сложна в ЖНС. Они влияют на механические свойства в зависимости от их морфологии и распределения. Тонкодисперсные блочные частицы на границе зерен могут иметь упрочняющий эффект, препятствуя скольжению границ и улучшая ползучесть и прочность на разрыв. Если они присутствуют в виде сплошных пленок на границах зерен, то оказывают пагубное влияние на пластичность [3, 4]. Основным методом исследования тонких структур является рентгеновская спектроскопия, которая в полной мере дает возможность определить основные характеристики [5].

Цель настоящей работы — 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-9Cr-9.5Co-5.5Al-2.5Ti-10.5W-1.8Mo-1Nb-0.16C с помощью расчетного метода прогнозирования CALPHAD (пассивный эксперимент) в сравнении с данными, полученными методом электронной микроскопии (активный эксперимент).

**Материал и методика исследования.** Моделирование термодинамических процессов, протекающих при кристаллизации (охлаждении) или нагревании в структуре сплавов осуществлялось методом CALPHAD в программной оболочке JMatPro [6]. Моделирование позволяет провести расчетное прогнозирование и сравнительную оценку влияния легирующих элементов в карбидах разных типов на их распределение в исследуемых сплавах и фазовый состав. Расчеты проводились по каждому составу индивидуально при пошаговом введении конкретного легирующего элемента в фиксированный состав многокомпонентной системы. В зависимости от системы легирования сплава результаты моделирования процесса кристаллизации позволяют рассчитать температуру и количество выделяющихся типов карбидов, а также их химический состав.

В системе многокомпонентного легирования (Ni-9Cr-9.5Co-5.5Al-2.5Ti-10.5W-1.8Mo-1Nb-0.16C), соответствующей среднетемпературному составу сплава ЖС6У [7], диапазон варьирования элементами выбран на основании максимального и минимального количеств элемента, вводимого в ЖНС. Исследованы карбидообразующие элементы в диапазонах легирования: хром 1—35 мас.%, молибден 1—6 мас.%, вольфрам 1—16 мас.%. Моделирование процесса кристаллизации сплава осуществлялось от температуры жидкого состояния (1600 °C) до комнатной (20 °C) с шагом 10 °C, что позволяет определить температурную последовательность выделения фаз в процессе кристаллизации.

Прогнозирующие расчеты 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.

Состав карбидов экспериментально определяли на электронном микроскопе РЭМ-106И с системой энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа. Данным методом изучали морфологию и химический состав выделившихся карбидов в структуре сплава. Перевод значений качественного анализа в количественный проводился автоматически по программе прибора. Относительная погрешность метода ±0.1 мас.%. Результаты расчетов типа карбидов и их химического состава сравнивали с экспериментальными данными, полученными с помощью электронной микроскопии.

Данные обрабатывались в программном комплексе Microsoft Office в пакете EXCEL методом наименьших квадратов с получением корреляционных зависимостей типа параметр—свойство и линейных 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 для прогнозирующих расчетов указанных характеристик с относительной погрешностью  $\pm 3.1$  мас. %.

**Результаты и их обсуждение.** Изучение кристаллизации исследуемого сплава в температурном диапазоне 1600—20 °С показывает наиболее вероятное выделение основных фаз:  $\gamma$ -твердый раствор, эвтектика  $\gamma+\gamma'$ , интерметаллид типа  $\gamma'$  на основе (Ni<sub>3</sub>Al), карбиды типа M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> и M<sub>6</sub>C.

Известно, что карбиды M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> образуются в сплавах с умеренным или высоким содержанием хрома во время низкотемпературной обработки и в процессе эксплуатации при 760—980 °С вследствие распада карбидов MC и из “остаточного” углерода, растворенного в матрице [8, 9]. Обычно они располагаются по границам зерен, иногда вдоль линий двойников, на дефектах упаковки и концах двойников и могут являться центрами зарождения пластин  $\sigma$ -фазы. В состав карбидов этого типа входят также молибден и вольфрам. Вследствие неблагоприятного расположения по границам зерен карбиды M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> могут оказывать отрицательное влияние на предел длительной прочности. Карбиды типа M<sub>6</sub>C образуются при температурах 815—980 °С в сплавах с более высоким содержанием тугоплавких элементов W и Mo. Преимущественно они выделяются по границам зерен. По сравнению с карбидами типа M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> карбиды M<sub>6</sub>C более стабильны при высоких температурах. Образование карбидов M<sub>6</sub>C и M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> происходит по известным реакциям:  $MC + \gamma \rightarrow M_{23}C_6 + \gamma'$ ,  $MC + \gamma \rightarrow M_6C + \gamma'$ ,  $M_6C + M' \leftrightarrow M_{23}C_6 + M''$ .

Хром — один из основных элементов, который повышает характеристики коррозионной стойкости современных промышленных ЖНС [10, 11]. В среднем содержание хрома находится на уровне 15 мас. %, однако для увеличения жаростойкости его количество может повышаться до 35 мас. %. Хром участвует в образовании одного из вторичных карбидов типа M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, который присутствует почти во всех ЖНС. Хотя хром и является элементом, влияющим на образование карбидов M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, он оказывает заметное влияние на температуру растворения (выделения) карбидов M<sub>6</sub>C.

