

Е.Н. Еремин, д-р техн. наук, Ю.О. Филиппов, Г.П. Румянцев, Омск, Россия

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ЖАРОПРОЧНОМ НИКЕЛЕВОМ СПЛАВЕ ПРИ ЕГО МОДИФИЦИРОВАНИИ НАНОЧАСТИЦАМИ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Розглянуто вплив наночастинок карбонітриду титану на структуру й властивості жароміцного сплаву. Показано, що при модифікуванні усуваються зони транскристалізації в литому металі, різко зменшуються розміри дендритів, поліпшується морфологія й топографія зміцнюючих фаз, що спричиняє підвищену жароміцність металу й високу структурну стабільність і тривалу міцність сплаву.

Рассмотрено влияние наночастиц карбонитрида титана на структуру и свойства жаропрочного сплава. Показано, что при модифицировании устраняются зоны транскристаллизации в литом металле, резко уменьшаются размеры дендритов, улучшается морфология и топография упрочняющих фаз, что обуславливает повышенную жаропрочность металла и высокую структурную стабильность и длительную прочность сплава.

E.N. EREMIN, JU.O. FILIPPOV, G.P. RUMJANCEV

STRUCTURAL CHANGES IN THE HEAT RESISTING NICKEL ALLOY AT ITS MODIFYING NANOPARTICLE OF REFRACTORY CONNECTIONS

Influence of nanoparticles of titanium carbonitride on structure and properties of a heat resisting alloy is considered. It is shown that at modifying zones of transcrystallization in cast metal are eliminated, sizes of dendrites are abruptly decreased, the morphology and topography of phases is bettered what stipulates increased high-temperature strength of metal and high structural stability and continuous toughness of alloy.

Жаропрочные никелевые сплавы (ЖНС) широко используются в двигателестроении для изготовления литых лопаток газотурбинных двигателей (ГТД) и установок (ГТУ) различного назначения [1].

Увеличение ресурса работы ГТД и ГТУ в значительной мере сдерживается недостаточной долговечностью лопаток турбин. Сложившаяся ситуация вызывает необходимость интенсивного поиска новых путей получения ЖНС с повышенными характеристиками.

Весьма перспективным в этом отношении являются дисперсно-упрочненные материалы, в которых повышение прочностных и эксплуатационных характеристик создается за счет искусственно введенных тугоплавких высокодисперсных частиц. Широкие перспективы открываются при получении дисперсноупрочненных материалов методом литейной технологии с использованием объемного модифицирования металлического расплава [2, 3]. Однако, несмотря на очевидную перспективность литых модифицированных материалов, разработке технологии их получения уделяется недостаточное внимание.

Среди различных способов модифицирования наиболее эффективно суспензионное модифицирование, осуществляемое добавкой в жидкий металл

синтетических дисперсных частиц порошков некоторых тугоплавких веществ – инокуляторов [4]. Этот способ модифицирования обладает тем важным преимуществом, что размер, состав и количество частиц дисперсной фазы, вводимой в металл, могут быть легко заданы заранее, что служит предпосылкой получения стабильных результатов. В то же время, при его осуществлении возникает ряд проблем, связанных с низкой зародышеобразующей активностью частиц, обусловленной тем, что поверхность частиц порошков большинства тугоплавких веществ, пригодных для модифицирования сталей и сплавов, не обладает необходимыми адсорбционными свойствами по отношению к модифицируемому расплаву. Поэтому необходимо принимать меры по активированию частиц тугоплавких инокуляторов, в частности, за счет дополнительного ввода в расплав некоторых растворимых поверхностно-активных элементов – протекторов. В связи с этим, всё более широкое применение находит метод комплексного модифицирования сплавов инокуляторами и протекторами [2, 5, 6]. Однако, несмотря на очевидную перспективность литых модифицированных сплавов, изучению процессов, определяющих эксплуатационные характеристики никелевых сплавов, уделяется недостаточное внимание.

