

УДК 669.14.44

Н.Е. КАЛИНИНА¹, А.Е. КАЛИНОВСКАЯ¹, В.Т. КАЛИНИН², А.С. ДУДНИКОВ³¹ Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, Украина² Национальная металлургическая академия Украины, Днепрпетровск, Украина³ АО «Мотор Сич», Запорожье, Украина

ОСОБЕННОСТИ НАНОМОДИФИЦИРОВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

В работе проведены эксперименты по объемному модифицированию жаропрочного никелевого сплава ЖСЗДК-ВИ для лопаток газотурбинных двигателей. Обоснованы критерии выбора нанодисперсного модификатора – карбонитрида титана, полученного способом плазмохимического синтеза. Проведено гранулометрическое исследование, определена удельная поверхность наночастиц тугоплавких композиций на основе титана. Определены кристаллографические параметры нанопорошка TiCN: гранцентрированная кубическая решетка и ее параметр. Разработана технология ввода наномодификатора в никелевый расплав. Литые образцы сплава ЖСЗДК-ВИ после модифицирования имели мелкое зерно, в 5 раз меньше, чем до модифицирования.

Ключевые слова: никелевый сплав, наномодифицирование, газотурбинный двигатель, жаропрочность, жаростойкость, измельчение зерна, удельная поверхность.

Введение

Современные газотурбинные двигатели (ГТД) требуют применения жаропрочных сплавов с высоким комплексом технологических и механических свойств для лопаток турбин. Условия работы лопаток из литейных жаропрочных сплавов крайне напряженные, связанные с повышением температуры газа на входе в турбину, увеличением скорости полета, ресурса и цикличности работы двигателя [1]. В работах [2, 3] установлено, что сплавы интенсивно упрочняются при модифицировании дисперсными порошками тугоплавких композиций с размерами частиц менее 1 мкм.

Различают 3 вида модифицирования [4]:

- измельчение первичных зерен при кристаллизации матричной фазы;
- изменение внутреннего строения зерен дендритов;
- измельчение эвтектик.

В данной работе рассмотрен первый вид модифицирования за счет измельчения зерен никелевого твердого раствора. Изучению природы и механизма этого вида модифицирования в различных сплавах посвящено большое число работ: В.П. Сабурова, М.В. Мальцева, Б.И. Бондарева, В.И. Напалкова, В.И. Тарарышкина и других. Авторы приходят к заключению, что измельчение матричной фазы в литых сплавах является результатом зародышевого действия тугоплавких частиц модификаторов, специально введенных в расплав.

1. Формулирование проблемы

Академиком С.Т. Кишкиным [5] предложено новое научное направление – создание литейных жаропрочных никелевых сплавов и получение литых лопаток газотурбинных двигателей. Эффект замены деформируемых сплавов на литейные связан с тем, что в литейных сплавах можно достичь значительного упрочняющего эффекта за счет γ' -фазы и многочисленных карбидов, а также более высокой структурной стабильности. Кроме того, литейные сплавы легче поддаются модифицированию и, обладая развитой гетерофазной структурой, обеспечивают уровень жаропрочности выше, чем деформируемые.

Характерной особенностью никелевых сплавов является высокий уровень структурной и фазовой термостабильности, что определяет надежность работы материалов. Однако трудоемкость изготовления и повышенные требования к качеству лопаток, полученных направленной кристаллизацией, выдвигают альтернативные технологии получения лопаток с повышенным уровнем жаропрочности, сопротивления усталости, изотропности физико-механических свойств и структурных параметров. Разработка нового поколения авиационных газотурбинных двигателей (ГТД) связана с внедрением прогрессивных технологий получения качественного расплава – модифицированием многокомпонентных никелевых сплавов нанодисперсными композициями.

