

УДК:669.018.44: 629.7

Модификация структуры и свойств никелевых сплавов наноструктурированными композиционными порошками*

А.Н. Черепанов¹, В.Е. Овчаренко^{2,3}, Г. Лю⁴, Л. Цао⁴

¹Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН, Новосибирск

²Институт физики прочности материалов СО РАН, Томск

³Национальный исследовательский Томский политехнический университет

⁴Пекинский институт авиационных материалов, Китай

E-mail: ancher@itam.nsc.ru

Представлены результаты экспериментального исследования влияния порошковых наномодификаторов из тугоплавких соединений на механические свойства, макро- и микроструктуру жаропрочных сплавов ЖС-6К и Inconel 718. Показано, что введение в расплав наномодификаторов приводит к измельчению структуры сплава — средний размер зёрен уменьшается в 1,5–2 раза, а их морфология становится близкой к равноосной при существенном уменьшении размера частиц карбидной фазы. Срок службы сплава ЖС-6К в условиях циклической нагрузки при 600 °С возрастает в 2,7 раза, а при 975 °С — на 40 %, относительное удлинение увеличивается более чем в два раза. Значительно повышаются механические свойства сплава Inconel 718: длительная прочность при 650 °С увеличивается в 1,5–2 раза, число циклов до разрушения при 482 °С — более чем в три раза. Установлено, что введение в расплав наномодификаторов формирует в сплавах скопления частиц тугоплавких соединений на границах и стыках образовавшейся зёрновой структуры, что способствует замедлению процессов рекристаллизации (предотвращает увеличение размера контактирующих зерен путем их объединения) и стабилизирует прочностные свойства сплавов при повышенных температурах.

Ключевые слова: жаропрочный сплав, нанопорошки, зёрновая структура, карбидная фаза, интерметаллиды, жаропрочность, механические свойства.

Введение

Жаропрочные сплавы широко применяются как конструкционный материал для паровых и газовых турбин, реактивных двигателей, двигателей внутреннего сгорания и др. Основные требования, предъявляемые к таким материалам, это повышенные значения жаропрочности, пластичности, сопротивления термической и малоцикловой усталости. Исследования показывают, что свойства жаропрочного сплава существенным образом зависят от размера и морфологии зерна. Повышение дисперсности структурных составляющих сплава существенно увеличивает предел текучести и напряжение разрыва литого

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-08-00633), партнерского интеграционного проекта № 4 СО РАН и программы фундаментальных исследований ОЭМПУ РАН № 12 “Многоуровневое исследование свойств и поведения перспективных материалов для современных узлов трения”.

металла, при этом повышаются его пластичность и прочность. Измельчение зерна является одним из наиболее эффективных путей увеличения срока службы при циклической нагрузке [1–4].

Одним из эффективных способов повышения дисперсности, а следовательно, и качества литого металла является применение модифицирующих добавок в виде специально подготовленных тугоплавких частиц (суспензионное модифицирование экзогенными частицами) [4–7]. Эти частицы могут не иметь ориентационного и размерного соответствия с кристаллической фазой основы сплава, но обладают способностью к адсорбции и удержанию на своей поверхности металлических пленок, изоморфных с кристаллами основы сплава. Такие частицы могут служить центрами кристаллизации одновременно для двух кристаллизующихся фаз сплава: для более тугоплавкой фазы — за счет гетерогенизации расплава и химической реакции, для легкоплавкой — за счет металлической пленки на поверхности частицы.

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния наноразмерных частиц тугоплавких химических соединений в составе композиционных порошковых частиц на основе интерметаллида NiAl и тугоплавких соединений, плакированных металлом, на структурно-фазовое состояние и прочностные свойства жаропрочных сплавов ЖС-6К и Inconel 718.

1. Методика эксперимента

Плавка проводилась в вакуумной индукционной печи. Металл плавился и перегревался до 1580–1600 °С, затем температура понижалась, и в расплав вводился нанопорошковый модификатор, после чего осуществлялась разливка расплава при температуре 1460–1480 °С в керамическую форму, стенки которой предварительно разогревались до 900 °С.

