

На правах рукописи

01-1-1-1

КАБЛОВ ДМИТРИЙ ЕВГЕНЬЕВИЧ

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОВЕДЕНИЯ АЗОТА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ
МОНОКРИСТАЛЛОВ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ И
ПОВЫШЕНИЕ ИХ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ

05.16.09 – Материаловедение (машиностроение)

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук



Москва – 2012

Работа выполнена в Московском Государственном Техническом
Университете им. Н.Э. Баумана и Всероссийском научно-исследовательском
институте авиационных материалов

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Герасимов Сергей Алексеевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Ягодкин Юрий Дмитриевич

доктор технических наук, профессор
Третьяков Анатолий Федорович

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт Металлургии и
Материаловедения имени А.А. Байкова
Российской академии наук

Защита состоится «21» 06 2012 года в 14 часов 30 на заседании
диссертационного совета Д 212.141.04 в Московском Государственном
Техническом Университете им. Н.Э. Баумана по адресу: 105005, г. Москва,
2-я Бауманская ул., д. 5.

Ваш отзыв на автореферат в одном экземпляре, заверенный печатью
организации, просим направлять по адресу: 105005, г. Москва, 2-я
Бауманская ул., д. 5, МГТУ им. Н.Э. Баумана.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МГТУ им. Н.Э. Баумана.

Автореферат разослан «22» 05 2012 г.

Телефон для справок: 8499-267-09-63

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат технических наук, доцент

НТБ МГТУ им. Н.Э. Баумана



1997114
Каблов Д.Е. Закономерности

Семенов В.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Необходимость дальнейшего повышения температуры газа на входе в турбину высокого давления до 2000 - 2200 К (т.е. на 300 – 400 К выше температуры газа на современных газотурбинных двигателях (ГТД) 4-го поколения) потребовало разработки нового поколения жаропрочных сплавов с монокристаллической структурой. Это позволило улучшить тактико-технические характеристики двигателей, их надежность и ресурс.

Многочисленными исследованиями показано, что получить высококачественные лопатки с бездефектной монокристаллической структурой возможно только при использовании для их отливки сплавов с ультранизким содержанием в них вредных примесей, в частности азота. Это обусловлено тем, что образующиеся при содержании этого элемента выше критического значения нитриды и карбонитриды выделяются внутри монокристалла и являются, с одной стороны, концентраторами напряжений, инициирующими зарождение трещин, а с другой стороны, источником гетерогенного зарождения «паразитных» зерен другой ориентировки. В результате существенно снижается выход годных лопаток, а также уровень и стабильность их эксплуатационных свойств.

Для решения этих проблем и совершенствования технологии получения лопаток из монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов необходимо изучение условий и механизмов образования нитридов и карбонитридов и связанного с их появлением образования паразитных зерен.

Цель работы. Разработка эффективных методов повышения эксплуатационных характеристик монокристаллических жаропрочных сплавов на основе исследования влияния содержания азота на структуру и свойства жаропрочных сплавов.

Для достижения этой цели необходимо решить следующие задачи.

1. Провести термодинамический анализ и экспериментальные исследования поведения примеси азота при получении монокристаллов жаропрочных никелевых сплавов.

2. На основе результатов термодинамического анализа, и экспериментальных данных о влиянии примеси азота на структуру монокристаллических заготовок предложить способы оптимизации содержания азота в монокристаллах жаропрочного никелевого сплава с точки зрения улучшения его механических свойств при высоких температурах.

3. Разработать модель образования кристаллитов произвольной ориентировки в монокристаллической заготовке никелевого жаропрочного сплава при повышенном содержании в нем азота.

4. Опробовать результаты исследований при получении опытных и промышленных партий монокристаллических заготовок жаропрочных никелевых сплавов.

Научная новизна

1. Методами термодинамического анализа установлено предельно допустимое содержание азота – не более 0,0010 % (масс.), не вызывающее появления паразитных зерен в монокристаллах жаропрочного никелевого сплава заданного химического состава.

2. Впервые установлены основные закономерности поведения примеси азота в жаропрочных никелевых сплавах на различных этапах отливки монокристаллических заготовок и выявлено неравномерное распределение азота при его повышенном содержании по высоте монокристалльных отливок. Установлено, что азот, вопреки известным представлениям, преимущественно концентрируется в области отливки, прилегающей к стартовому конусу, снижая эксплуатационные свойства.

3. Установлено влияние азота на макро- и микроструктуру монокристаллов, их эксплуатационные характеристики и предложен механизм влияния азота на образование зерен произвольной ориентировки на поверхности монокристаллов.

4. Установлены термодинамические и кинетические закономерности поведения азота и его распределения в структуре при получении монокристаллов жаропрочных никелевых сплавов.

Практическая ценность

1. Определены источники поступления азота в сплавы на различных этапах плавки и отливки монокристаллических лопаток и с помощью термодинамического анализа и экспериментальных исследований найдены условия для максимально полного удаления азота из расплава в вакууме.

2. Разработана опытно-промышленная технология высокотемпературной вакуумной обработки жаропрочных никелевых сплавов для монокристаллического литья лопаток ГТД, обеспечивающая получение в сплавах ультра низкого содержания азота (менее 0,0010 %).

4. При выплавке промышленных партий жаропрочного никелевого сплава ЖС30-ВИ повышен выход годных лопаток с монокристаллической структурой у потребителя (ОАО КМПО, г. Казань).