2. Решение проблемы

В данной работе применено объемное модифицирование никелевого сплава нанодисперсными композициями. Объемное модифицирование расплавов связано с трудностями их введения, а также с равномерным распределением частиц по объему расплава. Необходимо было определить, какие из соединений (оксиды, карбиды, нитриды) могут образовывать устойчивые связи в расплавах и достичь управляемого модифицирования. Наиболее предпочтительным при проведении эксперимента оказался метод смачивания никелем и его сплавами большинства тугоплавких соединений. Именно карбиды, нитриды и карбонитриды наиболее склонны образовывать в жидком никеле взвеси, обладающие определенной устойчивостью. Для определения эффективности модификатора использовали величину эффективного ионизационного потенциала. В частности, соединения TiC и TiCN имеют ионизационный потенциал, меньший, чем у никеля, что способствует уменьшению размера кристаллов. Следовательно, эти соединения являются актуальными модификаторами. Вторым фактором учитывали растворимость модификатора в литейной матрице. Активный модификатор не образует собственных кластеров, а располагается между кластерами расплава. Исходя из перечисленных критериев, наилучшими модификаторами для многокомпонентных никелевых сплавов, имеющих гранецентрированную кубическую решетку (г.ц.к.), являются тугоплавкие композиции на основе титана с г.ц.к. решеткой. При этом расхождение атомных радиусов никеля и титана минимально.

В процессе выполнения работы, необходимо было решить ряд задач: оптимизировать состав модификатора; выбрать способ смешивания компонентов модификатора; выбрать рациональный метод ввода модификатора в никелевый расплав.

Материалом исследования служил жаропрочный многокомпонентный никелевый сплав ЖСЗДК-ВИ. Химический состав сплава для отливок образцов приведен в табл. 1.

Таблица 1
Химический состав никелевого сплава ЖСЗДК-ВИ

Содержание элементов, % масс.				
Al	Ti	Cr	Mo	W
4,0–4,8	2,5–3,2	11,0–12,5	3,8–4,5	3,8–4,5
Содержание элементов, % масс.				
Co	Fe	Mn	Si	Ni
8,0 – 10,0	≤ 2,0	≤ 0,4	≤ 0,4	Основа

Модификатором никелевого сплава выбран нанодисперсный карбонитрид титана TiCN с размером

частиц 50...150 нм, полученный методом плазмохимического синтеза [6]. Проведено гранулометрическое исследование порошков модификаторов (табл. 2). Изучены кристаллографические параметры нанодисперсных композиций TiC и TiCN (табл. 3).

Рассчитана удельная поверхность наночастиц по формуле:

$$S = 1,526 - 3,372(\rho_n/\rho_i),$$

где S – удельная поверхность;

ρ_n – насыпная плотность; ρ_i – истинная плотность.

Таблица 2
Гранулометрический состав
и удельная поверхность наномодификатора

Формула соединения	Средний размер частиц и диапазон разброса, нм	Удельная поверхность, S, м ² /г
TiC	335 / 200...500	2,44...12,19
TiN	355 / 150...560	1,10...2,21
TiCN	300 / 200...400	2,42...12,02

Таблица 3
Кристаллографические параметры
нанодисперсных композиций

Формула	Сингония		Тип фазы
TiC	кубическая		внедрения
TiCN	кубическая		внедрения
Формула	Период решетки, нм		Плотность, кг/м ³
	а	с	
TiC	0,4349	-	4920
TiCN	0,4256	-	4950

Для всех составов нанопорошков зависимости аналогичны: с уменьшением радиуса частиц до 150 нм их удельная поверхность резко возрастает, достигая 12 м²/г для TiC и TiCN.

Разработанная технология ввода нанопорошков включала: смешивание порошков Ni-основы и нанопорошков TiCN; брикетирование модификатора; ввод модификатора в расплав. Комплексный модификатор вводили в таблетированном виде в конце плавки при дозировке: 0,1 и 0,2 % от веса расплава. Для эффективности объемного модифицирования проводили перемешивание модификатора термopарой погружения. Было отлито 3 блока образцов сплава ЖСЗДК-ВИ: 1 блок – при t = 1630°C, без модификатора; 2 блок – при t = 1850°C, с модификатором TiCN – 0,10%; 3 блок – при t = 1850°C, с модификатором TiCN – 0,15%.

Определение химического состава отлитых образцов показало, что модифицированные образцы имели завышенное содержание титана – 3,4% по сравнению с исходным содержанием в сплаве –

3,2%. Это доказывает усвояемость модификатора расплавом.

Изучение макроструктуры показало, что исходные образцы имели крупнокристаллическую структуру с размером зерен от 5 до 8 мм. Модифицированные образцы имели однородную, мелкокристаллическую структуру с размером зерен до 1 мм. Микроструктура исходных, немодифицированных образцов представлена γ' -фазой с крупными дендритами и карбидными включениями (рис. 1). В модифицированных образцах дендриты γ' -фазы гораздо мельче, распределение карбидных фаз однородно.