Макро- и микроструктуру никелевого сплава исследовали методами оптической металлографии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии; прочностные свойства сплава исследовали методами испытаний на растяжение, на длительную прочность и циклическую усталость.

2. Обсуждение результатов

2.1. Анализ механических свойств сплава ЖС-6К

Химический состав жаропрочного сплава, используемого в эксперименте, представлен в табл. 1, концентрация модифицирующей смеси тугоплавких наночастиц TiN + Y₂O₃ (в соотношении 1:1), плакированных хромом в соотношении 1:3, приведена в табл. 2.

В табл. 3 и 4 представлены механические свойства сплава, модифицированного наномодификаторами (НМ) в соответствии с данными табл. 2. Показано, что добавка НМ существенно не меняет механические свойства при 800 °С, однако при 975 °С срок

Таблица 1

Химический состав сплава ЖС-6К

Элемент	C	Cr	Co	W	Mo	Al	Ti	Nb	Zr	Fe	Mn	Si	Ni
Масс. %	0,15	10,79	5,22	5,06	4,10	5,58	2,58	5,1	0,05	0,2	0,4	0,4	Остальное

Таблица 2

План эксперимента

№ добавок	1	2	3
Добавка НМ (TiN + Y ₂ O ₃ , масс. %)	0	0,025	0,035

Таблица 3

Механические свойства сплава ЖС-6К

№ добавки НМ	Температура испытаний 800 °С			
	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %
1	970	841	5,4	8,2
2	991	843	5,0	5,1
3	985	850	5,8	7,4

σ_B — предел временной прочности, $\sigma_{0,2}$ — предел текучести, δ — относительное удлинение, ψ — относительное сужение.

Таблица 4

Длительная прочность и срок службы при циклической нагрузке на разрыв сплава ЖС-6К

№ добавки НМ	Длительная прочность при нагрузке на разрыв при 975 °С, 195 МПа			Срок службы при циклической нагрузке при 600 °С
	τ , ч	δ , %	ψ , %	N
1	49,00	3,92	3,56	1659
2	54,35	7,20	10,67	3586
3	71,30	1,20	11,60	6165

τ — длительная прочность при нагрузке, N — число циклов.

службы при нагрузке на разрыв, равной 195 МПа, увеличился на 11–46 %, удлинение возросло на 83,7–185 %, а срок службы при циклической нагрузке при 600 °С увеличился в 2,2–3,7 раза в зависимости от состава наномодификатора.

2.2. Макро- и микроструктура сплава ЖС-6К

На рис. 1 представлена макроструктура сплава ЖС-6К, литого без НМ и с добавками НМ. Измерения показали, что без добавления НМ средний размер зерна составляет 4,5–10 мм, а зерна неоднородны по размеру. При добавлении 0,025 % НМ размер зерна уменьшается до 1,89–2,25 мм, при добавлении 0,035 % НМ зерно измельчается до 1,59–1,33 мм. При этом в сплаве с добавкой НМ степень однородности макроструктуры и отливки во всем объеме значительно повышается.

На рис. 2а представлены характерные структуры карбидной фазы немодифицированного сплава. После обычной плавки карбидная фаза формируется как структура китайского иероглифа, и размер отдельных карбидных включений достигает 60 мкм. На рис. 2б представлена карбидная структура сплава, литого с добавлением 0,025 % НМ. Большинство включений карбида здесь имеют булавовидную структуру размером 20 мкм. Малое количество карбида по-прежнему существует в виде китайского иероглифа. При добавлении 0,035 % НМ доля карбидной фазы в структуре китайского сценария становится еще меньше, а большая ее часть существует в виде гранул (рис. 2с).