5. Результаты работы использованы при разработке технологии выплавки высокожаропрочных монокристаллических ренийсодержащих сплавов ВЖМ4-ВИ, ВЖМ5-ВИ. Полупромышленные партии металла этих сплавов были поставлены на ОАО «Авиадвигатель», г. Пермь.

Достоверность результатов работы обеспечена согласованностью результатов термодинамического и кристаллографического анализов, а также экспериментальных результатов, полученных с использованием современных методов исследования структуры, фазового состава и свойств изучаемых сплавов, и подтверждена результатами статистической обработки результатов экспериментов.

Апробация работы. Результаты диссертации доложены и обсуждены на научных семинарах кафедры «Материаловедение» МГТУ им. Н.Э. Баумана, на Международной Научно-технической Конференции «Научные идеи С.Т.

Кишкина и современное материаловедение» 25-26 апреля 2006 года, г. Москва, на Научно-технической Конференции «Проблемы и перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР» 16-17 июня 2011 года, г. Екатеринбург, на V Всероссийской научно-технической конференции 7-9 декабря 2011г. в г. Уфа.

Публикации. Основное содержание диссертационной работы изложено в пяти научных работах в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, и трех тезисах докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов, списка литературы. Работа изложена на 205 страницах, содержит 97 рисунков и 33 таблиц. Библиография включает 84 наименования.

Основное содержание работы

Введение раскрыта актуальность темы, обоснована цель, сформулированы задачи, научная новизна и практическое значение диссертационной работы..

В **Главе 1** проведен анализ литературы. Отмечено, что недостаточно исследованы источники поступления и закономерности поведения вредных примесей, в частности азота, на различных этапах выплавки сплавов и последующей отливки деталей с монокристаллической структурой. Ограничены данные по влиянию примеси азота на формирование структуры монокристаллов. На основании анализа литературных источников сформулированы цели и задачи исследования.

В **Главе 2** приведены материалы, методика их исследований и испытаний.

Объектом исследования был литейный высокожаропрочный сплав для монокристаллического литья ЖС30-ВИ (ТУ 1-92-177-91), предназначенный для изготовления турбинных и сопловых лопаток газотурбинных двигателей. Химический состав сплава приведен в табл. 1.

Таблица 1.

Содержание основных легирующих элементов в сплаве ЖС30-ВИ

Марка сплава	Содержание элементов, % (масс.)									
	C	Cr	W	Mo	Co	Al	Ti	Hf	Nb	Ni
ЖС30-ВИ	0,11-0,20	5,0-9,0	10,5-12,5	0,4-1,0	7,5-9,5	4,8-5,8	1,4-2,3	0,3-1,2	0,4-1,4	ост.

Плавку проводили в вакуумной индукционной печи ВИАМ 2002 с ёмкостью тигля 10 кг на свежих шихтовых материалах. Разливку металла проводили в стальную трубу с внутренним диаметром 70 мм. Содержание легирующих элементов определяли методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и химико-атомно-эмиссионного спектрального анализа.

Содержание углерода определяли на анализаторе фирмы Leco CS600, а

содержание газов (кислорода и азота) – на анализаторах фирмы Leco TC-436 и Leco TCH 600.

Отливку монокристаллических заготовок диаметром 16 мм проводили на установке УВНК-9А для литья деталей с направленной и монокристаллической структурой. Предварительно в готовые прокалённые керамические формы устанавливали затравки с ориентировкой $\langle 001 \rangle$ вдоль оси роста. Расплавленный металл заливали в нагретые керамические формы, после чего начинался процесс направленной кристаллизации монокристаллов при движении формы с заданной скоростью вниз из зоны нагрева в зону охлаждения.

Проводили испытания на кратковременную и длительную прочность с записью деформации ползучести образцов литого жаропрочного сплава с монокристаллической структурой ЖС30-ВИ с кристаллографической ориентацией $\langle 001 \rangle$, испытания на малоцикловую усталость (МЦУ) в условиях циклического растяжения при коэффициенте асимметрии $R = 0,1$, при частоте нагружения 1 Гц и температуре 900 °С. Структуру сплава исследовали методами светлой и сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного локального химического анализа, фрактографии.

В третьей главе изложены результаты термодинамического анализа влияния азота на фазовый состав нитридов в сплаве ЖС30-ВИ а также исследованы способы очистки никелевого расплава от азота. Термодинамические расчеты выполнены с помощью компьютерной программы «Тетра». Анализ бинарных диаграмм состояния с азотом показал, что возможно существование нитридов HfN , Hf_3N_2 , Hf_4N_3 , Nb_2N , Nb_4N_3 , NbN , Cr_2N , CrN , Ti_2N , TiN . Установлено, что содержание азота в исходной шихте 0,005 % (масс.) является определяющим фактором образования нитридов титана TiN и гафния HfN в количествах, приводящих к нарушению процесса получения монокристаллов и образованию различных дефектов. Другие нитриды термодинамически маловероятны.

Рассчитана величина допустимой концентрации азота, не приводящая к образованию нитридов титана. Нитрид титана не образуется при содержании азота менее 0,0015 % масс, а нитрид гафния образуется во всем интервале расчетного содержания азота. Нитрид гафния практически исчезает только при содержании 0,000001 % масс азота.