В связи с этим было проведено исследование влияния инокулирующего модифицирования на структуру, морфологию и топографию фаз сплава ЖС6У. Применяли модификатор, состоящий из частиц инокулятора и протектора, в качестве которых использовали порошки карбонитрида титана и титана с никелем [7]. Использовали порошки плазмохимического синтеза дисперсностью около 100 нм. Помол порошков производили на вибромельнице АГО-3 [8]. Введение частиц в жидкий металл осуществляли с помощью брикетов в виде таблеток диаметром 25-30 мм и толщиной 8-15 мм. Модификаторы готовили путем смешивания порошков с последующим прессованием смеси в таблетки и спеканием их в вакууме. Таблетки вводили в расплав за 1-2 минуты до окончания процесса плавки. Размеры таблеток были выбраны из условия достаточно быстрого растворения их в модифицирующем расплаве (30-60 с), а также из того соображения, что одна таблетка модификатора приходится на 10 кг обрабатываемого расплава.

Важными факторами, определяющими качество и служебные свойства жаропрочных сплавов, являются, состояние границ зерен, их величина, степень однородности и морфология и топография упрочняющих фаз [9].

Результаты исследования немодифицированного литого сплава показали, что макроструктура у него транскристаллическая, состоящая из крупных столбчатых кристаллов по периферии, в которых выявляется ликвационная химическая неоднородность и наличие пор (Рисунок 1, а).

Микроструктура литого немодифицированного металла состоит из дендритов, карбидов, интерметаллидов, частиц γ' -фазы и эвтектических фаз, располагающихся в межосных пространствах и вблизи границ зерен. Включения карбидов в виде каркасов сплошной скелетообразной формы, называе-

мых «китайским шрифтом», располагаются преимущественно по границам зерен и имеют очень большую протяженность (Рисунок 1, б). Карбиды подобной морфологии оказывают отрицательное влияние на свойства никелевых сплавов [10].

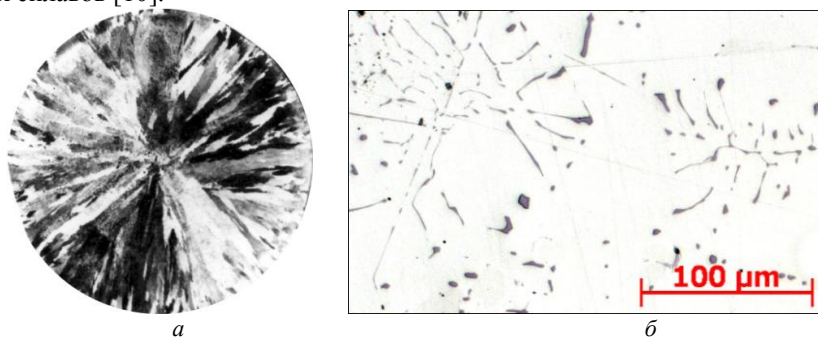


Рисунок 1 – Структура немодифицированного сплава ЖС6У: а – макроструктура; б – карбидная фаза

Введение в сплав 0,5 % модификатора приводит к существенному изменению как получаемой структуры, так и морфологии и топографии карбидной фазы (рисунок 2).

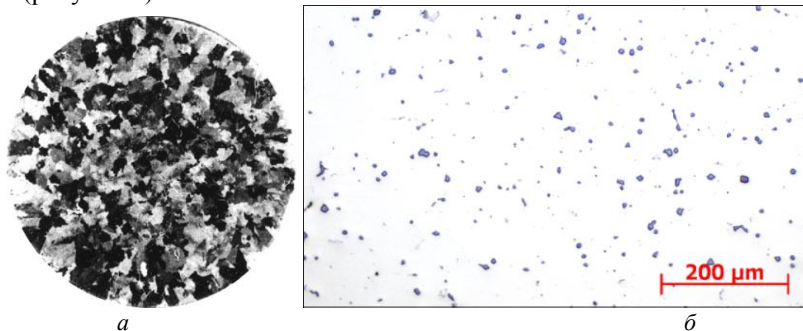


Рисунок 2 – Структура модифицированного сплава ЖС6У: а – макроструктура; б – карбидная фаза

При этом происходит резкое измельчение макрзерна, устраняется столбчатость зерен и разнотернистость. Дендритная структура литого металла тонкая и однородная по сечению слитка. Протяженность межосных участков существенно сократилась, а эвтектической фазы становится значительно меньше. Карбиды приобретают компактную равноосную форму и равномерно распределены по объему зерна.