Вышеприведенные результаты показывают, что добавка в сплав ЖС-6К наномодификатора измельчает структуру карбидной фазы и сфероидизирует карбидные включения. Благодаря этому снижается количество концентраторов напряжений и повышаются механические свойства сплава. В табл. 5 приведены количественные параметры микроскопической структуры данного сплава с различным содержанием нанопорошкового модификатора. Наилучший результат



Рис. 1. Макроструктура сплава ЖС-6К с различным содержанием наномодификатора.

а — без НМ (№ 1), б — с НМ (№ 2), с — с НМ (№ 3) (см. табл. 2).

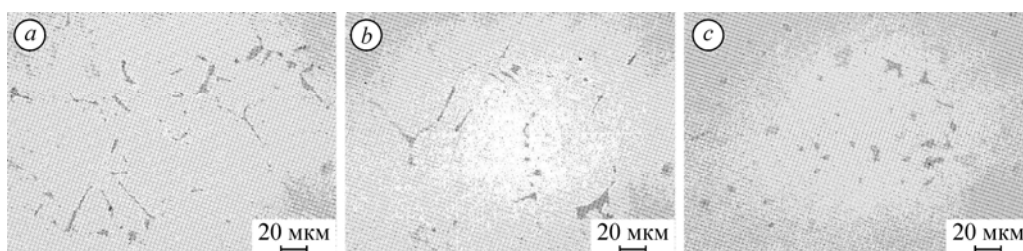


Рис. 2. Микроснимки карбидной фазы сплава ЖС-6К.
 а — без НМ (№ 1), б — с НМ (№ 2), с — с НМ (№ 3) (см. табл. 2).

Таблица 5

Параметры микроstructures карбидной и эвтектической фаз сплава ЖС-6К

№ добавки НМ	Карбидная фаза	Эвтектическая фаза ($\gamma + \gamma'$)	
	Размер, мкм	Размер, мкм	Содерж., об. %
1	40–60	30–40	2,45
2	15–20	15–20	2,21
3	10–15	15–20	1,93

γ и γ' соответствуют основной и интерметаллидной фазам.

наблюдался с увеличением количества нанопорошкового модификатора в сплаве до 0,035 % по массе, когда размер и доля эвтектической фазы существенно уменьшались, а морфология упрочняющей γ' -фазы стремилась к регулярной кубической структуре.

2.3. Анализ механических свойств сплава Inconel 718

Химический состав жаропрочного сплава Inconel 718, используемого в эксперименте, представлен в табл. 6, а план эксперимента приведен в табл. 7.

В качестве модифицирующей добавки здесь использовались нанопорошковые композиции на основе тугоплавких соединений (карбонитрид титана, оксид иттрия и их смеси), плакированные интерметаллидом. Результаты исследования механических свойств опытных (№ 2, 3) и контрольного (№ 1 без НМ) образцов приведены в табл. 8 и 9.

Введение в расплав композиционных порошков, содержащих менее 0,05 % по массе нанодисперсных частиц тугоплавких соединений, приводит к уменьшению среднего размера зерна в 1,5–2 раза (рис. 3), увеличению на 12–20 % временного сопротивления разрушению и на 20–50 % — относительного удлинения при комнатной температуре (табл. 8),

Таблица 6

Химический состав сплава Inconel 718

Элемент	C	Nb	Ti	Co	Mo	Al	Cr	Ni	Si	Mn	Fe
Масс. %	0,08	4,95	0,95	1,00	3,07	0,55	19,50	53,00	0,35	0,35	Остальное

Таблица 7

План эксперимента

№ добавки	1	2	3
Добавка НМ (% масс.)	0	TiN(0,04 %) + NiAl	(TiN + TiCN)(0,06%) + NiAl