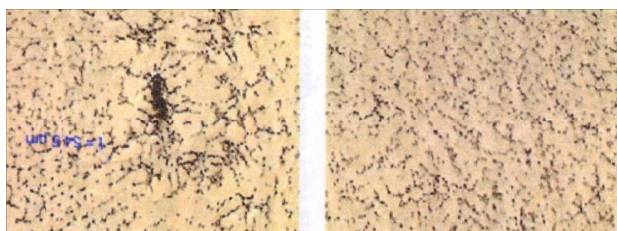


Рис. 1. Распределение карбидной фазы (до и после модифицирования), $\times 50$

На лопатках без модифицирования, за счет действия бокового теплоотвода на кромках образуются столбчатые кристаллы, растущие перпендикулярно кромкам. Длинновой параметр кристаллов достигает в ряде случаев 7 мм.

На хвостовике лопаток сохраняется тенденция образования, в основном, полиэдрических зерен. В модифицированных лопатках их величина несколько крупнее, чем на пере, а на лопатках без модифицирования величина зерен в хвостовике и пере существенно не отличается; существенной разницы в величине зерна в различных зонах по высоте пера не отмечается.

Мелкозернистые материалы по сравнению с крупнозернистыми имеют повышенные значения твердости, сопротивление усталости, сопротивления удару и пластичности при комнатных и высоких температурах. Преимущество более мелкого зерна в литых сплавах связано со способностью более мелкозернистого материала распределять напряжения среди большего числа границ, что должно привести к пониженному уровню деформации на каждой границе. Мелкозернистая структура также характеризует локальные условия кристаллизации отдельных частей отливки и во многих случаях определяет плотность металла отливки. Таким образом, плотность зерен на единице площади для образцов с объемным модифицированием должна быть значительно выше, чем в немодифицированном сплаве. Немодифицированный сплав обладает грубой дендритной структурой с осями первого и второго по-

рядка, причем оси второго порядка сильно развиты и сравнимы по величине с осями первого порядка. На крупнозернистый и малопластичный материал приходится большая локальная нагрузка, что способствует преждевременному растрескиванию металла по границам зерен. Для модифицированного сплава ЖСЗДК-ВИ каждое зерно представляет собой дисперсные дендриты с осями первого порядка, оси второго порядка развиты незначительно.

Механические свойства сплава ЖСЗДК-ВИ определяли на образцах-свидетелях, термически обработанных по режиму: закалка от температуры 1250 °С, выдержка 4 часа, с охлаждением на воздухе. Результаты испытаний образцов, отлитых по различным вариантам модифицирования: предел прочности σ_B увеличился с 1063,3 МПа до 1141,7 МПа; относительное удлинение δ повышено с 17,4 до 21,6%; ударная вязкость КСВ в немодифицированных образцах составила 30,5 Дж/см², в модифицированных – 44,6 Дж/см². Как видно из приведенных данных, лучшие результаты показали образцы, отлитые с модифицированием. σ_B повышен на 7,4%, δ повышено на 24,1%, КСВ – на 46,2 %. Свойства модифицированных образцов превышают требования ОСТ по характеристикам прочности, ударной вязкости и жаропрочности [7]. Характеристики пластичности и ударной вязкости достаточно высоки для жаропрочных сплавов типа ЖС с равноосной структурой.

Заключение

Наиболее эффективным модификатором многокомпонентных никелевых сплавов является нанодисперсный карбонитрид титана TiCN с размером частиц 50...150 нм. Обоснованы критерии выбора модификатора. Разработана технология смешивания нанопорошка с никелевой основой сплава, таблетирование модификатора. Отработан способ ввода модификатора в расплав.

Изучен химический состав сплава ЖСЗДК-ВИ до и после модифицирования. Доказана эффективность действия модификатора. В результате модифицирования достигнуто измельчение зерна сплава в 5 раз; получена однородная, дисперсная дендритная структура γ' -фазы с распределенными карбидными составляющими.

Проведено гранулометрическое исследование порошков модификаторов. Изучены кристаллографические параметры нанодисперсных композиций TiC и TiCN.

В модифицированных лопатках устранена столбчатость и неравномерность структуры по высоте и сечению лопаток, имеющая место в лопатках серийного производства. Достигнуто повышение

пластических свойств: δ увеличилось с 17,4% в исходных до 21,6% – в модифицированных образцах, что является важным показателем для длинномерных лопаток.