Характер расположения карбидов в матрице сплавов, показанный на рисунке 3, получен на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss EVO50.

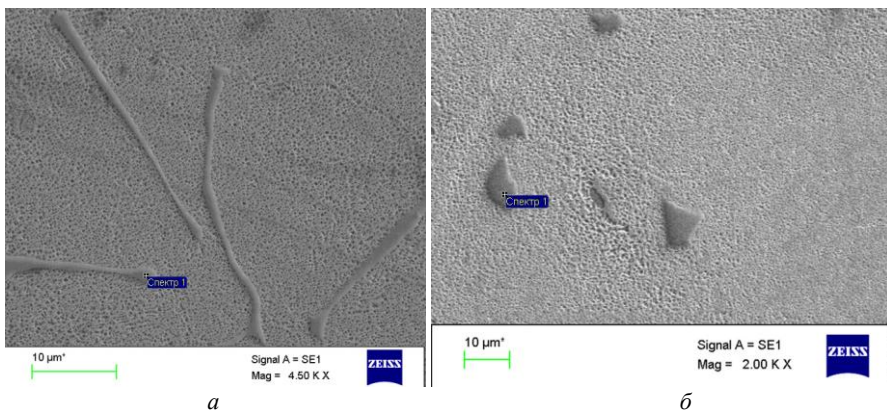


Рисунок 3 – Структура карбидов сплава: а – немодифицированного ($\times 4500$); б – модифицированного ($\times 2000$)

Видно, что в немодифицированном сплаве карбиды протяженной формы достигают размеров в 50 мкм. В модифицированном сплаве карбиды компактной формы имеют размер 4-8 мкм. Для установления химического состава карбидов проведены исследования на микроанализаторе EDS X-Act (Oxford Instruments) (Рисунок 4).

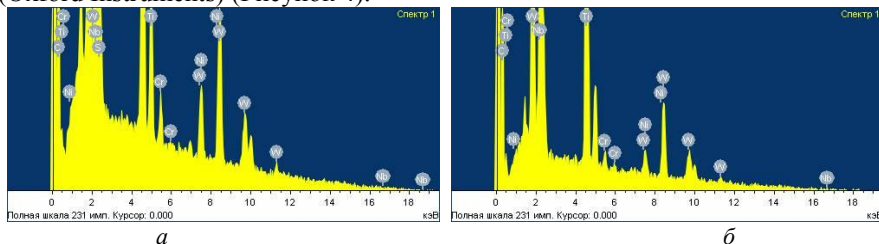


Рисунок 4 – Микроанализ карбидов немодифицированного (а) и модифицированного (б) сплавов

Данные спектров показывают, что в немодифицированном сплаве карбид содержит значительно большее количество углерода, что может свидетельствовать о более хрупкой карбидной фазе, и меньшее количество основных легирующих элементов, таких как титан, хром, ниобий и вольфрам, чем в модифицированном сплаве (Таблица 1). Большее содержание никеля в модифицированном сплаве может быть вызвано разложением игольчатого электронного луча (зонда) диаметром около 1 мкм в карбиде малого размера и рассеивание его с возбуждением первичного рентгеновского излучения, захватывая матрицу сплава.

Образование большого количества компактных карбидов можно объяснить увеличением степени переохлаждения расплава при введении в него модификатора, высокодисперсные частицы которого являясь центрами кристаллизации, повышают скорость охлаждения металла. Такая морфология и

топография карбидной фазы измельчают структуру и повышают химическую стабильность γ -матрицы, что должно оказывать благоприятное воздействие на длительную прочность сплава.