Основным источником попадания в сплав азота являются легирующие металлы, суммарно хром, титан, вольфрам и ниобий вносят около 0,005 % азота. Продолжительность выдержки расплава для удаления азота при данной температуре составляла 10-15 минут. Уровень вакуума в плавильной камере изменялся в пределах $(1 - 5) \cdot 10^{-3}$ мм. рт. ст.

На рис. 1 приведено изменение содержания азота в сплаве ЖС30-ВИ в процессе выдержки расплава при разных температурах. Видно, что при температурах расплава 1560 и 1620 °С азот удалился незначительно, и только после выдержки при 1680 °С его содержание понизилось до 0,0007 %.

По полученным экспериментальным и расчетным данным рассчитана средняя скорость удаления азота из сплава. Процесс удаления азота включает стадию диссоциации нитридов титана и гафния, массоперенос диффузией и

конвекцией атомов азота на поверхность расплава и десорбцию их в газовую фазу. Скорость деазотации повышается с температурой и составляет 0,26 г/(с·кг) при 1680 °С. Зависимости содержания азота C_N , % (масс.) и скорости удаления азота V [г/(с·кг)] от времени τ [мин] и температуры t [°С] аппроксимированы выражениями:

$$C_N = 10^{-6}\tau^2 - 0,0001\tau + 0,0051 \quad \text{и} \quad V = 3 \cdot 10^{-13} \cdot \exp(0,0109 \cdot t).$$

Макроструктуру выявляли травлением. Оказалось, что в сериях по 9 образцов из трех плавок, содержащих соответственно 0,0005, 0,0015, 0,0020 % (масс.) азота, количество образцов с паразитными кристаллами монотонно растет и составляет соответственно 1, 4 и 6 штук (Рис. 2).

В металле с повышенным содержанием азота последний распределяется неравномерно по высоте отлитых монокристаллов. Наибольшее количество азота (0,002 - 0,0015 %) обнаружено в нижней и в средней части заготовок, в верхней части заготовок концентрация азота понижается (до 0,0006-0,0008 %). В металле с низким содержанием азота (0,0005 %) азот равномерно распределяется по всей высоте заготовки (0,0005-0,0007 %).

Такое неравномерное распределение азота в заготовках свидетельствует о том, что при направленном затвердевании не происходит вытеснения нитридов и карбонитридов растущим монокристаллом в верхнюю часть заготовки, возможно азот оказывается захваченным в твердом растворе и/или в виде включений, поэтому процесс образования зародышей произвольных «паразитных» зерен, может происходить не в жидкой, а в твердой фазе. Поэтому была предложена кристаллогеометрическая модель влияния азота на образование паразитных зерен в растущей монокристаллической заготовке, основанная на современных представлениях о структурных превращениях в твердом состоянии. В ней предполагается, что зарождение этих кристаллитов происходит не в жидкой фазе на частицах нитрида титана как подложках, а в результате цепочки твердофазных реконструкций решетки матрицы при выделении избыточного растворенного азота с образованием нитрида титана. Модель основана на известной модели полиморфного и эвтектоидного превращений, как реконструкции координационных полиэдров. Растворение азота в гранецентрированной кубической решетке никеля приводит к развороту параллельных граней октаэдрической пустоты и образованию призмы, т.е. двойника по плоскости {113} (см. рис. 3). Тригональная призма, захватывая растворенный атом азота, снимает напряжения в решетке растворителя, и затем преобразуется в ГЦК-структуру нитрида титана, оставляя в решетке матрицы двойники в растущем кристалле. Последние и порождают образование в матрице блоков другой ориентировки.

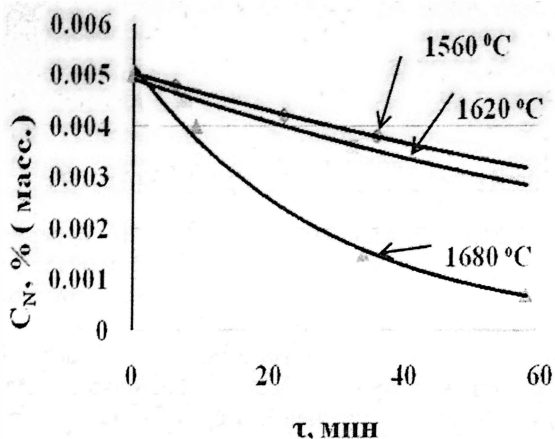


Рис. 1. Изменение содержания азота C_N в сплаве ЖС30-ВИ в ходе выдержки расплава при разных температурах

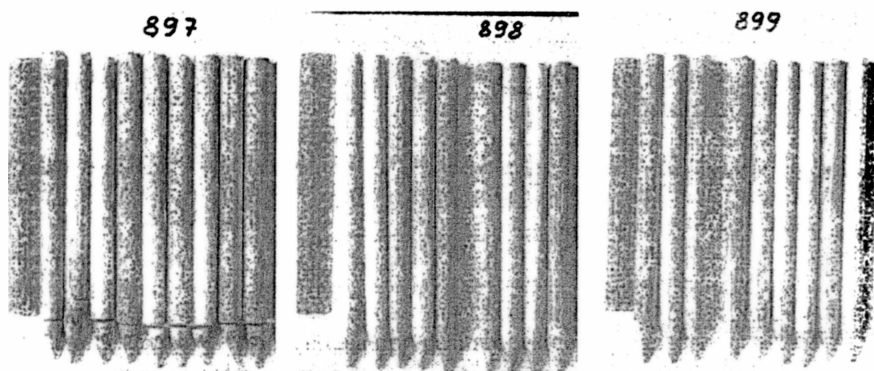


Рис. 2. Макроструктура образцов сплава ЖС30-ВИ с различным содержанием азота в заготовках. Содержание азота в плавках 897, 898, 899 (указаны сверху) составляет соответственно 0,0005, 0,0015 и 0,0020 % (масс.)

