

УДК 669.14.44

Н.Е. КАЛИНИНА<sup>1</sup>, А.Е. КАЛИНОВСКАЯ<sup>1</sup>, В.Т. КАЛИНИН<sup>2</sup><sup>1</sup> Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, Украина<sup>2</sup> Национальная металлургическая академия Украины, Днепропетровск, Украина

## МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ НАНОМОДИФИЦИРОВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

*В работе приведены результаты экспериментов по наномодифицированию жаропрочного никелевого сплава ЖСЗДК, применяемого для деталей ответственного назначения. Обоснован выбор модификатора для исследуемого сплава; рассмотрена технология получения наномодификатора, рассчитана удельная поверхность наночастиц. Определено оптимальное количество вводимого наномодификатора в расплав. С помощью микрорентгеноспектрального анализа доказана усвояемость модификатора – карбонитрида титана в сплаве. Вследствие наномодифицирования достигнуто значительное измельчение структуры жаропрочного никелевого сплава ЖСЗДК.*

**Ключевые слова:** жаропрочный сплав, газотурбинный двигатель, наномодификатор, плазмохимический синтез, макроструктура, микрорентгеноспектральный анализ.

### Введение

В современных авиационных газотурбинных двигателях (ГТД) на долю жаропрочных сплавов приходится до 40% массы двигателя и, по прогнозам, это соотношение в ближайшее время сохранится. При этом литейные сплавы занимают ведущее место в номенклатуре жаропрочных сплавов, так как работоспособность всего авиационного двигателя определяется работоспособностью лопаток турбины.

Более высокая жаропрочность литейных сплавов по сравнению с деформируемыми, более высокий коэффициент использования материала (0,6...0,8 вместо 0,1...0,2), снижение трудоемкости при изготовлении охлаждаемых лопаток в 3...4 раза – все это обеспечило широкое применение литейных жаропрочных никелевых сплавов в современных авиационных газотурбинных двигателях.

Условия работы лопаток в ГТД нового поколения становятся все более напряженными в связи с повышением температуры газа на входе в турбину, увеличением скорости полета, ресурса и цикличности работы двигателя. Эти экстремальные условия требуют применения перспективных материалов с принципиально новой структурой и свойствами, отличными от традиционных материалов.

### 1 Формулирование проблемы

Структура литейных жаропрочных сплавов формируется в процессе кристаллизации, последующая термическая обработка позволяет лишь оптимизировать структуру вторичных фаз. В литейных никелевых сплавах высокой жаропрочности, в кото-

рых содержится около 50% упрочняющих фаз, воздействие на структуру методами термической обработки малоэффективно. При этом именно первичная, кристаллизационная структура, прежде всего, определяет свойства сплавов.

Совершенствование технологии литья лопаток с равноосной структурой позволяет стабилизировать теплофизические параметры кристаллизации, получить стабильную структуру отливок и регламентировать литую структуру. Количественными параметрами первичной структуры является число центров кристаллизации и скорость их роста. При литье лопаток с равноосной структурой, вследствие высоких скоростей кристаллизации, регулировать скорость роста дендритных кристаллов сложно. Поэтому необходима разработка технологических процессов, обеспечивающих создание в расплаве дополнительных центров кристаллизации. Такими центрами могут быть частицы тугоплавких металлов и их соединений: карбидов, нитридов, боридов, специально вводимых в расплав либо синтезируемых в расплаве. Эффективным способом воздействия на структуру и свойства литых материалов является модифицирование расплавов. В направлении модифицирования никелевых сплавов имеются работы [1,2], однако в них не рассмотрена технология процесса модифицирования, не обобщены критерии выбора модификаторов применительно к различным сплавам.

При модифицировании никелевых сплавов азотом в расплаве возникают дополнительные центры кристаллизации, способствующие измельчению литой структуры. Недостатком этого способа является накопление в сплаве неметаллических включений, что приводит к браку лопаток.

## 2. Решение проблемы

Одним из эффективных направлений воздействия на расплавы является модифицирование дисперсными частицами нанометрического диапазона [3]. В дисперсных системах проявляются особенности поверхностного состояния, поскольку доля поверхностных атомов в таких частицах является преобладающей. Дисперсные тугоплавкие наномодификаторы являются центрами кристаллизации, выполняют наследственность структуры сплавов, формирующуюся в литом металле и сохраняющуюся при дальнейших обработках.

