

УДК 55.09.33

А.А. ЖУКОВ, О.А. СМИРНОВА

*Рыбинская государственная авиационная технологическая академия
им. П.А. Соловьева, Россия*

ОЦЕНКА ЭКСПЛУАТАЦИОННОЙ ПРИГОДНОСТИ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ ГТД И ГТУ

Предложены обобщенные характеристики химического состава: алюминиевый и хромовый эквиваленты; выявлены структурные превращения в процессе эксплуатации и условия формирования σ -фазы. Разработана программа оценки склонности сплавов к образованию σ -фазы; даны рекомендации по рациональному использованию никелевых сплавов в зависимости от условий эксплуатации и предъявляемых требований по жаропрочности и коррозионной стойкости.

тепловая структурная стабильность, жаропрочность, коррозионная стойкость, алюминиевый и хромовый эквиваленты, метод ФАКОМП, пригодность, корреляционно-регрессионный анализ

Введение

Эксплуатационная надежность газотурбинных двигателей определяется соблюдением и выполнением установленных режимов эксплуатации, а также сохранением стабильности структуры и свойств материала за время всего срока службы. Постоянное увеличение температуры газов и действующих напряжений требует повышения физико-механических и эксплуатационных свойств материалов и сохранения их в течение всего ресурса эксплуатации. Эти свойства в значительной степени определяются тепловой структурной стабильностью, жаропрочностью, коррозионной стойкостью. Поэтому исследование взаимосвязи химического состава с указанными свойствами является актуальной задачей и особенно для вновь разрабатываемых (новых) сплавов с учетом специфики их применения.

Формулирование проблемы

Для рационального использования никелевых сплавов в ГТД и ГТУ необходим экспериментально-теоретический подход по комплексной оценке пригодности данных материалов с учетом условий эксплуатации.

Общие соотношения. В настоящее время отсутствуют однозначные, обоснованные рекомендации по использованию никелевых жаропрочных сплавов для ГТД различного назначения. При этом анализируется влияние отдельных элементов сплава без учета их взаимодействия, т.е. отсутствует системный подход к решению проблемы оптимизации химического состава, структуры и свойств жаропрочных сплавов. Таким образом, изучение всех видов фазовых превращений в жаропрочных сплавах: распад γ' -фазы, карбидные реакции, образование σ -фазы и сверхструктуры типа Ni_2Cr , позволяют более качественно определить пригодность сплава для различных условий эксплуатации.

Решение проблемы

В настоящее время на ОАО "НПО "Сатурн" с участием авторов разрабатывается комплексная программа по оценке эксплуатационных свойств никелевых сплавов.

С помощью этой программы можно рассчитать температуру полного растворения γ' -фазы, оценить тепловую структурную стабильность, жаропрочность, коррозионную стойкость, степень склонности

к образованию σ -фазы, степень склонности сплавов к упорядочению. Также планируется включить в эту программу оценку термодинамических свойств сплавов и некоторых других характеристик.

1. Оценка тепловой структурной стабильности жаропрочных никелевых сплавов на основе анализа критериев двойных диаграмм состояния.

Для экспериментально-теоретических исследований эксплуатационной пригодности сплавов сформирована рабочая выборка, состоящая из 22 отечественных и зарубежных литейных никелевых сплавов следующих марок: ВЖЛ12У, ВЖЛ14, ЖС6К, ЖС6У, ЖС16, ЖС26, ЖС28, ЖС6Ф, ЖС30, ВЖЛ8, ВЖЛ36Л2, ЦНК-7П, ЧС88У, Udimet-500, Udimet-700, IN100, IN713LC, IN738LC, MAR-M247, MAR-M200, Rene №4, PWA1480.

Учитывая, что жаропрочность сплавов в значительной степени определяется тепловой структурной стабильностью, которую многие авторы [1, 2] предлагают оценивать по температуре полного растворения (Тп.р.) γ' -фазы, разработка физически обоснованной методики расчета значения (Тп.р.) γ' -фазы в зависимости от химического состава сплава является **актуальной задачей**.