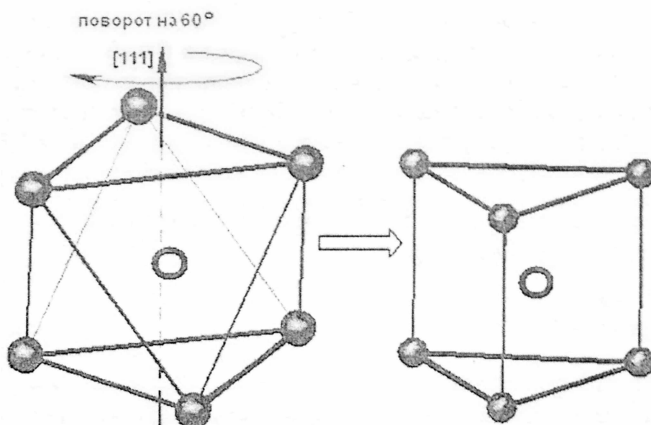


Рис. 3. Модель преобразования ГЦК-решетки в двойник по плоскости (113) под влиянием азота (показан в центре октаэдрической пустоты в виде пустого кружка).

Глава 4 посвящена изучению влияния примеси азота на свойства жаропрочных монокристаллических сплавов и морфологию карбидов.

Были проведены испытания сплава ЖС30-ВИ на длительную прочность (до 500 ч) при температуре 900 °С и напряжении 310 МПа с записью деформации ползучести. Из первичной кривой ползучести для каждого испытанного образца определено время накопления деформации ползучести $\varepsilon=0,5$ и 1 % ($\tau_{0,5}$ и τ_1 соответственно) и время до разрушения τ_r . Полученные значения приведены в табл. 2. Видно, что при снижении содержания азота сопротивление ползучести повышается.

Таблица 2.

Влияние содержания азота в сплаве ЖС30-ВИ на характеристики длительной прочности при температуре 900°С и напряжении 310 МПа

Содержание азота, % (масс.)	$\tau_{0,5}$, ч	τ_1 , ч	τ_r , ч
0,002	115	165	423
0,0015	155	195	475
0,0005	185	233	529

Время до разрушения сплава с низким содержанием азота (0,0005 %) выше 500 ч, тогда как у сплава с высоким содержанием азота (0,0020 %) оно менее 500 ч и не удовлетворяет нормам по паспорту на сплав ЖС30-ВИ.

Наиболее высокие значения относительного удлинения и сужения при испытаниях на кратковременный разрыв при 20 и 900 °С получены на металле с

самым низким содержанием азота (0,0005 %).

Результаты испытаний монокристаллов сплава ЖС30-ВИ с ориентировкой <001> с разным содержанием азота на малоцикловую усталость (МЦУ) приведены в табл. 3.

Таблица 3.

Результаты испытаний на МЦУ образцов монокристаллических образцов сплава ЖС30-ВИ в зависимости от содержания азота

Параметры испытаний	Максимальное напряжение цикла $\sigma = 785$ МПа, температура испытания 900 °С		
	0,0005	0,0015	0,0020
Содержание азота, % (масс.)	0,0005	0,0015	0,0020
Число испытанных образцов	5	4	5
Интервал числа циклов до разрушения, $N_{ц}$	7020 – 16700	4890 – 16000	3920 – 12350
Среднее число циклов до разрушения, $N_{ц}$	13400	10700	9100

При повышении содержания азота с 0,0005 до 0,0020 % (масс.) среднее число циклов до разрушения уменьшается в 1,5 раза. Влияние количества азота на МЦУ сплава ЖС30-ВИ может быть связано с количеством, формой и размером карбидов, образующихся в процессе кристаллизации сплава, поскольку при исследовании закономерностей поведения азота при выплавке монокристаллического жаропрочного сплава ЖС30-ВИ была выявлена зависимость между содержанием в сплаве азота и формой выделяющихся при кристаллизации сплава карбидов. Результаты исследований влияния содержания азота в сплаве на его структуру и фазовый состав описаны в Главе 5.

В Главе 5. выполнено исследование влияния содержания азота на структурно-фазовое состояние сплава ЖС30-ВИ.

Типичный фазовый состав сплава ЖС30-ВИ с равноосной и направленной кристаллизацией может быть описан в среднем так: количество основной упрочняющей γ' - фазы в пределах 58-60 %, содержание карбидов типа MC в пределах 0,8 – 1,0 %. В основном это карбид TiC. После термической обработки по режиму 1230°C – 5 часов карбидные реакции смещаются в область образования более тугоплавких карбидов на основе NbC и HfC.