Таблица 1 – Химический состав карбидов

| Элемент | Немодифицированный сплав | | Модифицированный сплав | |
|---------|--------------------------|-----------|------------------------|-----------|
| | весовой % | атомный % | весовой % | атомный % |
| C | 28,22 | 72,94 | 10,10 | 42,22 |
| Ti | 20,48 | 13,28 | 23,29 | 24,41 |
| Cr | 0,92 | 0,55 | 1,97 | 1,91 |
| Ni | 2,74 | 1,45 | 11,27 | 9,64 |
| Nb | 17,55 | 5,84 | 19,38 | 10,48 |
| W | 29,05 | 4,95 | 31,43 | 8,59 |

На свойства никелевых сплавов большое влияние оказывает дисперсионное упрочнение матрицы за счет выделения γ' -фазы кубической морфологии. Жаропрочность сплавов, упрочненных когерентными с матрицей выделениями упорядоченной γ' -фазы, зависит от состояния этой фазы, кинетики изменения структуры и в значительной степени определяется термодинамической устойчивостью системы ($\gamma+\gamma'$) [11]. В связи с этим провели электронно-микроскопические исследования на фольгах с использованием микроскопа ЭМВ-100Л. Идентификация фазового состава, определение размеров и объемной доли выделений проводились по микродифракционным картинам.

Исследования показали, что наблюдается сильная неоднородность дисперсности и морфологии частиц вторичной γ' -фазы, в масштабах дендритной ячейки литого немодифицированного сплава ЖС6У. В осях дендритов выделяются мелкие и регулярные по форме выделения γ' -фазы, частично треугольной формы, а в межосных пространствах – значительно более грубые частицы неправильной морфологии (Рисунок 5, а). Наряду с мелкими частицами (0,8 мкм) γ' -фазы наблюдаются крупные, скоагулированные выделения (свыше 4 мкм) по границам которых возникают и распространяются микротрещины. Вблизи карбидов заметна значительная коагуляция частиц γ' -фазы, имеющей округлую форму и хаотичное расположение в матрице. Такая структура металла обуславливает растворение γ' -фазы в γ -твердом растворе при высоких температурах, что приводит к разупрочнению сплава и понижению его жаропрочности [12].

Количество и морфология γ' -фазы в модифицированном сплаве значительно отличаются от таковых в немодифицированном. Модифицирование формирует более дискретные мелкодисперсные выделения γ' -фазы большей частью квадратной либо прямоугольной формы (Рисунок 5, б). При введении 0,01 % карбонитрида титана размер выделений γ' -фазы составляет 0,8-1,2 мкм, при 0,03 % тугоплавких частиц – 0,4-0,6 мкм. При дальнейшем увеличении концентрации тугоплавких частиц γ' -фаза достигает размеров в 0,2-0,3 мкм с большой плотностью упаковки в матрице. Выделения γ' -фазы выравниваются по размерам, их форма после длительных испытаний не изменяется и

располагаются они вдоль кристаллографических плоскостей с очень малым расстоянием между ними.

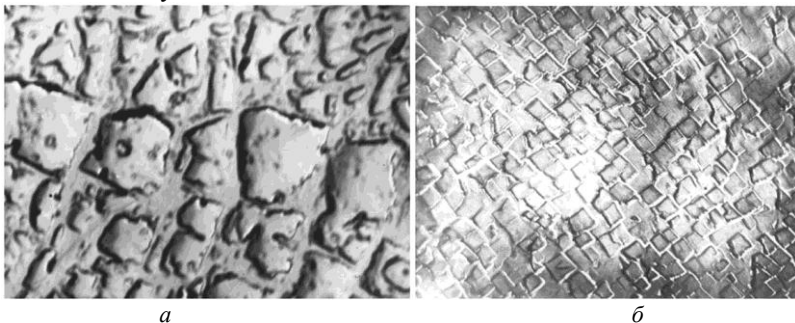


Рисунок 5 – Упрочняющая γ' -фаза ($\times 18000$) в немодифицированном (а) и модифицированном (б) сплавах