В работе [3] нами впервые были использованы обобщенные характеристики (критерии) диаграмм состояния “Ni – легирующий элемент (ЛЭ)”: алюминиевый и хромовый эквиваленты – $[Al]_{экв}$ и $[Cr]_{экв}$ соответственно.

Проанализировав данные критерии, получено, что у сплавов с высоким $[Al]_{экв}$ и низким $[Cr]_{экв}$ самая высокая Тп.р. γ' -фазы, и, следовательно, эти сплавы обладают наибольшей жаропрочностью, т.е. тепловой структурной стабильностью; и, наоборот, у сплавов с высоким $[Cr]_{экв}$ и низким $[Al]_{экв}$ – низкая Тп.р. γ' -фазы, и эти сплавы обладают меньшей тепловой структурной стабильностью, но более высокой коррозионной стойкостью.

Таким образом, рабочую выборку, состоящую из 22 литейных никелевых сплавов, можно условно разделить на две группы (рис. 1):

- сплавы повышенной жаропрочности, для которых $[Al]_{экв} > 14$; $[Cr]_{экв} < 30,5$;
- сплавы повышенной коррозионной стойкости, для которых $[Al]_{экв} < 14$; $[Cr]_{экв} > 30,5$.

Исходя из этого, можно предположить, что $[Al]_{экв}$ характеризует жаропрочность сплавов (тепловую структурную стабильность), а $[Cr]_{экв}$ – коррозионную стойкость сплавов.

2. Оценка коррозионной стойкости литейных никелевых сплавов.

Для более точной оценки коррозионной стойкости воспользуемся параметром, характеризующим сопротивление коррозии, предложенным В.В. Ртищевым [4]:

$$[П]_{кс} = \frac{[Cr]^{1/2}[Ti]}{[Al]}, \quad (1)$$

где $[Cr]$, $[Ti]$, $[Al]$ – содержание Cr, Ti и Al в сплаве (в % по массе) соответственно.

Показатель коррозионной стойкости рассчитан для всех 22 исследуемых сплавов.

Анализируя полученные значения, можно сказать, что условное деление рабочей выборки на две группы справедливо, так как у сплавов повышенной коррозионной стойкости наблюдается более высокий $[П]_{кс}$, чем у сплавов повышенной жаропрочности.

На рис. 2 представлена диаграмма состояния литейных никелевых сплавов в координатах $[Al]_{экв}$ – $[П]_{кс}$, на которой видно, что сплавы, имеющие высокий $[Al]_{экв} > 14$ и низкий $[П]_{кс} < 2,8$ принадлежат к группе сплавов повышенной жаропрочности; и, наоборот, сплавы, имеющие высокий $[П]_{кс} > 2,8$ и низкий $[Al]_{экв} < 14$ относятся к группе сплавов повышенной коррозионной стойкости. Таким образом, с помощью $[Al]_{экв}$ и $[П]_{кс}$ можно более точно классифицировать литейные никелевые сплавы на две группы: жаропрочные и коррозионностойкие.