Зависимости температуры выделения (растворения) от концентрации легирующего элемента имеют сложный характер и оптимально описываются полиномами, которые приведены на рис. 1. С увеличением содержания хрома в сплаве повышается температура выделения (растворения, °С) карбидов M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> и M<sub>6</sub>C, что оптимально описывается зависимостями: для карбидов типа M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>  $t_L^{M_{23}C_6} = 0.0295(C_{Cr})^3 - 2.1787(C_{Cr})^2 + 50.022(C_{Cr}) + 751,75$ ; типа M<sub>6</sub>C  $t_L^{M_6C} = -2.1786(C_{Cr})^2 + 37.843(C_{Cr}) + 988.62$  (рис. 1, а, б). Кроме того, хром влияет на распределение элементов в карбиде M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> (рис. 1, в). Так, с увеличением содержания хрома в сплаве до 15—17 мас. % его количество в составе карбидов увеличивается, однако выше 20 мас. % практически не изменяется и находится на уровне  $\approx 70$  мас. %, что описывается функцией:  $C_{Cr}(\% \text{ в карбиде}) = 0.0032(C_{Cr} \text{ в сплаве})^3 - 0.2399(C_{Cr} \text{ в сплаве})^2 + 5.8129(C_{Cr} \text{ в сплаве}) + 24.981$ . При этом повышается содержание вольфрама до 16 мас. %, что описывается кубической зависимостью:  $C_W(\% \text{ в карбиде}) = 0.0016(C_{Cr} \text{ в сплаве})^3 - 0.1315(C_{Cr} \text{ в сплаве})^2 + 3.4694(C_{Cr} \text{ в сплаве}) - 12.45$ . Увеличение концентрации хрома в сплаве до 5.5 мас. % приводит к образованию стабильного карбида на основе хрома (70 мас. % Cr, 16 мас. % W и 5.5 мас. % Mo), при этом в карбиде M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> снижается содержание молибдена, что оптимально описывается зависимостью:  $C_{Mo}(\% \text{ в карбиде}) = -0.0012(C_{Cr} \text{ в сплаве})^3 + 0.1027(C_{Cr} \text{ в сплаве})^2 - 2.8421(C_{Cr} \text{ в сплаве}) + 30.195$ .

Показано, что с увеличением содержания хрома возрастает склонность исследуемого сплава к образованию в структуре вредных топологически плотно упакованных (ТПУ) фаз неблагоприятной морфологии. Так, при концентрации в сплаве 15 мас. % Cr образуется Р-фаза, которая близка по химическому составу к карбиду M<sub>6</sub>C ( $\approx 52$  мас. % W и  $\approx 20$  мас. % Cr). Появление указанной фазы может быть связано с тем, что карбид M<sub>6</sub>C исчезает при 11 мас. % хрома в сплаве. В свою очередь увеличение количества хрома до 19 мас. % приводит к образованию  $\sigma$ -фазы, структура которой близка к M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, имеет объемно-центрированную кубическую решетку с соотношением размерных параметров  $c/a \approx 0.52$  и содержанием хрома  $\approx 52$  мас. %. При 29 мас. % Cr в сплаве образуется твердый раствор на основе хрома, что указывает на отсутствие растворимости данного элемента в исследуемой композиции.