В данной работе разработан технологический процесс объемного модифицирования жаропрочных никелевых сплавов нанодисперсными композициями на основе титана размерами до 200 нм. В основе выбора наномодификатора служил принцип П.Д. Данкова о размерном и структурном соответствии вводимых частиц с металлической основой. Именно тугоплавкие частицы карбонитрида титана, имеющие г.ц.к. решетку, с параметрами, близкими к г.ц.к. решетке никеля, являются наиболее эффективными модификаторами. Кроме того, частицы карбонитрида титана не образуют собственных кластеров, а располагаются между кластерами расплава [4].

Исследовали промышленные жаропрочные никелевые сплавы, химический состав которых приведен в табл. 1.

Таблица 1  
Химический состав исследуемых никелевых сплавов

Марка сплава	Содержание элементов, % мас.				
	Al	Ti	Cr	Mo	W
ЖС6У-ВИ	5,1-6,0	2,0-2,9	8,0-9,5	1,2-2,4	9,5-11,0
ЖС6К	5,0-6,0	2,5-3,2	9,5-12,0	3,5-4,8	4,5-5,5
ЖСЗД К-ВИ	4,0-4,8	2,5-3,2	11,0-12,5	3,8-4,5	3,8-4,5
Марка сплава	Содержание элементов, % мас.				
	Co	C	Fe	Mn,Si	Ni
ЖС6У-ВИ	9,0-10,5	0,13-0,2	1,0	0,4	Основа
ЖС6К	4,0-5,5	0,13-0,2	2,0	0,4	
ЖСЗД К-ВИ	8,0-10,0	0,09-0,12	≤ 2,0	≤ 0,4	

Модификатором никелевых сплавов выбран нанодисперсный карбонитрид титана Ti(CN) гранулометрического состава 50...200 нм. Модификатор получен методом плазмохимического синтеза (ПХС). Таким способом можно получать многокомпонентные субмикроструктурные порошки,

представляющие собой смеси карбидов и нитридов, нитридов и боридов, нитридов разных элементов и т.д. Исходным сырьем служили микрокристаллические порошки титана, процесс вели в аргоновой атмосфере электродуговой плазмы при температуре порядка 5000 °С. Схема установки ПХС приведена на рис. 1, где 1 – корпус установки, 2 – рукавные фильтры, 3 – реакционная камера, 4 – плазматрон, 5 – устройство ввода восстанавливаемого продукта в плазменную струю, 6 – труба отжига порошка, 7 – разгрузочное устройство.

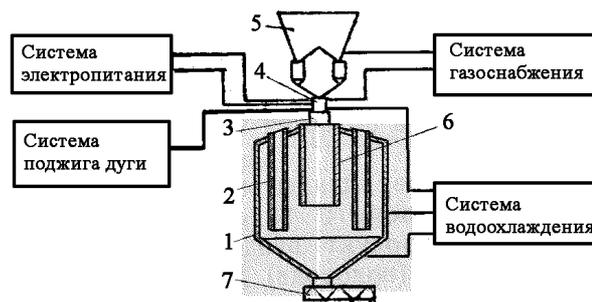


Рис. 1. Схема установки для получения порошков тугоплавких металлов методом плазмохимического синтеза

Конечным продуктом являлись порошки Ti(CN) размерами от 50 до 200 нм. С целью предохранения от окисления и агрегатирования порошки плакировали [5].

Расчет удельной поверхности наночастиц производили, считая, что все частицы имеют одинаковый размер и форму. Если шарообразная частица имеет массу  $m=(4\pi/3)R^3\rho$ , а площадь поверхности  $S=4\pi R^2$ , то удельную поверхность можно определить по формуле (1).

$$S_{уд}=S/m=3/\rho\cdot R, \quad (1)$$

где  $S$  – площадь поверхности;  $m$  – масса частиц;  $\rho$  – плотность частиц;  $R$  – радиус частиц.

При среднем размере частиц 200 нм, удельная поверхность частиц составляла от 2,5 до 12,5 м<sup>2</sup>/г. Химический состав синтезированного Ti(CN) приведен в табл. 2.

Таблица 2  
Химический состав синтезированного карбонитрида титана

Формула соединения	Содержание элементов, % мас.				
	C	C <sub>своб.</sub>	N	Ti	Ti <sub>своб.</sub>
Ti(CN)	15-17	0,5-1,0	19-22	60-65	0,5-1,0

Экспериментальные и теоретические исследования показали [4,5], что для достижения в литом металле мелкодисперсной структуры необходимо, чтобы в расплаве было не менее  $10^8...10^9$  шт/см<sup>3</sup> центров кристаллизации размерами 20...40 нм при

межчастичном расстоянии  $10^3$  нм, что соответствует 0,01% введенного нанодисперсного Ti(CN) (рис. 2).