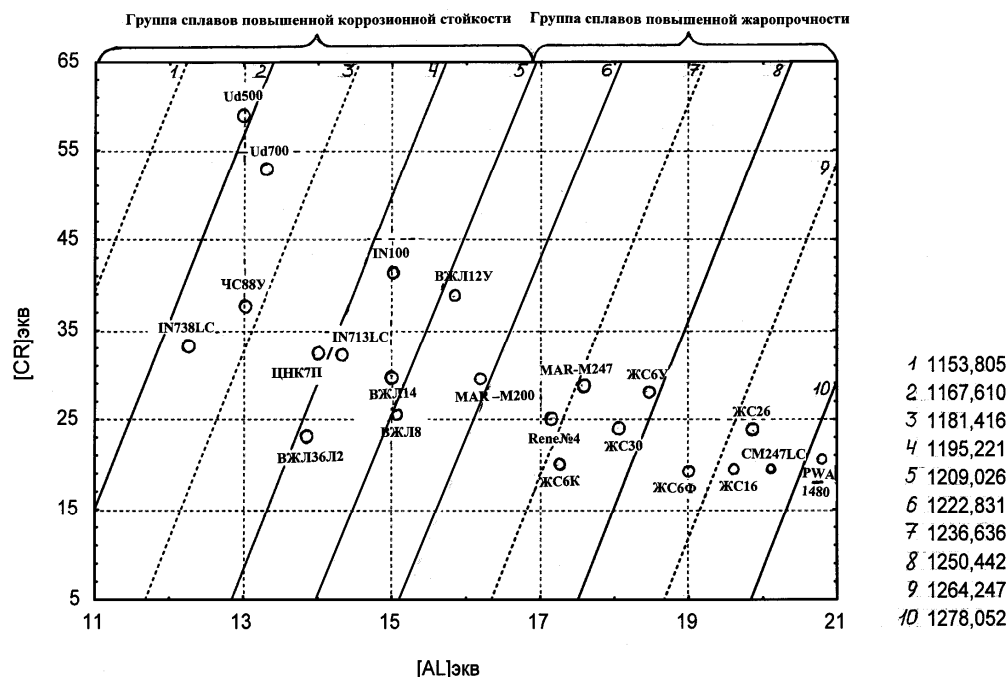


Рис. 1. Диаграмма [Al]экв – [Cr]экв для литейных никелевых сплавов

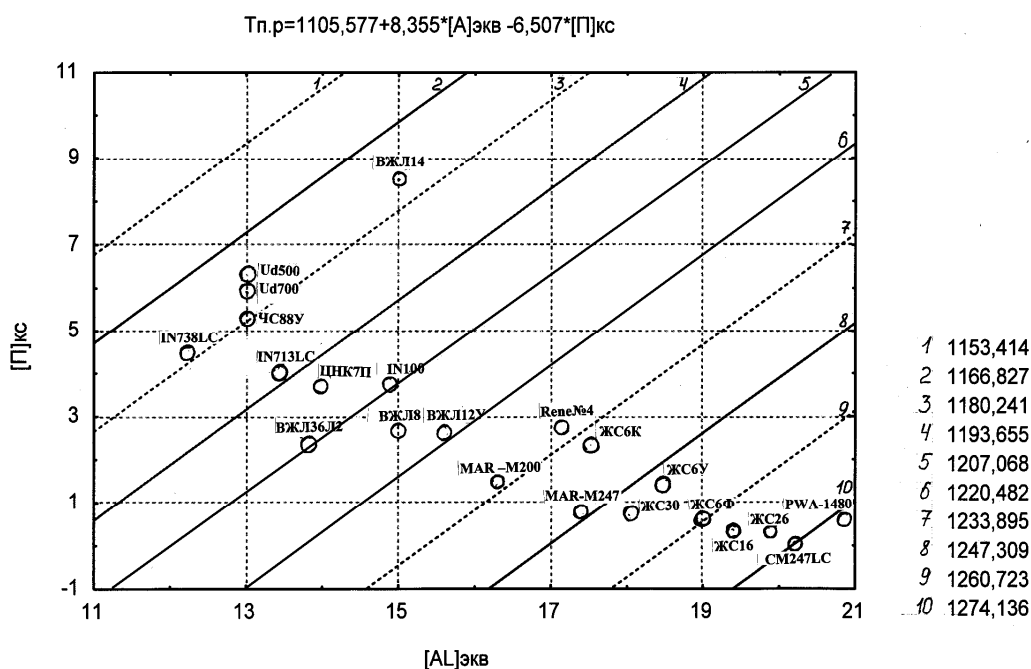


Рис. 2. Диаграмма [Al]экв – [П]кС для литейных никелевых сплавов

3. Расчет тепловой структурной стабильности сплавов по методу ФАКОМП. Одной из наиболее опасных причин снижения эксплуатационных свойств жаропрочных сплавов является образование σ -фазы. Наиболее интенсивно σ -фаза образуется при температурах 800 – 950 °С, т.е. это наиболее опасный интервал температур при эксплуатации.