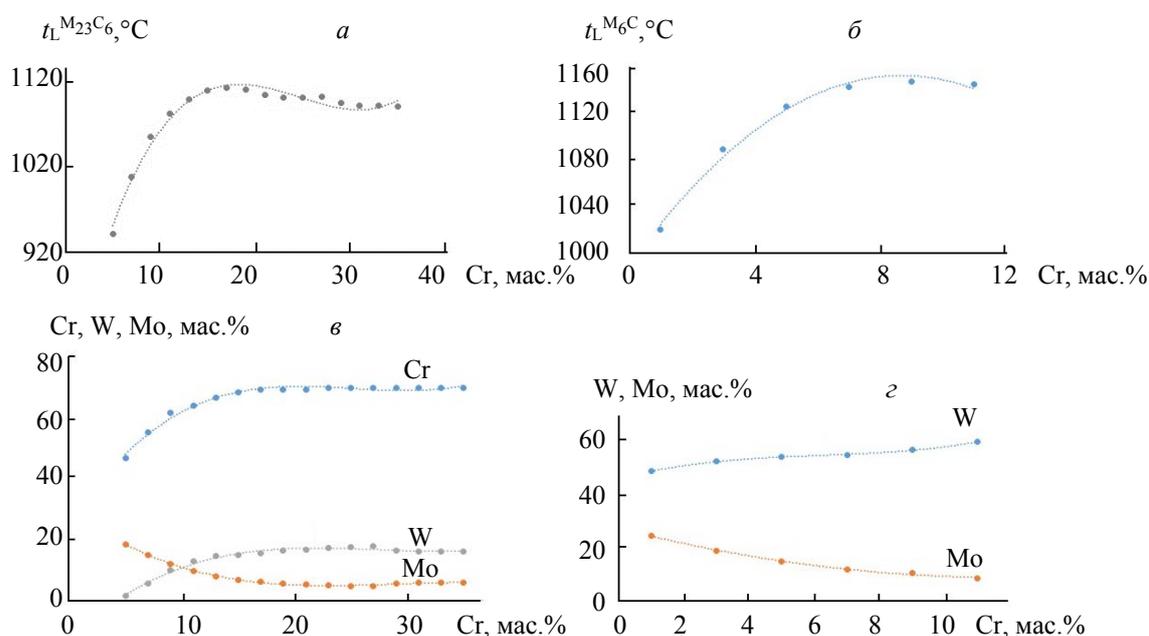


Рис. 1. Температурные зависимости растворения (выделения) карбидов типов  $M_{23}C_6$  (а),  $M_6C$  (б); количества хрома, вольфрама и молибдена в карбиде  $M_{23}C_6$  (в) и количества вольфрама и молибдена в карбиде  $M_6C$  (д) от содержания хрома в составе сплава

Установлено, что хром косвенно влияет на распределение элементов в карбиде  $M_6C$  (рис. 1, д). С увеличением содержания хрома в сплаве постепенно повышается концентрация вольфрама и уменьшается концентрация молибдена в составе карбидов  $M_6C$ , что описывается кубическими и квадратическими полиномами:  $C_W$  (% в карбиде) =  $0.0248(C_{Cr} \text{ в сплаве})^3 - 0.4606(C_{Cr} \text{ в сплаве})^2 + 3.3448(C_{Cr} \text{ в сплаве}) + 46.083$ ;  $C_{Mo}$  (% в карбиде) =  $0.1338(C_{Cr} \text{ в сплаве})^2 - 3.1665(C_{Cr} \text{ в сплаве}) + 27.348$ .

Увеличение в сплаве хрома до 11 мас.% приводит к образованию карбида  $M_6C$  на основе вольфрама, который имеет сложную кубическую кристаллическую решетку. При этом в составе карбида  $M_6C$  возрастает концентрация W до 60 мас.% и снижается концентрация Mo до 8 мас.%, что приводит к повышению термодинамической стабильности по сравнению с карбидами  $M_{23}C_6$  [12].

Известно, что молибден — один из элементов, который участвует в образовании вторичных карбидов [13, 14]. На его основе могут формироваться карбиды типа  $M_6C$ , при этом молибден может входить в состав карбидов типа  $M_{23}C_6$ . Поскольку в исследуемой композиции образуются вышеуказанные карбиды, далее рассмотрим влияние молибдена на карбиды типов  $M_{23}C_6$  и  $M_6C$ .

На рис. 2 показано, что молибден оказывает сложное влияние на температуру растворения (выделения) вторичных карбидов. Влияние молибдена на температуры образования карбидов (карбидно-го ликвидуса) неоднозначно. В первом случае (рис. 2, а) до  $C_{Mo} \leq 2.5$  мас.% наблюдается логарифмическая зависимость, а выше 3 мас.% зависимость имеет полиномиальный характер: при  $C_{Mo} \leq 2.5$  мас.%  $t_L^{M_{23}C_6} = 13.13 \ln(C_{Mo}) + 1047.9$ ; при  $C_{Mo} > 3$  мас.%  $t_L^{M_{23}C_6} = -1.4815(C_{Mo})^3 + 18.317(C_{Mo})^2 - 68.693(C_{Mo}) + 1079.1$ .

При содержании 3 мас.% Mo в сплаве изменяется тип температурной зависимости карбидного ликвидуса. Это можно объяснить образованием ТПУ-фазы (орторомбическая Р-фаза), которая близка по составу к карбиду  $M_6C$ , что приводит к изменению термодинамических процессов в исследуемой системе. При этом увеличение концентрации молибдена в сплаве на температуру образования карбида  $M_6C$  описывается полиномиальной зависимостью (рис. 2, б):  $t_L^{M_6C} = 2.1368(C_{Mo})^3 - 16.879(C_{Mo})^2 + 63.936(C_{Mo}) + 1075.1$ . Следует отметить, что в карбидах  $M_{23}C_6$  и  $M_6C$  снижается концентрация вольфрама и увеличивается концентрация молибдена при возрастании содержания молибдена в сплаве. В частности, для карбидов  $M_{23}C_6$  зависимости подчиняются логарифмическому закону распределения (рис. 2, в):  $C_W(\% \text{ в карбиде}) = -5.304 \ln(C_{Mo} \text{ в сплаве}) + 13.206$ ;  $C_{Mo}(\% \text{ в карбиде}) = 4.2496 \ln(C_{Mo} \text{ в сплаве}) + 9.1203$ . Для карбидов  $M_6C$  эти зависимости имеют линейный характер

(рис. 2, з):  $C_W(\% \text{ в карбиде}) = -5.5753(C_{Mo} \text{ в сплаве}) + 67.243$ ;  $C_{Mo}(\% \text{ в карбиде}) = 4.628(C_{Mo} \text{ в сплаве}) + 2.0411$ . Это приводит к вытеснению вольфрама из карбидов и преобладанию молибдена в карбидах  $M_{23}C_6$  при концентрации 1.5 мас.% Мо в сплаве, а для карбидов  $M_6C$  — при 6.5 мас.% Мо в сплаве. Также при содержании в сплаве 8 мас.% Мо карбиды типа  $M_6C$  переходят в монокарбиды на основе молибдена.