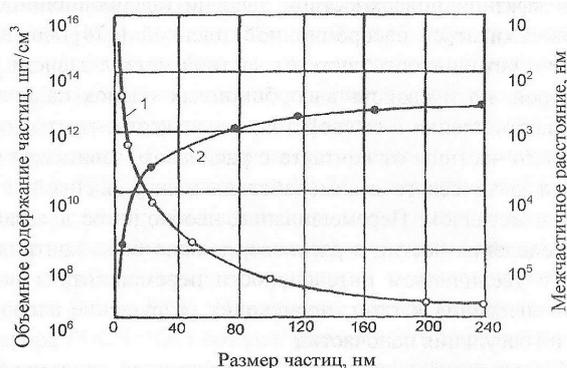


Рис. 2. Влияние размера частиц Ti(CN) на их объемное содержание (1) и межчастичное расстояние (2) в модифицированном сплаве

Термодинамическая устойчивость наночастиц против растворения зависит от размера частиц и межфазной поверхностной энергии, соответственно поверхностного натяжения и краевого угла смачивания. Между этими характеристиками существует оптимальное соотношение, обеспечивающее наибольшую устойчивость границ частицы против растворения.

Применен комплексный таблетированный модификатор состава: нанопорошок Ti(CN); порошок Ti размером 20 мкм; порошок Al размером 40 мкм; дробленый никелевый сплав ЖСЗДК и алюминиевая пудра. С учетом 50%-ного усвоения наномодификатора расплавом, количество модификатора составляло от 0,01 до 0,1% от массы расплава.

Технология модифицирования состояла из: смешивания порошков никелевого сплава и нанопорошков Ti(CN), брикетирования и ввода в расплав в дозированном количестве. Для обеспечения равномерного распределения модификатора проводили механическое перемешивание. Модификатор вводили после расплавления шихты, при температуре 1580 °С, выдержка составляла 1,5...2 мин. Определение химического состава литых проб сплава ЖСЗДК показало хорошую усвояемость модификатора расплавом: содержание титана составляло 3,4% в модифицированном по сравнению с 3,2% в исходном сплаве.

Механизм действия наномодификатора в расплаве заключается в том, что на поверхностях частиц Ti(CN) происходит зарождение первичных кристаллов аустенитной  $\gamma$ -фазы. Наномодификатор диспергирует дендриты первичного аустенита в сплаве ЖСЗДК. Исследование макроструктуры сплава в исходном состоянии показало, что структура сплава крайне неоднородна по сечению: с наружной стороны выявлялись крупные дендриты,

имеющие грубые линии скольжения, а с диаметрально противоположной стороны – дендритная структура значительно дисперснее, дендриты имеют большую разветвленность и упорядоченность расположения. Исходные образцы имели неоднородную, крупнокристаллическую структуру с размером зерен от 5 до 8 мм. Модифицированные образцы имели более однородную, мелкозернистую структуру с размером зерен до 1 мм. Таким образом, вследствие наномодифицирования размер зерна уменьшился в 5...8 раз (рис. 3).



а



б

Рис. 3. Макроструктура никелевого сплава ЖСЗДК,  $\times 100$ . а – до модифицирования, б – после модифицирования

Границы зерен в немодифицированном сплаве ЖСЗДК часто не совпадают с границами соприкасающихся дендритов. Вдоль этих границ, фрагментирующих исходную дендритную структуру в зеренную, происходит распад твердого раствора никеля с образованием интерметаллидных фаз на его основе. Однако преимущественное образование этих фаз наблюдается внутривзеренно. Сопоставление при малых микроскопических увеличениях дендритной структуры, выявляющейся после химического травления по разности в цвете осевых (светлых) и периферийных (темных) зон, а также мест расположения твердорастворных выделений интерметаллидных фаз показало преимущественное их образование в междендритных участках.

Для подтверждения эффективности действия Ti(CN) как наномодификатора проведен микрорентгеноспектральный анализ образцов сплава ЖСЗДК до и после модифицирования. Распределение содержания легирующих и модифицирующих элементов в структурных составляющих сплава ЖСЗДК определяли на многоцелевом растровом микроскопе JSM-6360LA, оснащённом системой рентгеноспектрального энергодисперсионного микроанализа JED2200.