Дендритная структура образцов в литом состоянии показана на рис. 5. Во всех исследованных образцах сохраняется характер ликвации, аналогичный шихтовой заготовке: оси дендритов обогащены W и Co, а межосные пространства - Al, Ti, Mo, Cr и Nb. При этом наиболее сильно ликвируют W, Ti и Nb, а с увеличением содержания азота в материале от 0,0005 до 0,0020% (масс.) коэффициенты ликвации основных легирующих элементов в литом состоянии увеличиваются. В междендритной области обнаружены: γ' - эвтектическая, первичные карбиды MC на основе Nb и Ti, оксиды. В плавках с содержанием азота 0,0020% (масс.) во всех состояниях также наблюдаются карбиды M_6C .

Термическая обработка приводит к выравниванию химического состава, коэффициенты ликвации легирующих элементов (за исключением вольфрама) близки к единице. По данным количественного металлографического анализа междендритное расстояние в образце плавки с 0,0005 % (масс.) азота, составляет $278,1 \pm 5,4$ мкм. Это ниже, чем в плавках с содержанием азота 0,0020 % (масс.), где оно колеблется от плавки к плавке в пределах $290,3 \pm 6,8$ мкм до $294,6 \pm 6,5$ мкм. Это способствует более полному выравниванию локального химического состава в ходе термической обработки, что, в свою очередь приводит к образованию более однородной структуры материала. Частицы упрочняющей γ' -фазы имеют кубическую морфологию (Рис. 5). Размеры частиц γ' -фазы в осях и междендритных областях для образцов с разным содержанием азота между собой не отличаются. Наибольшее влияние содержание азота в сплаве оказывает на размер, морфологию и распределение карбидов (Рис. 6). При содержании азота 0,0020 % (масс.) карбиды зарождаются на нитридах (нитрид в центре карбида), имеют кубическую морфологию, расположены в междендритном пространстве, встречаются даже в эвтектической фазе.

При содержании азота 0,0005 % (масс.) карбиды (карбидная эвтектика) имеют шрифтовую морфологию (типа иероглифического письма), расположены в междендритном пространстве. Карбиды крупнее, чем в образце с содержанием азота 0,0020 % (масс.)

При повышенном содержании азота – свыше 0,0010 % (фактически 0,0014 – 0,0027 %) образуются довольно крупные включения округлой или полиэдрической формы, а при низком содержании азота (0,0005 – 0,0007 %) образуются тонкодисперсные игольчатые включения. Согласно данным калориметрического анализа в металле с высоким содержанием азота выделение крупных огранённых карбидов начинается раньше, чем выделение тонкодисперсных карбидов шрифтовой морфологии в металле с низким содержанием азота. Этот факт был дополнительно подтвержден экспериментально. Для этого образцы сплава ЖС30-ВИ, имеющие в структуре карбиды соответственно ограненной и шрифтовой морфологии были подвергнуты закалке в воде от 1285 и 1345 °С (выдержка 10 минут). В интервале температур 1285-1345 °С происходит выделение карбидов шрифтовой морфологии. При этом морфология ограненных карбидов остается неизменной, т.е. их выделение происходит при более высокой температуре.

Таким образом, впервые была выявлена закономерность в образовании морфологии карбидов в сплаве ЖС30-ВИ в зависимости от содержания в нем азота: в сплаве с повышенным содержанием азота (более 0,0010 %) образуются ограненные карбиды МС при более высокой температуре расплава в условиях их достаточно свободного роста. Карбиды же шрифтовой морфологии, образуются при более низкой температуре расплава.

Образование ограненных карбидов МС происходит на подложке, и материалом такой подложки могут быть нитриды титана, параметры которых наиболее близки к параметру решетки карбидов МС. Образующиеся при

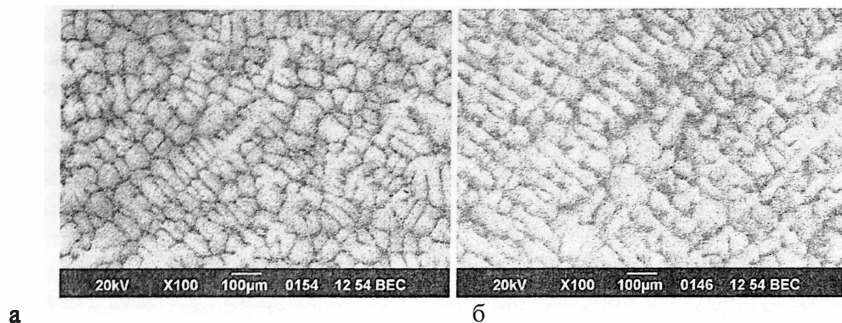


Рис. 4. Дендритная структура сплава ЖС30-ВИ, содержащего 0,0020 (а) и 0,0005% (масс.) азота (б)

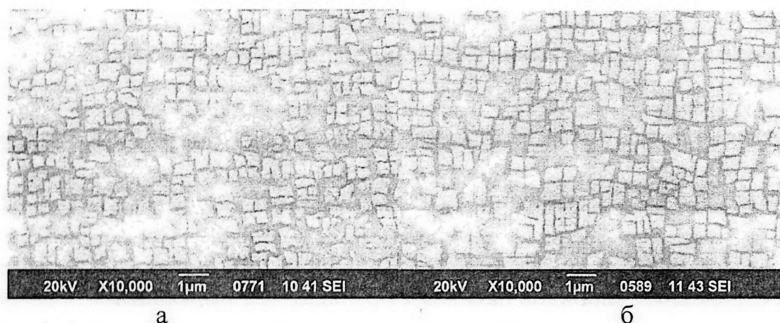


Рис. 5. Структура γ' –фазы в оси дендрита направленно кристаллизованного сплава ЖС30-ВИ (а) с большим (0,0020 % (масс.)) и (б) малым (0,0005 % (масс.)) содержанием азота