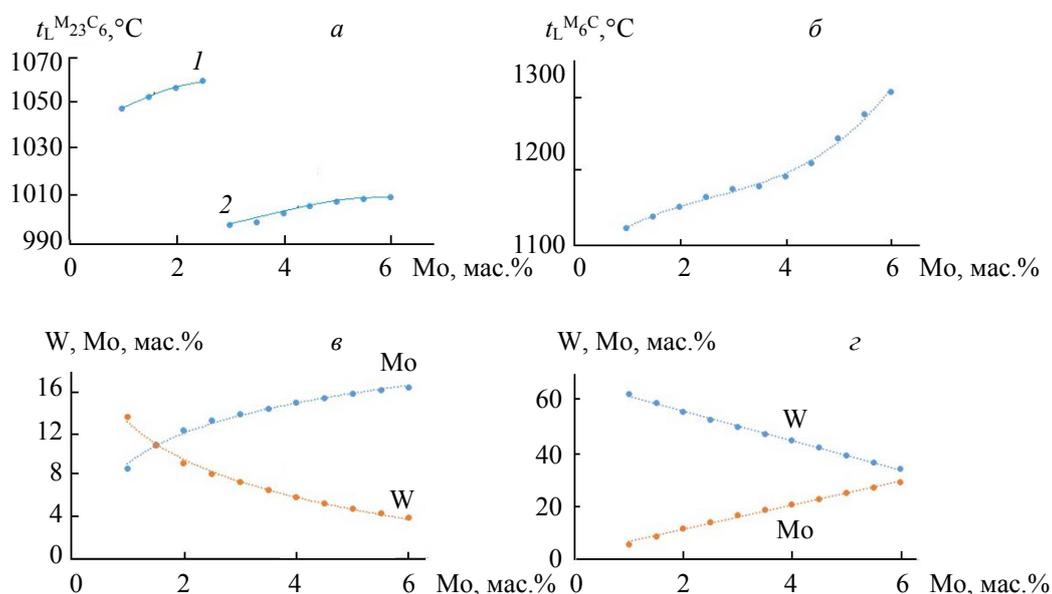


Рис. 2. Температурная зависимость растворения карбидов типов  $M_{23}C_6$  (а),  $M_6C$  (б) от количества вольфрама и молибдена в карбиде  $M_{23}C_6$  (в); вольфрама и молибдена в карбиде  $M_6C$  (з) от содержания молибдена в составе сплава

Известно, что вольфрам вводится в состав ЖНС с целью повышения уровня температур фазовых превращений, а следовательно, жаропрочности сплава [15, 16]. Содержание вольфрама в современных жаропрочных сплавах 1—16 мас.%. Дальнейшее его увеличение существенно повышает вероятность выделения в структуре ТПУ-фаз. На рис. 3, а видно, что с увеличением содержания вольфрама до 11 мас.% в составе сплава повышается температура растворения (выделения) карбидов типа  $M_{23}C_6$  с 1048 до 1057 °С.

Дальнейшее увеличение концентрации вольфрама в сплаве приводит к скачкообразному снижению температуры карбидного ликвидуса, что связано с образованием орторомбической Р-фазы (ТПУ-фазы), которая по химическому составу близка к карбиду  $M_6C$  (54.5W-13.59Cr-13.77Ni-10.08Mo-8.02Co), а также превышением содержания вольфрама в карбиде  $M_{23}C_6$  над молибденом (рис. 3, в). Появление указанной фазы не только влияет на термодинамику процессов в сплаве, но и негативно воздействует на жаропрочность материала. При этом температура растворения (выделения) карбидов подчиняется линейному закону роста: при  $C_W < 11$  мас.%  $t_L^{M_{23}C_6} = 0.9727(C_W) + 1046.6$ ; при  $C_W \geq 11$  мас.%  $t_L^{M_{23}C_6} = 10.7(C_W) + 859.6$ .

Выявлено, что карбиды типа  $M_6C$  образуются при концентрации вольфрама в сплаве начиная с 8 мас.%, при этом формируются карбиды на основе вольфрама. Исходя из этого температурная зависимость растворения (выделения) карбидов типа  $M_6C$  в диапазоне 8—16 мас.% W в составе сплава оптимально описывается параболической зависимостью  $t_L^{M_6C} = 2.316(C_W)^2 - 23.784(C_W) + 1131.9$ .