Для оценки склонности сплавов к образованию σ -фазы использовали известный метод ФАКОМП [1].

Для выполнения расчетов разработана программа на языке “Паскаль” по рекомендациям [1]. Блок-схема алгоритма расчета по методу ФАКОМП представлена на рис. 3.

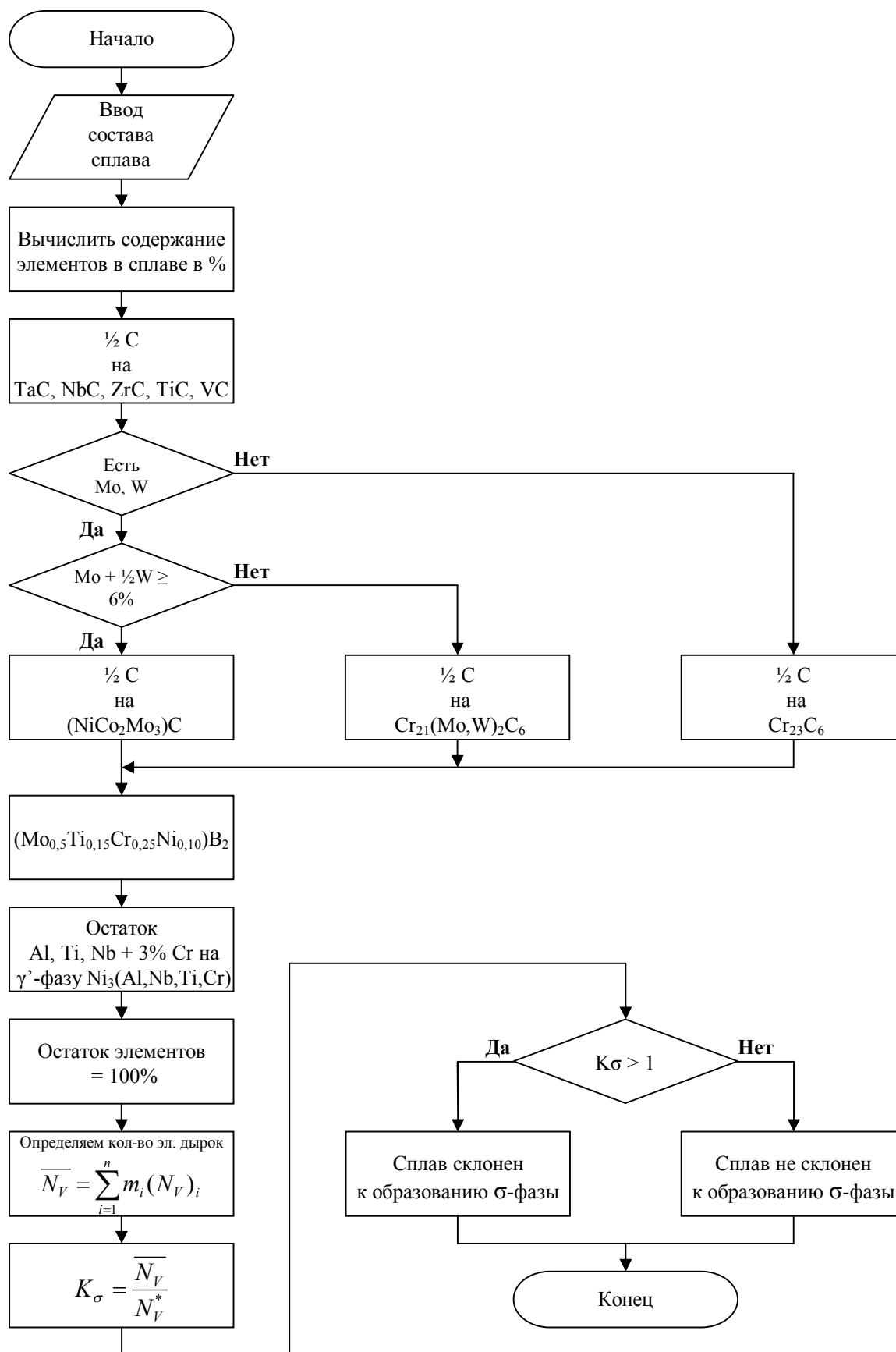


Рис. 3. Блок-схема алгоритма расчета по методу ФАКОМП

В качестве предельно-допустимого значения было принято $N^*_{эд} = 2,5$. При условии, если $N_{эд} > N^*_{эд} = 2,5$, сплав склонен к образованию σ -фазы и его работоспособность в процессе эксплуатации снижается.

Был проведен анализ рабочей выборки. Расчет количества электронных дырок в γ -твердом растворе $N_{эд}$ проводили для максимального, минимального и среднего химического состава каждого сплава в соответствии с ТУ.

Проанализировав полученные данные можно сказать, что у сплавов с химическим составом на максимально-допустимых концентрациях, самая высокая степень склонности к образованию σ -фазы. Поэтому для обеспечения структурной стабильности необходимо, чтобы сплав имел оптимальный химический состав.

В результате обработки данных нами предложено соотношение $\Sigma(\text{Cr, Co, Mo, W})/\Sigma(\text{Al, Ti, Nb})$ для оценки степени склонности сплава к образованию σ -фазы. Это соотношение составлено с учетом того, что Cr, W, Co и Mo входят в состав σ -фазы и при определенном стехиометрическом соотношении способствуют ее образованию. Кроме того, эти элементы переходят в γ -твердый раствор в результате карбидных превращений и распада неустойчивых карбидов Cr_{23}C_6 , Mo_6C , WC , Co_2C .