Литература

1. Каблов, Е.Н. Литые лопатки газотурбинных двигателей [Текст] / Е.Н. Каблов. – М.: МИСИС, 2001. – 631 с.
2. Семенченко, В.К. Поверхностные явления в металлах и сплавах [Текст] / В.К. Семенченко. – М.: Гостехиздат, 1967. – 491 с.
3. Симс, Ч. Жаропрочные стали и сплавы. [Текст]: пер. с англ. / Ч. Симс, В. Хазель. – М.: Металлургия, 1976. – 566 с.

4. Мальцев, М.В. Металлография промышленных цветных металлов и сплавов [Текст] / М.В. Мальцев. – М.: Металлургия, 1970. – 368 с.

5. Глезер, Г.М. Авиационные материалы на рубеже XX-XXI веков [Текст]: сб. науч. тр. / Г.М. Глезер, Е.Б. Качанов, С.Т. Кишкин. – М.: ВИАМ, 1994. – С. 244-252.

6. Получение нанокристаллических композиций управляемым плазмохимическим синтезом [Текст] / В.Т. Калинин, А.С. Дудников, А.Я. Качан, Н.Е. Калинина // Вестник двигателестроения. – 2007. – № 1. – 166 с.

7. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии [Текст] / А.И. Гусев. – М.: Физматлит, 2005. – 416 с.

Поступила в редакцию 8.06.2012

Рецензент: д-р техн. наук, проф., зав. кафедрой технологии производства Е.А. Джур, Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, Днепропетровск.

ОСОБЛИВОСТІ НАНОМОДИФІКУВАННЯ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ НІКЕЛЕВИХ СПЛАВІВ Н.Є. Калініна, А.Є. Калиновська, В.Т. Калінін, О.С. Дудніков

В роботі проведені експерименти по об'ємному модифікуванню жароміцного нікелевого сплаву ЖСЗДК-ВІ для лопаток газотурбінних двигунів. Обґрунтовано критерії вибору нанодисперсного модифікатора – карбонітрида титану, отриманого способом плазмохімічного синтезу. Проведено гранулометричні дослідження, визначена питома поверхня наночасток тугоплавких композицій на основі титану. Визначено кристаллографічні параметри нанопорошків TiCN: гранецентрована кубічна решітка та її параметр. Розроблено технологію введення наномодифікатора в нікелевий розплав. Литі зразки сплаву ЖСЗДК-ВІ після модифікування мали дрібне зерно, в 5 разів менше, ніж до модифікування.

Ключові слова: нікелевий сплав, наномодифікування, газотурбінний двигун, жароміцність, жаростійкість, подрібнення зерна, питома поверхня.

FEATURE NANOMODIFICATION OF MULTICOMPONENT NICKEL ALLOYS N.E. Kalinina, A.E. Kalynovska, V.T. Kalinin, A.S. Dydnikov

In experiments on bulk high-temperature nickel alloy modification for the blades of gas turbine engines. The criteria of selection nanodispersed modifier - titanium carbonitride obtained by means of plasma chemical synthesis. A particle size study, determined the specific surface area of nanoparticles of refractory composites based on titanium. Crystallographic parameters were determined nanopowder TiCN: face-centered cubic lattice and its setting. The technology of the input nanomodifikatora in nickel melt. Alloy samples after modification had a fine grain, is 5 times less than before inoculation.

Key words: nickel alloy, nanomodification, gas turbine engine, heat resistance, grinding grain, the specific surface.

Калинина Наталия Евграфовна – д-р техн. наук, проф., профессор кафедры технологии производства Днепропетровского национального университета имени Олеся Гончара, Днепропетровск, Украина, e-mail: kalinina-ne@yandex.ru.

Калиновская Анастасия Евгеньевна – аспирантка кафедры технологии производства Днепропетровского национального университета имени Олеся Гончара, Днепропетровск, Украина, e-mail: nastasia.kalynovskaia@gmail.com.

Калинин Василий Тимофеевич – д-р техн. наук, проф., профессор кафедры литейного производства Национальной металлургической академии Украины, Днепропетровск, Украина, e-mail: kalinina-ne@yandex.ru.

Дудников Александр Сергеевич – начальник бюро АО «МОТОР-СИЧ», Запорожье, Украина, e-mail: ugt@motorsich.com.