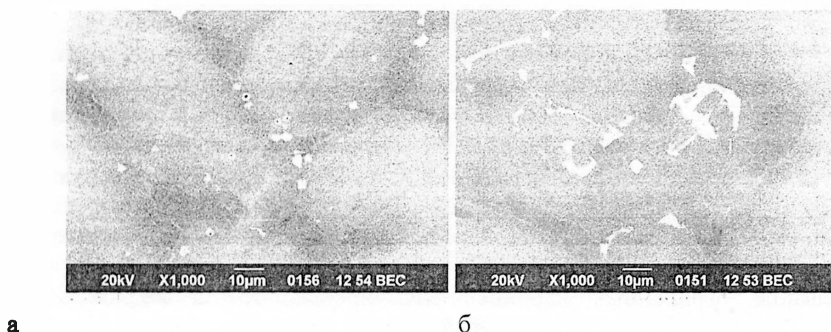


Рис. 6. Равноосная (кубическая) морфология карбидов при содержании азота 0,0020 % (масс.) (а) и шрифтовая морфология при 0,0005 % (масс.) азота (б)

кристаллизации в расплаве нитриды титана, являясь подложкой для зарождения на них карбидов МС, облегчают более ранние условия их зарождения и способствуют их выделению в неблагоприятной ограненной форме. При низком содержании азота в сплаве (менее 0,0010 %) отсутствуют условия для образования ограненных карбидов МС.

Образующиеся в теле монокристаллов крупные карбиды нарушают монолитность монокристаллов и являются источником дополнительных напряжений, инициирующих зарождение трещин. Являясь очагом разрушения, крупные карбиды могут оказывать отрицательное влияние на усталостную прочность литейных жаропрочных сплавов. Кроме того, в данной работе установлено, что в монокристаллических отливках образуется микропористость, что также приводит к снижению свойств сплавов.

В образцах с содержанием азота 0,0020 % (масс.) объемная доля пор выше, а количество карбидов меньше, чем в образце с содержанием азота 0,0005 % (масс.) Во всех образцах наблюдается неравномерное распределение количества карбидов и пор по высоте слитка. При этом в образцах с содержанием азота 0,0020 % (масс.) самая низкая пористость и самое высокое содержание карбидов наблюдаются в нижней части слитка, а в образце с содержанием азота 0,0005 % (масс.) наоборот.

На рентгеновской прямой полюсной фигуре (002) сплава ЖС30-ВИ с содержанием азота 0,0020 % (масс.) наблюдается большое количество блоков, основная часть блоков отклонена от направления роста $\langle 001 \rangle$ кристалла на 6° . Эта величина соответствует отклонению ориентировки Бейна от ориентировки Курдюмова-Закса согласно предложенной выше модели образования произвольных кристаллитов как цепочки реконструкций координационных полиэдров, тем самым предложенная выше модель подтверждается. Из данных рентгеноструктурного анализа следует также, что при увеличении содержания азота в материале увеличивается количество блоков при направленной кристаллизации.

Согласно выполненному фрактографическому исследованию изломов понижение содержания азота в сплаве приводит к увеличению его пластичности, что выражается в уменьшении доли излома, занятой разрушением по карбидной эвтектике, и увеличению доли пластичного ямочного рельефа. В образце с содержанием азота 0,0020 % (масс.) отмечено более высокое содержание пор в изломе, что способствует снижению времени до разрушения.

Во всех образцах (вне зависимости от содержания азота) как при испытаниях на длительную прочность, так и при испытаниях на ползучесть, проходят аналогичные процессы, типичные для литейных никелевых жаропрочных сплавов. В головках образцов происходит коагуляция частиц γ' -фазы, частицы γ' -фазы сохраняют кубическую форму. В рабочей части образцов происходит вытягивание и сращивание частиц γ' -фазы (формирование рафт-структуры), образующиеся пластины ориентированы перпендикулярно оси приложенного напряжения. Изменений фазового состава сплава (в частности, карбидных превращений) как при содержании азота 0,0005 % (масс.), так и при

содержании азота 0,0020 % (масс.), не происходит. Характер ликвационной неоднородности остаётся прежним, не происходит полного выравнивания локального химического состава. Сплав ЖС30-ВИ при воздействии температуры и напряжения в изученном диапазоне остаётся структурно стабильным.

Пористость в образцах после испытаний на ползучесть по сравнению с исходным состоянием (после направленной кристаллизации) увеличивается от 0,01 до 0,03 % в образце с содержанием азота 0,0005 % (масс.), и от 0,02 до 0,04 % в образце с содержанием азота 0,0020 % (масс.). Снижение пластичности материала подтверждают данные анализа количества, площади, глубины, раскрытия вторичных трещин в зоне разрушения образцов с различным содержанием азота после испытаний на ползучесть: наибольшее количество трещин, которые также имеют максимальную глубину, площадь и раскрытие, наблюдается в образце с содержанием азота 0,0020 % (масс.), а минимальное – в образце с содержанием азота 0,0005 % (масс.)