Таким образом, для группы сплавов повышенной жаропрочности отношение

$$\frac{\Sigma(\text{Cr, Co, Mo, W})}{\Sigma(\text{Al, Ti, Nb})} < 1,6,$$

при этом условии σ -фаза не должна образоваться для данной группы сплавов.

Если же $\Sigma(\text{Cr, Co, Mo, W})/\Sigma(\text{Al, Ti, Nb}) > 1,6$, то сплавы склонны к образованию σ -фазы.

Для группы сплавов повышенной коррозионной стойкости отношение

$$\frac{\Sigma(\text{Cr, Co, Mo, W})}{\Sigma(\text{Al, Ti, Nb})} < 2,77,$$

при этом условии σ -фаза не должна образоваться для данной группы сплавов.

Если же $\Sigma(\text{Cr, Co, Mo, W})/\Sigma(\text{Al, Ti, Nb}) > 2,77$, то сплавы склонны к образованию σ -фазы.

Используя данные соотношения, можно достаточно быстро, по результатам химического анализа оценить склонность сплава к образованию σ -фазы, т.е. дать качественную оценку его эксплуатационной надежности в дополнении к методу ФАКОМП.

4. Термодинамическая оценка тепловой структурной стабильности сплавов. Термодинамика и кинетика процессов взаимодействия карбидов с γ -матрицей сплава позволяет определить оптимальную морфологию, структуру и состав карбидов, а, следовательно, и механические свойства жаропрочных сплавов. В литейных сплавах типа ЖС образуются следующие типы карбидов: MeC (TaC , TiC , NbC , ZrC , WC), Me_2C (Mo_2C , Co_2C), Me_6C и Cr_{23}C_6 . Указанные карбиды имеют различное морфологическое строение и физико-механические свойства, следовательно, они оказывают неодинаковое влияние на механические свойства сплавов.