Экспериментально установлено, что при увеличении содержания вольфрама в составе сплава  $\geq 11$  мас.% в составе карбидов  $M_{23}C_6$  его концентрация превышает концентрацию молибдена (рис. 3, в), а количество хрома возрастает от 47.5 до 64.76 мас.% по параболической зависимости:  $C_W(\% \text{ в карбиде}) = 1.1251(C_W \text{ в сплаве}) - 2.2163$ ;  $C_{Mo}(\% \text{ в карбиде}) = -0.8265(C_W \text{ в сплаве}) + 20.718$ ;  $C_{Cr}(\% \text{ в карбиде}) = -0.0579(C_W \text{ в сплаве})^2 + 2.2364(C_W \text{ в сплаве}) + 44.512$ .

Содержание вольфрама в составе сплава оказывает влияние на концентрацию легирующих элементов в карбидах типа  $M_6C$ . Так, при увеличении содержания вольфрама в составе сплава его кон-

центрация в карбиде увеличивается от 53.5 до 63.5 мас.%, а концентрация молибдена снижается с 13.2 до 5.7 мас.%. Вольфрам практически не влияет на концентрации хрома, кобальта и никеля в карбидах типа  $M_6C$ , их концентрации изменяются в пределах 1—1.5 мас.%

При увеличении содержания вольфрама в составе сплава изменения концентраций вольфрама и молибдена в составе карбидов  $M_6C$  описываются прямолинейными зависимостями (рис. 3, *з*):  $C_W(\% \text{ в карбиде}) = 1.2313(C_W \text{ в сплаве}) + 44.088$ ;  $C_{Mo}(\% \text{ в карбиде}) = -0.9048(C_W \text{ в сплаве}) + 20.105$ .

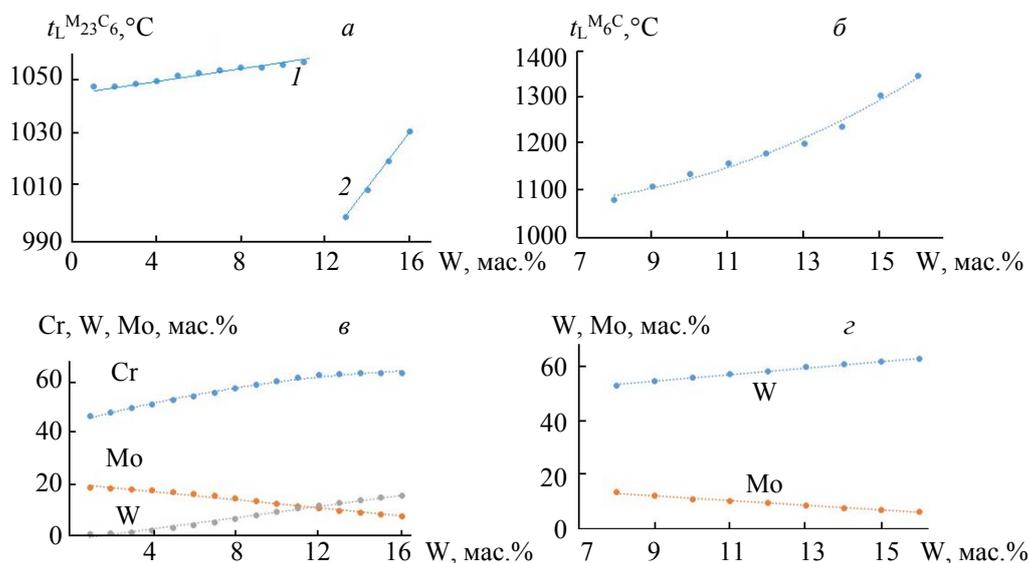


Рис. 3. Температурные зависимости растворения карбидов типов  $M_{23}C_6$  (*а*),  $M_6C$  (*б*) от количества хрома, вольфрама и молибдена в карбиде  $M_{23}C_6$  (*в*) и вольфрама и молибдена в карбиде  $M_6C$  (*з*) от содержания вольфрама в составе сплава

Результаты расчета фазового состава CALPHAD-методом сравнивали с экспериментальными данными, полученными с помощью электронной микроскопии в режиме микрозондирования на растровом электронном микроскопе РЭМ-106И. Электронная микроскопия является передовым методом исследования металлических материалов, что позволяет получать изображение микроструктуры при больших увеличениях с хорошей разрешающей способностью. Растровый электронный микроскоп является вакуумным прибором, так как при нормальном атмосферном давлении электронный пучок сильно рассеивается и поглощается, что делает невозможным его фокусировку. Поэтому рабочий вакуум в камере микроскопа  $1.3 \cdot 10^{-6}$ — $1.3 \cdot 10^{-7}$  кПа. При исследованиях структуры прибор работал при ускоряющем напряжении от 20 до 30 кВ. Минимальное ускоряющее напряжение позволяет определить химический состав методом рентгеновской спектроскопии характерных областей материала. Однако увеличение напряжения дает возможность качественно исследовать микроструктуру сплава. Сила тока при таких напряжениях 100—200 мкА, диаметр электронного зонда 300—700 Å.