При испытаниях на малоцикловую усталость при 900⁰С и напряжении 785 МПа зарождение разрушения всех образцов, не зависимо от содержания азота - многоочаговое. Очагами зарождения трещин, как правило, являются поры, эвтектика, карбидные скопления и рекристаллизованные зёрна. Чем больше в материале подобных структурных составляющих, тем ниже долговечность образцов при циклическом нагружении. В исследованных образцах с повышением содержания азота пористость, ликвация легирующих элементов (а, следовательно, и объёмная доля эвтектической фазы) увеличивается, и, соответственно, долговечность образцов при циклическом нагружении снижается.

Таким образом, исследования эволюции структурно-фазового состояния в ходе получения монокристаллов и при одновременном воздействии температуры и напряжения показали, что сплав ЖС30-ВИ при снижении содержания в нём азота имеет более однородную стабильную структуру, обеспечивающую более высокую пластичность материала и увеличение его механических свойств. В главе 6 описаны результаты практической реализации работы.

Полученные в работе экспериментальные результаты были использованы при разработке основ опытно-промышленной технологии получения ультрачистых по азоту монокристаллических жаропрочных сплавов.

Технология включает следующие периоды плавки:

1. Расплавление шихтовых материалов, в том числе отходов, под вакуумом $(1-5) \cdot 10^{-3}$ мм. рт. ст.
2. Дополнительное легирование расплава до оптимального состава.
3. Повышение температуры расплава до 1680 ± 10 °С и выдержка его при этой температуре в течение 10-15 минут (для плавильного тигля 20-25 кг)
4. Понижение температуры расплава до температуры разливки и слив его в изложницу.

Было проведено производственное опробование предложенной технологии. В условиях промышленного производства сплава ЖС30-ВИ в вакуумной индукционной печи ИСВ 0,6 с ёмкостью тигля 600 кг было выплавлено 5 плавок данного сплава. Учитывая ранее полученные

экспериментальные результаты, температуру никелевого расплава варьировали от 1620 до 1680 °С; с учетом масштабного фактора продолжительность термовременной обработки расплава составляла 35–40 минут.

Анализ результатов показал, что при заниженной температуре расплава (1620 – 1650 °С) содержание азота в металле было выше (0,0011–0,0013 %), чем при более высокой температуре расплава (1680 °С), когда в металле содержалось 0,0005 % азота.

Из металла всех выплавленных плавов в условиях моторостроительного завода были отлиты лопатки с монокристаллической структурой с кристаллографической ориентировкой <001>. При содержании азота в металле менее 0,0010 %, отбраковка лопаток по макроструктуре незначительна; при содержании азота более 0,0010 %, то отмечалась повышенная отбраковка монокристаллических лопаток по макроструктуре (образование в них паразитных зёрен).

Статистические данные моторостроительного завода по количеству брака по макроструктуре лопаток из сплава ЖС30-ВИ, отлитых с монокристаллической структурой из металла с высоким и низким содержанием азота показали: при содержании в сплаве свыше 0,0010 % азота (фактически 0,014 – 0,027 %), брак лопаток составил свыше 80 %, в то время как при низком содержании азота менее 0,0010 % (фактически 0,0006 – 0,0008 %) брак лопаток составил 15 %.

Микроструктуру образцов всех промышленных плавов исследовали на световом микроскопе. В образцах с высоким содержанием азота наблюдались карбидные и карбонитридные включения в виде частиц округлой и полиэдрической морфологии. Значительное их количество располагалось не в междендритных областях, а непосредственно в осях дендритов 2-го порядка. Это свидетельствует об их образовании одновременно с формированием дендритной матрицы основного твердого раствора или даже о том, что эти частицы выделялись из расплава как первичные.

В образцах с низким содержанием азота карбидные выделения имели вытянутую шрифтовую морфологию в виде иероглифического письма и располагались строго в междендритных областях. Выделений карбидов в осях дендритов не обнаружено.

Экспериментальные исследования и производственное опробование показали, что для обеспечения высокой технологичности сплава ЖС30-ВИ при получении монокристаллов с высоким выходом годного необходимо обеспечивать содержание азота в металле на уровне менее 0,0010 % (масс.)

При разработке во ФГУП «ВИАМ» технической документации на новые высокожаропрочные ренийсодержащие сплавы с монокристаллической структурой последнего поколения учтено обязательное требование по ограничению содержания азота:

- сплав ВЖМ4-ВИ ТУ 1-595-1-948-2006
- сплав ВЖМ5-ВИ ТУ 1-595-1-1073-2009

Полученные в работе результаты по снижению содержания азота при

высокотемпературной выдержке расплава были использованы при разработке технологии выплавки вышеуказанных сплавов. В условиях ФГУП «ВИАМ» в промышленной вакуумной индукционной печи емкостью 350 кг были изготовлены промышленные партии металла этих сплавов с содержанием в них азота менее 0,0010 % (фактически 0,0003 – 0,0006 %). Сплавы были поставлены на ОАО «Авиадвигатель» г. Пермь, где были отлиты лопатки с монокристаллической структурой с высоким выходом годного (более 80%).

Основные выводы и результаты работы

1. Показано, что основной причиной брака и снижения эксплуатационных свойств лопаток газотурбинных двигателей из перспективных монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов, является примесь азота, вызывающая появление “паразитных” зерен и микропористости.