Для повышения термической стабильности сплавов необходимо иметь на границах зерен термодинамически стабильное фазовое состояние, что и достигается введением тугоплавких дисперсных частиц карбонитрида титана. В этом случае прочность определяется главным образом размером и распределением γ' -фазы. Это и подтверждают экспериментальные результаты, показавшие незначительное возрастание величины γ' -фазы в зависимости от времени выдержки при температуре испытания $950\text{ }^{\circ}\text{C}$. Очевидно, ускоренный процесс растворения и коагуляции γ' -фазы в немодифицированном сплаве и приводит к снижению его прочностных свойств.

Ввод в расплав сплава частиц карбонитрида титана приводит к образованию малоугловых разориентировок между кристаллитами. Мелкие частицы γ' -фазы когерентны с матрицей и имеют кубоидную форму, что свидетельствует о резком торможении частицами рекристаллизационных процессов. Уменьшение угла разориентировки при вводе частиц приводит соответственно к уменьшению скорости диффузионных процессов [13], что в свою очередь оказывает существенное влияние на процесс формирования границ элементов структуры и субструктуры. Трансформация высокоугловых границ в малоугловые в результате модифицирования приводит к ощутимой утрате ими активности не только как мест образования центров рекристаллизации, но и как потенциальных мест образования карбидов. Прямым следствием торможения рекристаллизации в модифицированном сплаве является уменьшение среднего размера зерна.

Таким образом, структура модифицированного сплава состоит из двух когерентно связанных фаз: γ -твердого раствора и дисперсной γ' -фазы кубической формы, однородных по составу, размеру и морфологии как в осях так и в межосных пространствах. Упрочняющая γ' -фаза в модифицированном сплаве имеет более высокие термическую стабильность и температуру полного растворения, чем в сплавах традиционного легирования. Такие изменения

сплава в процессе модифицирования обуславливают соответствующие изменения его механических и жаропрочных свойств.

Практическая реализация метода комплексного модифицирования жаропрочных сплавов в технологических процессах изготовления литых изделий может повысить долговечность лопаток турбин и обеспечит увеличение ресурса работы газотурбинных двигателей.

Список использованных источников: 1. Каблов Е. Н. Литые лопатки газотурбинных двигателей (сплавы, технология, покрытия). – М.: МИСиС, 2001. – 632 с. 2. Предтеченский М.Р., Черепанов А.Н. и др. Плазмохимический синтез нанопорошков тугоплавких соединений и их применение для модифицирования конструкционных сталей и сплавов // Литейщик России. – 2010. – № 3. – С. 28-29. 3. Фаткулин О.Х., Офицеров А.А. Модифицирование жаропрочных никелевых сплавов дисперсными частицами тугоплавких соединений // Литейное производство. – 1993. – № 4. – С. 13-14. 4. Затоловский С.С. Суспензионная разливка. – Киев: Наук. думка, 1981. – 260 с. 5. Сабуров В.П. Упрочняющее модифицирование стали и сплавов // Литейное производство. – 1998. – № 9. – С. 7-8. 6. Еремин Е.Н. Применение модифицирования для повышения свойств кольцевых заготовок из азотосодержащих нержавеющей сталей, полученных способом ЦЭШЛ // Современная электрометаллургия. – 2006. – № 3. – С. 3-7. 7. Еремин Е.Н., Миннеханов Г.Н. и др. Исследование свойств порошка карбонитрида титана, полученного плазмохимическим синтезом // Омский научный вестник. – 2010. – № 1 (85). – С. 61-64. 8. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов // Новосибирск: Наука, 1986. – 304 с. 9. Логунов А. В., Петрушин Н.В. и др. Прогнозирование влияния структурных факторов на механические свойства жаропрочных сплавов // МиТОМ. – 1981. – № 6. – С. 16-20. 10. Пигрова Г.Н., Левин Е.Е. Карбидные фазы в жаропрочных сплавах на никелевой основе // Физика металлов и металловедение. – 1972. – Т. 33. – Вып. 6. – С. 1297-1309. 11. Горностырѳев Ю.Н., Бахтеева Н.Д. Роль внутренних напряжений в эволюции морфологии частиц γ' -фазы в никелевых сплавах при высокотемпературной ползучести // Физика металлов и металловедение. – 1993. – Т. 76. – Вып. 6. – С. 940-948. 12. Петрушин Н.В., Логунов А.В. и др. Структурная стабильность никелевых жаропрочных сплавов при высоких температурах // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1984. – № 5. – С. 39-83. 13. Бокштейн С.З. Диффузионные параметры границ зерен γ/γ' в сплаве на никелевой основе // ДАН СССР, 1980. – Т. 253. – №6. – С. 1337.