На рис. 4 приведена типичная морфология вторичных карбидов, которая наиболее часто встречается в структуре сплавов данного класса. Пластинчатая морфология характерна для карбидов типа  $M_{23}C_6$ , блочная — для карбидов типа  $M_6C$ . Ориентация и такая морфология связаны с разностью диффузионного потока между различными разделами поверхности, следовательно, карбиды имеют тенденцию к росту вдоль границы зерна, поскольку коэффициент диффузии значительно больше на границе, чем внутри зерна.

Химический состав вторичных карбидов определяли методом рентгеноспектрального микроанализа, с помощью которого фиксировали интенсивность рентгеновского излучения в зависимости от энергии. Полученные экспериментальные данные согласуются с результатами термодинамических расчетов методом CALPHAD [6, 7]. Так, экспериментально установлено, что в состав вторичных карбидов входят хром, вольфрам, молибден, никель и кобальт (табл. 1). Спектры рентгеновских излучений, полученные от характерных точек, приведены на рис. 5. Погрешности определения элементов данным методом  $\pm 0.1$  мас.%

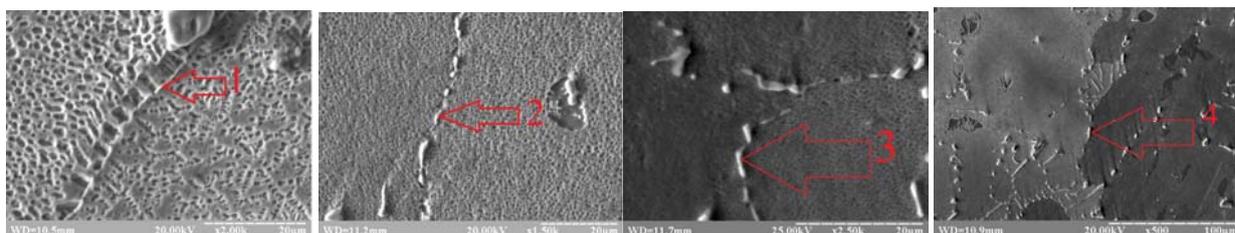


Рис. 4. Типичная морфология вторичных карбидов в структуре ЖНС

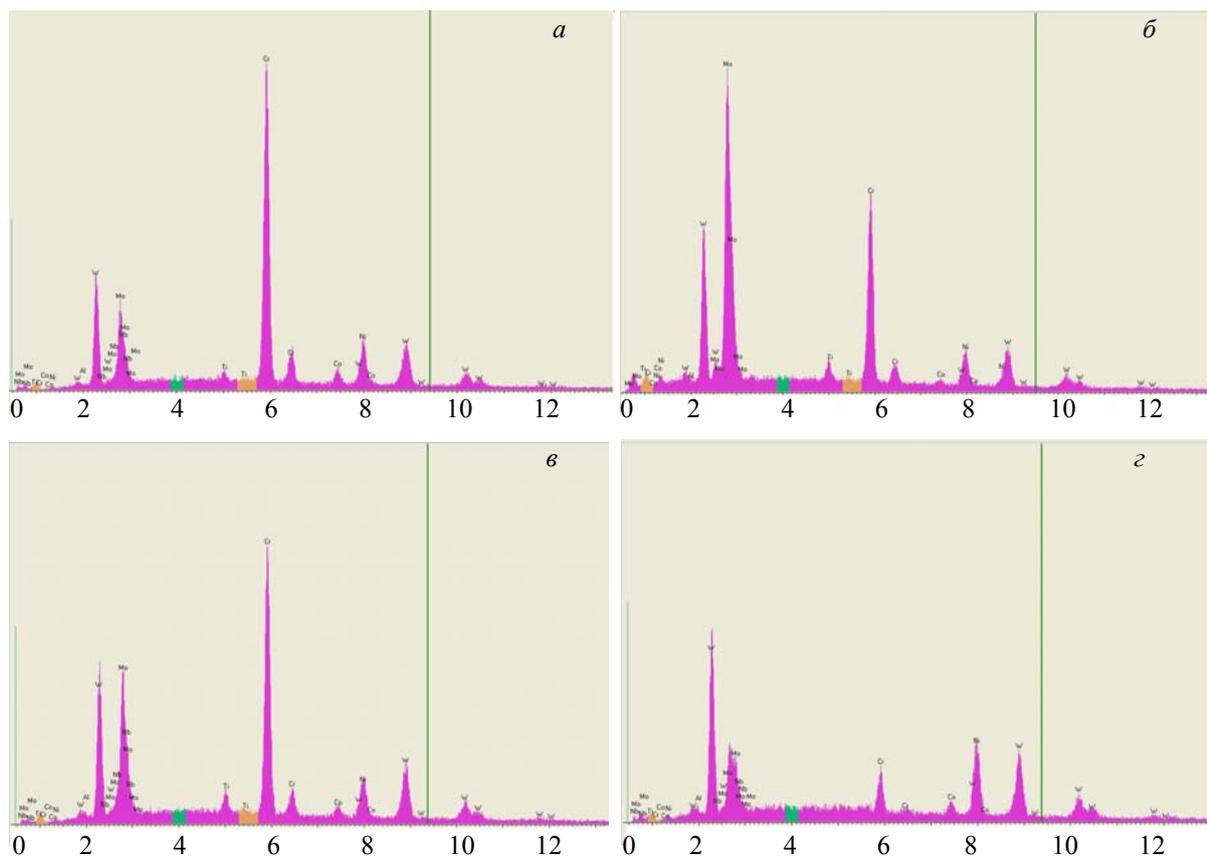


Рис. 5. Спектры рентгеновского излучения, полученные от характерных точек сплавов ЖС6К (а, б) и ЖС6У (в, г)

Из табл. 1 видно хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных практически по всем элементам. Рассчитана стехиометрическая формула для вторичных карбидов, что позволяет установить реальный тип карбидов в структуре исследуемого сплава. Так, для сплава ЖС6К формулы карбидов с переводом мас.% в ат.