Впервые установлены основные закономерности поведения примеси азота в жаропрочных никелевых сплавах на различных этапах плавки и отливки монокристаллических заготовок и выявлено неравномерное распределение азота при его повышенном содержании по высоте отливки с монокристаллической структурой. Предельно допустимое содержание в сплаве азота, при котором подавляется образование паразитных зерен и формируются совершенные монокристаллы, установлено на уровне 0,0010 % (масс).

2. Установлено влияние содержания азота на морфологию карбидной фазы: при высоком содержании азота частицы карбидов имеют равноосную полиэдрическую форму, при низком содержании азота частицы карбидов имеют вытянутую форму (морфология типа иероглифического письма) и располагаются исключительно в междендритных областях. Выделений карбидов полиэдрической формы в осях дендритов не обнаружено.

3. Показано, что снижение содержания в монокристаллических сплавах азота до уровня менее 0,0010 % (масс.) наряду с устранением “паразитных” кристаллитов, снижением микропористости и изменением морфологии карбидной фазы сопровождается повышением механических свойств сплава: на 40 % повышается сопротивление ползучести, на 25 % увеличивается долговечность при испытаниях на длительную прочность, в 1,5 раза увеличивается число циклов до разрушения при испытании на малоциковую усталость, на 20-50 % повышается пластичность при кратковременном разрыве.

4. Методами прямого структурного анализа (световая и электронная микроскопия, рентгеноструктурный и фрактографический анализы) установлено, что при увеличении в металле содержания азота от 0,0005 до 0,0020 % (масс.) в монокристаллах сплава ЖС30-ВИ увеличивается объемная доля пор, их количество и размеры, увеличивается количество блоков, более интенсивно идут карбидные реакции, увеличивается ликвация основных легирующих элементов, увеличиваются междендритные расстояния в структуре металла, увеличивается количество, площадь, глубина и раскрытие вторичных трещин в зоне разрушения образцов после испытаний на ползучесть.

5. Выполненные термодинамические расчеты позволили оценить фазовый состав расплава и закристаллизованного никелевого сплава ЖС30-ВИ,

определять наличие в нем нитридов титана и гафния, а также карбидов в условиях равновесия. Снижение количества азота до 0,0015 % полностью устраняет образование нитридов титана, но сохраняет некоторое количество нитридов гафния. При содержании азота в сплаве 0,0006-0,0007 % количество нитрида гафния составляет 0,04190 % (масс).

6. Предложена кристаллогеометрическая модель, объясняющая образование паразитных кристаллитов в монокристаллической заготовке никелевого жаропрочного сплава при повышенном содержании в нем азота. Модель основана на механизме двойникования-раздвойникования, предложенного ранее для мартенситного и перлитного превращений в сталях и подтверждена собственными и опубликованными данными по образованию нитридов в процессе азотирования сталей.

7. Экспериментальными и расчетными методами определены кинетические параметры удаления азота из расплава: зависимости скорости удаления азота от времени и температуры, предложены и статистически обоснованы регрессионные уравнения для этих зависимостей. Сформулированы практические рекомендации (температура, продолжительность обработки, степень вакуума), обеспечивающие достижение заданного уровня азота в сплаве.

8. На основании проведенных исследований разработана опытно-промышленная технология получения монокристаллических заготовок жаропрочных никелевых сплавах для монокристаллического литья лопаток газотурбинных двигателей, позволяющая повысить выход годного. Технология прошла промышленную проверку в условиях производства ОАО КМПО, г. Казань

9. Полученные в работе результаты по снижению содержания азота были использованы при разработке в ФГУП «ВИАМ» технологии выплавки новых перспективных высокожаропрочных ренийсодержащих сплавов ВЖМ4-ВИ, ВЖМ5-ВИ для монокристаллического литья. Промышленные партии металла этих плавок с содержанием азота менее 0,0010 % были поставлены на ОАО «Авиадвигатель» г. Пермь.

Публикации по теме диссертации в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК

1. Каблов Д.Е., Сидоров В.В. Азот в монокристаллических жаропрочных сплавах / Электронное научно-техническое издание «Наука и образование». 77-30569/339556, февраль 2012 г. [www.http://technomag.edu.ru](http://technomag.edu.ru)
2. Д.Е. Каблов. Исследование закономерностей поведения азота при получении монокристаллов жаропрочного никелевого сплава ЖС30-ВИ / Д.Е. Каблов [и др.] // Электронное научно-техническое издание «Наука и образование». 77-30569/377117, апрель 2012 г. [www.http://technomag.edu.ru](http://technomag.edu.ru)
3. Каблов Д.Е., Симонов В.Н., Алиева А.Р. Термодинамический анализ фазового состояния азота при получении литейного жаропрочного сплава ЖС30-ВИ // Наука и образование. Электронное научно-техническое издание, 77-30569/377160, апрель 2012. [www.http://technomag.edu.ru](http://technomag.edu.ru)

4. Сидоров В.В., Ригин, В.Е. Каблов Д.Е. Организация производства литых прутковых заготовок из современных литейных высокожаропрочных никелевых сплавов // Литейное производство. 2011. №10. С. 2-5.
5. Особенности технологии выплавки и разливки современных литейных высокожаропрочных никелевых сплавов / Каблов Е.Н. [и др.] // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Перспективные конструкционные материалы и технологии. М.: Изд. МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2011. С. 68-79.