Поступила в редколлегию 15.06.2011

Bibliography (transliterated): 1. Kablov E. N. Liteye lopatki gazoturbinyh dvigatelej (splavy, tehnologija, pokrytija). – M.: MISiS, 2001. – 632 s. 2. Predtechenskij M.R., Cherepanov A.N. i dr. Plazmohimicheskij sintez nanoporoshkov tugoplavkih soedinenij i ih primenenie dlja modifizirovanija konstrukcionnyh stalej i spлавov // Litejwjk Rossii. – 2010. – № 3. – С. 28-29. 3. Fatkulin O.H., Oficerov A.A. Modifizirovanie zharoprochnyh nikeljevych сплавov dispersnymi chasticami tugoplavkih soedinenij // Litejnoe proizvodstvo. – 1993. – № 4. – С. 13-14. 4. Zatolovskij S.S. Suspenzionnaja razlivka. – Kiev: Nauk. dumka, 1981. – 260 s. 5. Saburov V.P. Uprochnjajuemoe modifizirovanie stali i сплавov // Litejnoe proizvodstvo. – 1998. – № 9. – С. 7-8. 6. Eremin E.N. Primenenie modifizirovanija dlja povyshenija svojstv kol'cevych zagotovok iz azotosoderzhawih nerzhawejuwih stalej, poluchennyh sposobom CJeShL // Sovremennaja jelektrometallurgija. – 2006. – № 3. – С. 3-7. 7. Eremin E.N., Minnehanov G.N. i dr. Issledovanie svojstv poroshka karbonitrida titana, poluchennogo plazmohimicheskim sintezom // Omskij nauchnyj vestnik. – 2010. – № 1 (85). – С. 61-64. 8. Avvakumov E.G. Mеханиcheskie meto-dy aktivacii himicheskikh processov // Novosibirsk: Nauka, 1986. – 304 s. 9. Logunov A. V., Pet-rushin N.V. i dr. Prognozirovanie vlijanija strukturnyh faktorov na mehanicheskie svojstva zharoprochnyh сплавov // MiТОМ. – 1981. – № 6. – С. 16-20. 10. Pigrova G.N., Levin E.E. Karbidnye fazy v zharoprochnyh сплавah na nikeljevoj osnove // Fizika metallov i metallovedenie. – 1972. – Т. 33. – Вып. 6. – С. 1297-1309. 11. Gornostyrjov Ju.N., Bahteeva N.D. Rol' vnutrennih naprjazhenij v jevolucii morfologii chastic γ' -fazy v nikeljevych сплавah pri vysokotemperaturnoj ползучести // Fizika metallov i metallovedenie. – 1993. – Т. 76. – Вып. 6. – С. 940-948. 12. Petrushin N.V., Logunov A.V. i dr. Strukturnaja stabil'nost' nikeljevych zharoprochnyh сплавov pri vysokih температурах // Metallovedenie i termicheskaja obrabotka metallov. – 1984. – № 5. – С. 39-83. 13. Bokshtejn S.Z. Diffuzionnye parametry granic зерен γ/γ' v сплаве на никелевой основе // DAN SSSR, 1980. – Т. 253. – №6. – С. 1337.