В работах [1, 5] приводятся различные температуры карбидных превращений, что объясняется влиянием химического состава и степенью метастабильности структуры сплава. Поэтому представляет интерес провести термодинамический расчет сравнительной устойчивости карбидов с целью предварительной оценки возможности структурных превращений, происходящих в сплаве в процессе эксплуатации в условиях повышенных температур.

Расчет изменения свободной энергии ΔG проводили с учетом того, что продукты распада карбидов – металл и углерод находились не в чистом виде, а в

растворе никеля, такое состояние элементов обозначим как [Me], [C]. Это позволяет получить более достоверную оценку процессов взаимодействия карбидов с γ -матрицей сплава.

Реакции разложения карбидов в γ -матрице и соответствующие выражения для расчета изменения свободной энергии ΔG , Дж имеют вид:

$$\begin{aligned} \text{TaC} &= [\text{Ta}] + [\text{C}]; \\ \Delta G1 &= 80179 - 79,3T; \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \text{TiC} &= [\text{Ti}] + [\text{C}]; \\ \Delta G2 &= 75267 - 83,5T; \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \text{NbC} &= [\text{Nb}] + [\text{C}]; \\ \Delta G3 &= 45000 - 90,5T; \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \text{VC} &= [\text{V}] + [\text{C}]; \\ \Delta G4 &= 39374 - 91,7T; \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \text{WC} &= [\text{W}] + [\text{C}]; \\ \Delta G5 &= 20034 - 105,9T; \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \text{Co}_2\text{C} &= 2[\text{Co}] + [\text{C}]; \\ \Delta G6 &= 4536 - 137,5T; \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \text{Mo}_2\text{C} &= 2[\text{Mo}] + [\text{C}]; \\ \Delta G7 &= 34005 - 188T; \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} 1/6 \text{Cr}_{23}\text{C}_6 &= 23/6[\text{Cr}] + [\text{C}]; \\ \Delta G8 &= 100070 - 215T. \end{aligned} \quad (9)$$

Анализ температурных зависимостей ΔG показывает, что наиболее термодинамически устойчивыми карбидами в никелевых сплавах являются карбиды типа MeC. Из них наиболее устойчивым является TaC, а наименее устойчивыми – Cr_{23}C_6 , Mo_2C , Co_2C .

Таким образом, такие элементы как хром, молибден, кобальт, переходя в твердый γ -раствор, могут способствовать формированию σ -фазы в соответствии с ее стехиометрическим составом $(\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W})_x(\text{Ni}, \text{Co})_y$. Учитывая также, что решетка σ -фазы когерентна решетке карбида $\text{Cr}_{21}\text{Mo}_2\text{C}_6$ [1], можно

утверждать, что формирование σ -фазы на карбидах Me_{23}C_6 наиболее вероятно.

В результате проведенных термодинамических расчетов можно сделать следующие выводы. В процессе разложения карбидов хрома и молибдена (как менее термостабильных) γ -раствор обогащается хромом и молибденом.

Это создает благоприятные условия для образования пластин σ -фазы в γ -растворе на остатках карбида Me_{23}C_6 . Для уменьшения вероятности ее образования желательно иметь меньшее количество термодинамически неустойчивых карбидов хрома и молибдена. Этого, очевидно, можно достигнуть при минимальном содержании в сплаве хрома и молибдена.

Для предотвращения образования избыточной карбидной фазы Cr_{23}C_6 предложено [6] вводить в состав жаропрочных сплавов ниобий.

Установлено, что энергия активации растворения карбидов NbC почти в два раза выше, чем для карбидов Cr_{23}C_6 , что благоприятно влияет на повышение тепловой структурной стабильности сплава.