На рис. 4 – 6 приведены характерные микроструктуры и графики распределение элементов образцов сплава ЖСЗДК до и после модифицирования. Распределения элементов также даны в табл. 3.

В немодифицированном образце (рис. 4) количество титана и углерода соответствует их содержанию в сплаве, содержание азота не обнаружено.

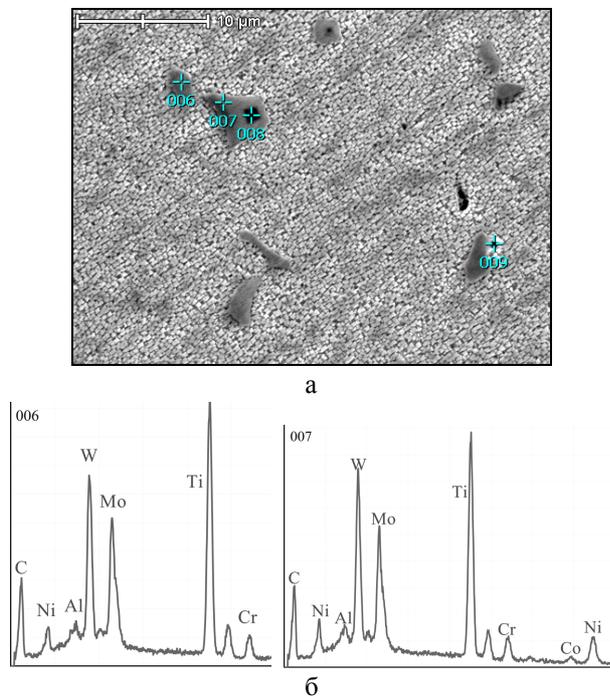


Рис. 4. Микроструктура немодифицированного сплава ЖСЗДК, x 3500 (а) и графики интенсивности элементов (б)

Таблица 3

Химический состав  
исследуемых зон никелевого сплава ЖСЗДК

№ точки	C	N	Ti	Ni	Mo	W
031	4,43	0,87	52,52	4,64	14,55	20,28
035	1,56	3,23	73,72	1,98	7,31	10,52
006	5,81	0	37,16	14,36	16,85	17,44
007	6,51	0	34,02	14,53	17,2	19,24

Сравнительный анализ полученных данных показал наличие в модифицированном образце вспле-

ска интенсивностей Ti, C и N, что подтверждает модифицирующий эффект Ti(CN) (рис. 5, 6).

Наличие повышенного содержания титана и углерода и отсутствие азота в некоторых участках структуры свидетельствует, очевидно, о диссоциации частиц Ti(CN) → TiC + N<sub>ат.</sub> При этом прибор регистрирует только TiC.

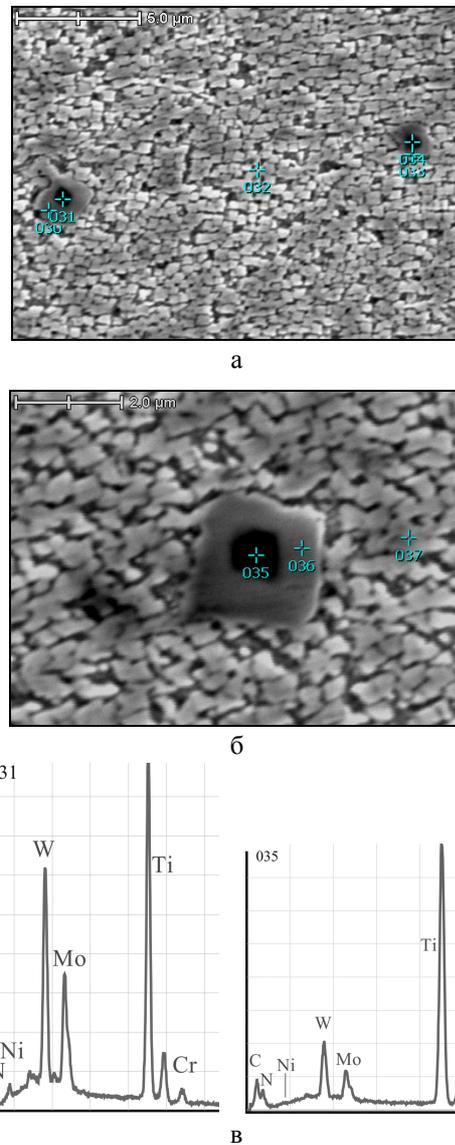


Рис. 5. Микроструктура модифицированного никелевого сплава ЖСЗДК, x 7000 (а), x 15000 (б) и графики интенсивности элементов (в)

Микрорентгеноспектральным анализом доказана эффективность наномодифицирования карбонитридом титана никелевого сплава ЖСЗДК.