Таблица 8

Механические свойства сплава Inconel 718

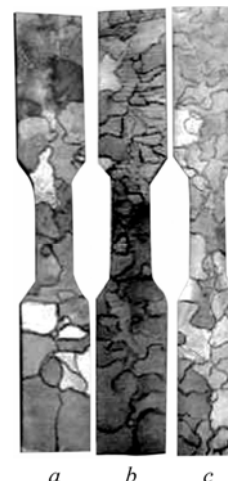
№ добавки НМ	Температура испытаний 25 °С			
	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %
1	909,7	841	7,2	8,2
2	1100	960	9,1	28,6
3	1087	958	15,7	23,1

Таблица 9

Длительная прочность и срок службы при циклической нагрузке на разрыв сплава Inconel 718

№ добавки НМ	Длительная прочность при нагрузке на разрыв при 650 °С, 195 МПа			Срок службы при циклической нагрузке при 482 °С
	τ , ч	δ , %	ψ , %	N
1	69,00	6,28	3,17	3360
2	107,50	6,76	3,57	11531
3	144,40	4,84	2,20	11239

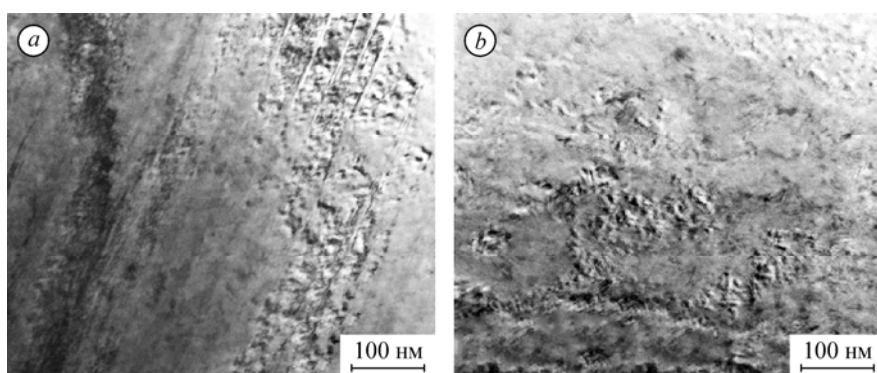
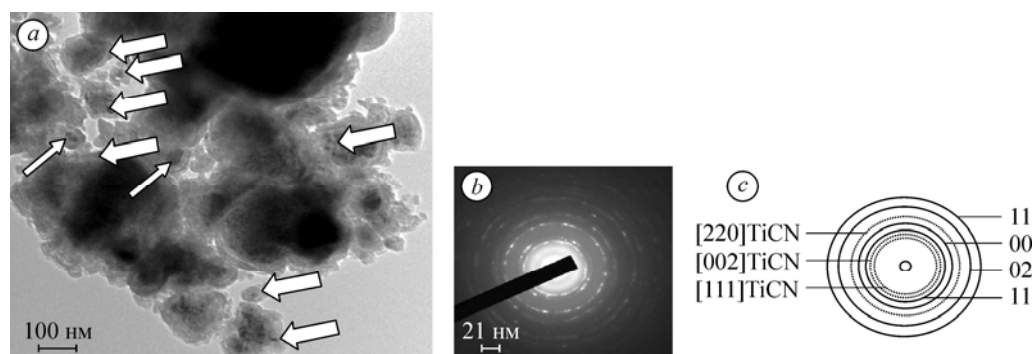
Рис. 3. Макроструктура сплава Inconel 718 с различным содержанием нанопорошкового модификатора.

a — без НМ (№ 1), *b* — с НМ (№ 2), *c* — с НМ (№ 3) (см. табл. 7).

к повышению длительной прочности при 650 °С под нагрузкой 195 МПа в 1,3–1,5 раз, увеличению числа циклов до разрушения при 482 °С более чем в 3 раза (табл. 9).

Из электронно-микроскопического анализа следует, что субструктура зерен сплава представлена микродвойниками и дислокациями, распределенными хаотически или формирующими сетки (рис. 4).

По границам зерен сплава сформированы прослойки из наночастиц карбонитрида титана (рис. 5). Размеры частиц в прослойках составляют 10–20 нм, размеры скоплений частиц в прослойках достигают 50 нм.