5. Оценка склонности сплавов к упорядочению. В ряде работ показано, что снижение эксплуатационных свойств в сплаве (понижение пластичности) обусловлено процессами упорядочения, т.е. образованием упорядоченной сверхструктуры типа Ni_2Cr . Механизм упорядочения рассмотрен в работах [7, 8]. При этом предложена оценка склонности сплава к упорядочению по соотношению:

$$Z = \frac{\text{Ni} + \text{Co}}{\text{Cr} + \text{W} + \text{Mo} + \text{Nb}} \text{ ат \%} \leq 3, \quad (10)$$

если $Z \geq 3$ (%ат), то сплав склонен к дальнейшему упорядочению.

Для расчета значений критерия Z использовались данные, полученные в результате ФАКОМП-анализа, где содержание элементов в атомных %

соответствует составу итогового аустенита (γ -матрицы) после выделения из него γ_9 -фазы.

Из анализа полученных данных можно сделать вывод, что все сплавы в разной степени склонны к упорядочению, что объясняется присутствием хрома.

В процессе эксплуатации происходят карбидные реакции, что приводит к обогащению γ -твердого раствора такими элементами, как Cr, Mo, W. Это создает благоприятные условия для образования пластин σ -фазы или сверхструктуры типа Ni_2Cr .

Можно предположить, что сначала образуется сверхструктура Ni_2Cr , так как в первую очередь идет распад карбидов хрома, а в процессе дальнейшей эксплуатации происходит обогащение γ -матрицы Mo, W, Co, которым выгодно уйти из раствора, что увеличивает вероятность появления σ -фазы, для которой центром образования может служить сверхструктура типа Ni_2Cr .

Заключение

Таким образом, в работе показана принципиальная возможность создания комплексной оценки эксплуатационной пригодности жаропрочных никелевых сплавов с учетом специфики их применения.

Результаты работы могут быть рекомендованы для использования в лабораториях контроля качества и надежности продукции и проектных организациях по выпуску ГТД различного назначения.

В настоящее время в Отделе Главного Metallурга Опытного Завода ОАО НПО «Сатурн» принята к опробованию методика комплексной оценки никелевых сплавов для изготовления деталей горячего тракта различных изделий ГТД и ГПУ.

По разработанной автором программе, согласно методу ФАКОМП, проведена оценка склонности

сплавов типа ЖС6У, ЖС6Ф, ЧС88У, ЦНК-7П, ВЖ159, ЭП648 и др. к образованию σ -фазы.

Литература

1. Симс Ч., Хагел В. Суперсплавы I / Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1995. – 384 с.
2. Машиностроение. Энциклопедия т. II – III / И.Н. Фриндландер, О.Г. Сенаторова, О.Е. Осинцов и др. – М.: Машиностроение, 2001. – 880 с.
3. Жуков А.А., Смирнова О.А. Оценка температуры полного растворения γ' -фазы жаропрочных никелевых сплавов на основе анализа двойных диаграмм состояния // Заготовительные производства в машиностроении. – 2004. – № 11. – С. 44 – 47.
4. Монокристаллы никелевых жаропрочных сплавов / Р.Е. Шалин, И.Л. Светлов, Е.Б. Качанов и др. – М.: Машиностроение, 1997. – 336 с.
5. Жаропрочность литейных никелевых сплавов и защита их от окисления. / Б.Е. Патон, Г.Б. Строганов, С.Т. Кишкин и др. – К.: Наук. Думка, 1987. – 256 с.
6. Кишкин С.Т., Строганов Г.Б., Логунов А.В. Литейные жаропрочные сплавы на никелевой основе. – М.: Машиностроение, 1987. – 111 с.
7. Ртищев В.В., Винтайкин Е.З. Дальнее упорядочение матрицы сложнолегированных жаропрочных сплавов на никелевой основе // Физика металлов и металловедение. – 1977. – Т. 43. – С. 48 – 51.
8. Левин Е.Е. Структура, фазовые превращения и проблема ресурса сплавов на Ni основе // Жаропрочность и жаростойкость металлических материалов. – 1976. – С. 104.

Поступила в редакцию 24.05.2005

Рецензент: д-р техн. наук, проф. С.В. Епифанов, Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Харьков.