% соответствуют следующему стехиометрическому соотношению: для карбида  $M_{23}C_6$  ( $Cr_{0.73}W_{0.006}Mo_{0.13}Ni_{0.11}Co_{0.019}$ ) $_{21.05}C_{5.64}$ , для карбида  $M_6C$  ( $Cr_{0.31}W_{0.092}Mo_{0.28}Ni_{0.29}Co_{0.02}$ ) $_{6.2}C$ . Для сплава ЖС6У стехиометрические формулы: для карбида  $M_{23}C_6$  ( $Cr_{0.72}W_{0.04}Mo_{0.1}Ni_{0.1}Co_{0.03}$ ) $_{21.19}C_{5.69}$ , для карбида  $M_6C$  ( $Cr_{0.2}W_{0.35}Mo_{0.09}Ni_{0.28}Co_{0.07}$ ) $_{5.85}C$ . Из полученных формул следует, что суммарное соотношение металлических элементов и углерода не в полной мере соответствует правилу жесткого отношения 23:6 и 6:1.

Таким образом, результаты расчета методом CALPHAD по определению типа и химического состава вторичных карбидов показывают хорошее согласие с экспериментальными данными, полученными методом электронной микроскопии.

**Т а б л и ц а 1. Химический состав вторичных карбидов сплавов ЖС6У и ЖС6К, рассчитанный по полученным зависимостям и экспериментальным методом РСМА при 20 °С**

Метод получения результатов	Содержание элемента, мас.% [ат.%]					
	Cr	W	Mo	Ni	Co	C
ЖС6У						
Расчетный $M_{23}C_6$	62.13 [60.58]	9.77 [2.7]	11.9 [6.29]	7.48 [6.45]	3.83 [3.3]	4.9 [20.7]
Расчетный $M_6C$	10.39 [17.8]	57.23 [27.77]	10.41 [9.68]	16.18 [25.22]	3.46 [5.24]	1.92 [14.26]
Экспериментальный $M_{23}C_6$ (точка 3, рис. 4, в)	56.86 [56.76]	11.09 [3.13]	14.74 [7.97]	9.52 [8.41]	2.89 [2.54]	4.9 [21.17]
Экспериментальный $M_6C$ (точка 4, рис. 4, з)	9.73 [17.08]	60.45 [30.02]	8.41 [8.0]	15.62 [24.3]	3.87 [5.99]	1.92 [14.59]
ЖС6К						
Расчетный $M_{23}C_6$	63.42 [59.85]	1.54 [0.41]	18.5 [9.46]	9.44 [7.94]	1.98 [1.65]	5.06 [20.67]
Расчетный $M_6C$	14.64 [20.41]	24.82 [9.78]	34.12 [25.78]	22.6 [27.90]	1.46 [1.79]	2.37 [14.3]
Экспериментальный $M_{23}C_6$ (точка 1, рис. 4, а)	60.17 [57.34]	1.84 [0.49]	20.25 [10.45]	10.56 [9.13]	1.82 [1.53]	5.1 [21.04]
Экспериментальный $M_6C$ (точка 2, рис. 4, б)	20.15 [26.90]	21.06 [7.95]	33.56 [24.28]	21.3 [25.19]	1.53 [1.80]	2.4 [13.87]

П р и м е ч а н и е. Расчет стехиометрических формул для вторичных карбидов осуществлен на основе данных табл. 1 в ат.%.