Рис. 4. Микродвойники (*a*) и дислокационная субструктура (*b*) зерен сплава Inconel 718.Рис. 5. Прослойки по границам зерен модифицированного сплава Inconel 718 с субмикроструктурной структурой (указаны на *a*) стрелками), содержащие наночастицы $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$.

a — микроструктура, *b* — микроэлектроннограмма, *c* — схема расшифровки микроэлектроннограммы: сплошные кольца — рефлексы сплава, пунктирные кольца — $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$.

Заключение

Применение нанопорошковых модификаторов оказывает существенное влияние на структуру и прочностные характеристики жаропрочных сплавов.

1. Механические свойства сплава ЖС-6К при повышенных температурах значительно повышаются. Срок его службы при циклической нагрузке при 600 °С увеличился в 2,7 раза, при нагрузке на разрыв при 975 °С — в 1,4 раза, относительное удлинение образца удваивается. Средний размер зерна уменьшается с 5–10 мкм до 3 мкм и меньше, размер карбидных включений в сплаве снижается с 40–60 мкм до 10 мкм при изменении их морфологии в сторону глобулярной формы. Наилучшие результаты достигнуты при использовании модифицирующей добавки НМ № 3, приводящей к формированию новых центров кристаллизации.

2. Существенно повышаются прочностные свойства сплава Inconel 718. В результате введения в расплав наномодифицирующих композиций длительная прочность на разрыв при 650 °С возрастает в 1,5–2 раза, число циклов до разрушения при 482 °С — более чем в три раза. Средний размер макрозерна уменьшается в 1,5–2 раза. При этом морфология отдельных зерен становится близкой к равноосной.

3. Введение в металлический расплав композиционных порошков с заданным содержанием наночастиц TiN, TiCN и их смесей инициирует несколько независимых процессов, основными из которых являются увеличение количества образующихся центров кристаллизации (зародышей зеренной структуры) и формирование скоплений частиц тугоплавких соединений на границах и стыках образовавшихся зерен. Увеличение количества зародышей является необходимым условием уменьшения среднего размера зерен, а осаждение частиц тугоплавких соединений на границах образовавшихся зерен замедляет процессы рекристаллизации — предотвращает увеличение размера контактирующих зерен путем их объединения, стабилизирует свойства металла, повышая тем самым его жаропрочность.

Список литературы

1. **Denzine A.F., Kolakowski T.A., Wallace J.F.** Superalloy-high temperature materials for aerospace and industrial power. John Wiley & Sons, 1984. 385 p.
2. **Singer R.F.** New materials for industrial gas turbines // *Mat. Sci. Techn.* 1987. Vol. 3. P. 726–732.
3. **Каблов Е.Н., Голубовский Е.Р.** Жаропрочность никелевых сплавов. М.: Машиностроение, 1998. 463 с.
4. **Cao Lamei, Cherepanov A.N., Tang Xin, Gu Haipeng, Li Ailan, Zhang Yong.** Effect of nanopowdered refractory compound on the refinement of solidifying structure and properties of K403 superalloy // *Rare Metals*. 2009. Vol. 28, Spec. Iss. P. 1–4.
5. **Сабуров В.П., Еремин Е.Н., Черепанов А.Н., Миннеханов Г.Н.** Модифицирование сталей и сплавов дисперсными индукторами. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2002. 212 с.
6. **Манолов В., Черепанов А., Лазарова Р., Константинова С.** Влияние нанопорошковых индукторов на структуру и свойства алюминиевого сплава AlSi7Mg // *Литейное производство*. 2011. № 11. С. 11–14.
7. **Cherepanov A., Manolov V., Poluboyarov V.** Modification of grey cast iron properties with nanopowders of refractory compounds // *J. of Materials Science and Technology*. 2013. Vol. 20, No. 2. P. 101–107.

Статья поступила в редакцию 30 января 2014 г.