### Выводы

1. На основе классической теории модифицирования, для жаропрочных никелевых сплавов выбран нанодисперсный модификатор – карбонитрид

титана. Ti(CN) получен методом плазмохимического синтеза. Определен гранулометрический состав нанодисперсного Ti(CN) – 50...200 нм, рассчитана удельная поверхность наночастиц.

2. Разработана технология таблетирования комплексного наномодификатора. Определено оптимальное количество вводимого модификатора в расплав: 0,01...0,1% мас.

3. Разработан технологический процесс наномодифицирования сплава ЖСЗДК модификатором, содержащим нанодисперсный Ti(CN), отлито несколько блоков лопаток ГТД до и после модифицирования.

4. Макроструктура сплава после наномодифицирования более однородная и мелкодисперсная. Достигнуто измельчение зерна в 5...8 раз.

5. Методом микрорентгеноспектрального анализа доказана усвояемость наномодификатора расплавом.

## Литература

1. Сабуров, В.П. Упрочняющее модифицирование стали и сплавов [Текст] / В.П. Сабуров // *Литейное производство*. – 1988. – № 9. – С. 34-41.

2. Симс, Ч. Жаропрочные стали и сплавы [Текст]: пер. с англ. / Ч. Симс, В. Хагель. – М.: Металлургия, 1976. – 566 с.

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

4. Особенности наномодифицирования многокомпонентных никелевых сплавов [Текст] / Н.Е. Калинина, А.Е. Калиновская, В.Т. Калинин, А.С. Дудников // *Авиационно-космическая техника и технология*. – 2012. – № 7 (94). – С. 23-26.

5. Пат. РФ 2069702, МКИ6С21С 1/00. Модификатор / Калинин В.Т., Шатов В.В., Комляков В.И. – № 93030977; Заявл. 01.03.93. Оpubл. 27.11.96. Бюл. № 33. – 8 с.

*Поступила в редакцию 29.05.2013, рассмотрена на редколлегии 12.06.2013*

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

## МАТЕРІАЛОЗНАВЧІ АСПЕКТИ НАНОМОДИФІКУВАННЯ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ НІКЕЛЕВИХ СПЛАВІВ

*Н.Є. Калініна, А.Є. Калиновська, В.Т. Калінін*

У роботі наведені результати експериментів по наномодифікуванню жароміцного нікелевого сплаву ЖСЗДК, що застосовується для деталей відповідального призначення. Обґрунтовано вибір модифікатора для досліджуваного сплаву; розглянута технологія отримання наномодифікатора, розрахована питома поверхня наночастинок. Визначена оптимальна кількість введенного наномодифікатора в розплав. За допомогою микрорентгеноспектрального аналізу доведена засвоюваність модифікатора – карбонітрида титану в сплаві. Внаслідок наномодифікування досягнуто значне подрібнення структури жаростійкого нікелевого сплаву ЖСЗДК.

**Ключові слова:** жароміцний сплав, газотурбінний двигун, наномодифікатор, плазмохімічний синтез, макроструктура, микрорентгеноспектральний аналіз.

## MATERIAL SCIENCE ASPECTS OF NANOMODIFICATION MULTICOMPONENT NICKEL ALLOYS

*N.E. Kalinina, A.E. Kalinovskaia, V.T. Kalinin*

The paper presents the results of experiments on the modification of heat-resistant nickel alloy ZhS3DK used for parts for critical applications. The choice of modifier to the alloy, the technology of obtaining a modifier is calculated surface area of the nanoparticles. The optimum amount of the modification to the melt. Using electron microprobe analysis the absorption modifier – titanium carbonitride in the alloy. Due to the nanomodification achieved a significant comminution structure heat-resistant nickel alloy ZhS3DK and improving mechanical properties.

**Keywords:** heat resistant alloy, turbine engine, nanomodification, plasma chemical synthesis, macrostructure, electron microprobe analysis.

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

**Калиновская Анастасия Евгеньевна** – аспирант каф. технологии производства Днепропетровского национального университета имени Олеся Гончара, Днепропетровск, Украина, e-mail: nastasia.kalinovskaia@gmail.com.

**Калинин Василий Тимофеевич** – д-р техн. наук, проф., проф. каф. литейного производства Национальной металлургической академии Украины, Днепропетровск, Украина, e-mail: vt.kalinin@gmail.com.