**Заключение.** Для многокомпонентных жаропрочных никелевых сплавов на основе комплексного подхода получены новые регрессионные модели, позволяющие адекватно прогнозировать химический состав вторичных карбидов по химическому составу сплава. Установлены зависимости влияния легирующих элементов на температуры растворения (выделения) вторичных карбидов в сплаве системы Ni-9Cr-9.5Co-5.5Al-2.5Ti-10.5W-1.8Mo-1Nb-0.16C. Показано, что температурные зависимости изменяются в зависимости от содержания элемента и тесно коррелируют с термодинамическими процессами, происходящими в системе, т. е. на кривых наблюдаются экстремумы, сопровождающие изменение стехиометрии карбидов при выделении новых фаз. При повышении суммарной концентрации карбидообразующих элементов в составе сплава усложняется химический состав карбидов. Так, при увеличении концентрации хрома в сплаве карбид  $M_{23}C_6$  постепенно преобразуется в монокарбид на основе хрома. Однако при концентрации  $\geq 15$  мас.% хрома в сплаве повышается вероятность выделения ТПУ-фаз типов Р и  $\sigma$ . Содержание молибдена  $\geq 3$  мас.% приводит к образованию ТПУ-фазы типа Р, а с увеличением концентрации молибдена до 8 % на его основе образуются монокарбиды. При содержании вольфрама в составе сплава  $\geq 11$  мас.% увеличивается вероятность выделения в структуре ТПУ-фазы типа Р, которая близка к химическому составу карбида  $M_6C$  и имеет орторомбическую структуру, что может оказывать негативное влияние на механические свойства и жаропрочность. Проведено сравнение результатов, рассчитанных методом CALPHAD, и экспериментальных данных, полученных методом рентгеновской спектроскопии. Результаты по определению типа и химического состава вторичных карбидов согласуются между собой.

Моделирование термодинамических процессов кристаллизации позволяет реализовать решение задачи расчетного прогнозирования состава вторичных карбидов по химическому составу сплава, что подтверждается экспериментальными данными.

- [1] **Li Jiang, Wen-Zhu Zhang, Zhou-Feng Xu, He-Fei Huang, Xiang-Xi Ye, Bin Leng, Long Yan, Zhi-Jun Li, Xing-Tai Zhou.** *Mater. Design*, **112** (2016) 300—308; <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.09.075>
- [2] **Xiaoming Dong, Xiaoli Zhang, Kui Du, Yizhou Zhou, Tao Jin, Hengqiang Ye.** *J. Mater. Sci. Technol.*, **28** (2012) 1031—1038; [https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(12\)60169-8](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(12)60169-8)
- [3] **Yunrong Zheng, Shusuo Li, Liang Zheng, Yafang Han.** *Superalloys*, **61** (2004) 743—751
- [4] **Bao-ping Wu, Lin-han Li, Jian-tao Wu, Zhen Wang, Yan-bin Wang, Xing-fu Chen, Jian-xin Dong, Jun-tao Li.** *Int. J. Minerals, Metallurgy Mater.*, **21** (2014) 58—64; doi: 10.1007/s12613-014-0865-1
- [5] **G. Achamma, M. S. Qureshi, M. M. Malik.** *Журн. прикл. спектр.*, **86**, № 5 (2019) 746—750
- [6] **G. Achamma, M. S. Qureshi, M. M. Malik.** *J. Appl. Spectr.*, **86** (2019) 831—835
- [7] **N. Saunders, M. Fahrman, C. J. Small.** In “Superalloys 2000”, Eds. K. A. Green, T. M. Pollock, R. D. Kissinger, TMS, Warrendale (2000) 803—811
- [8] **ТУ 1-92-177-91** Заготовка шихтовая мерная литейных жаропрочных сплавов вакуумной выплавки. Технические условия
- [9] **С. Т. Кишкин.** Литейные жаропрочные сплавы на никелевой основе, под ред. С. Т. Кишкина, Г. Б. Строганова, А. В. Логунова, Москва, Машиностроение (1987)
- [10] **C. Sommitsch, R. Radis, A. Krumphals, M. Stockinger, D. Huber.** *Microstructure Evolution in Metal Forming Processes* (2012) 337—383; <https://doi.org/10.1533/9780857096340.3.337>
- [11] **A. Nowotnik.** *Rzeszow University of Technology, Rzeszow, Poland* (2016) 155; <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.02574-1>
- [12] **Hiroto Kitaguchi.** *Open Access Peer-Reviewed Chapter* (2012) 210; doi: 10.5772/52011
- [13] **Chao-Nan Wei, Hui-Yun Bor, Li Chang.** *Mater. Sci. Eng. A*, **527** (2010) 3741—3747; doi: 10.1016/j.msea.2010.03.053
- [14] **B. G. Choi.** *Solid State Phenomena*, **124-126** (2007) 1505—1508; <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.124-126.1505>
- [15] **Rui Hu, Jinshan Li, Guanghai Bai.** *Mater. Sci. Eng. A*, **548** (2012) 83—88; doi: 10.1016/j.msea.2012.03.092
- [16] **X. Hu, L. Z. Zhou, Y. L. Zhu.** *Philosoph. Mag. Lett.*, **95**, N 4 (2015) 237—244; doi: 10.1080/09500839.2015.1039621
- [17] **R. Yonghua, H. Geng, G. Yongxiang.** *Metallography*, **22**, N 1 (1989) 47—55; doi: 10.1016/0026-0800(89)90021-9