

УДК 621.785.532

ПРИМЕНЕНИЕ АЗОТИРОВАНИЯ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

Дин Кай Цзянь

Аспирант 2 года,
кафедра «Материаловедение»
Московский государственный университет им. Н.Э. Баумана,

Научный руководитель: М.Ю. Семенов,
доктор технических наук, доцент кафедры «Материаловедение»

Аннотация: Выполнен анализ влияния азотирования на сопротивление ползучести жаропрочных сплавов на базе никеля. Показано влияние химического состава жаропрочных сплавов на эффективность насыщения азотом в целях повышения их прочности при высоких температурах. Изложены существующие подходы к разработке математических моделей упрочнения жаропрочных сплавов путем азотирования.

Ключевые слова: жаропрочные сплавы, жаропрочность, азотирование, математическое моделирование (refractory superalloys, creep resistance, nitriding, mathematical modeling).

ВВЕДЕНИЕ

В качестве материала для лопаток турбин и компрессоров, а также дисков турбин газотурбинных двигателей (ГТД) наиболее широкое применение нашли сплавы на основе никеля, свойства которых (высокие модуль нормальной упругости, пластичность и теплопроводность; низкие коэффициенты линейного расширения и, что особенно важно, самодиффузии) открывают возможность для разработки на его основе сплавов с наиболее высокой жаропрочностью [1]. Сплавы на основе Ni (в отличие от сплавов на базе Fe, Co и Cr) не претерпевают полиморфных превращений в пределах рабочих температур жаропрочных сплавов. Кроме того, отмечается высокая растворимость в твердом растворе γ -Ni легирующих элементов (особенно переходных металлов).

Повышение длительной прочности жаропрочных сплавов на основе никеля обеспечивается различными путями, в том числе за счет повышения прочностных свойств твердого раствора, а также введения частиц карбидов (типа MeC, Me₂₃C₆, Me₆C), боридов и интерметаллидов [2, 3]. Среди интерметаллидов для упрочнения никелевых сплавов особое значение имеет γ' -фаза на основе Ni₃Al [1, 4].

Наиболее высокоэффективно применение литейных жаропрочных сплавов на основе никеля, в том числе со столбчатой или монокристаллической структурой [5-7].

Вместе с тем, современные жаропрочные материалы не удовлетворяют требованиям по эксплуатационным свойствам деталей перспективных ГТД нового поколения, которые, как предполагается, будут характеризоваться соотношением тяги (кгс) к массе, равным 20:1. Для этого, согласно оценкам, требуется повысить рабочую температуру лопаток и дисков турбин примерно на 300-400 К. Эти задачи могут решаться путем совершенствования системы легирования интерметаллидных сплавов типа Ni₃Al [8, 9]. В качестве легирующих (в том числе микролегирующих) добавок используются карбидообразующие элементы (V, Mo, Nb, Zr и др.), бор, а также редкоземельные металлы (La, Ce, Y) [3, 10-12]. Особо высокоэффективным для повышения жаропрочности явилось введение рения [13, 14]. Вместе с тем, увеличение

содержания дефицитных легирующих элементов приводит к существенному повышению стоимости сплавов.

Другим эффективным путем повышения длительной прочности деталей ГТД из жаропрочных сплавов является применение химико-термической обработки (ХТО) [15].

Так, как показали исследования азотированных слоев сплавов на основе никеля, в результате насыщения азотом формируется структура, благоприятная для повышения жаропрочности [16]. Повышение сопротивления высокотемпературной ползучести достигается за счет формирования протяженных диффузионных слоев, упрочненных частицами тугоплавких нитридов, образованных по механизму внутреннего азотирования.

В связи с изложенным, целью настоящей работы является определение подходов к повышению длительной прочности жаропрочных сплавов на базе никеля на основе анализа данных научных публикаций по рассматриваемой проблематике.

ВЛИЯНИЕ АЗОТИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

Следует отметить, что только внутреннее азотирование, заключающееся в упрочнении материала за счет формирования высокопрочных и тугоплавких мелкодисперсных частиц нитридов внутри твердорастворной матрицы, рассматривается в научной литературе в качестве способа повышения жаропрочности.

Согласно [17] внутреннее азотирование сплавов на основе различных металлов с образованием нитридов легирующего элемента обеспечивает повышение жаропрочности. Необходимым условием внутреннего азотирования является легирование матрицы из менее активного металла (например, ванадия, ниобия и молибдена) более активным нитридообразующим металлом (например, титаном, цирконием, гафнием).

В соответствии с [16] предпосылками для повышения жаропрочности в азотированных сплавах на базе никеля являются:

1. Упрочнение за счет повышения концентрации азота в твердом растворе с образованием сегрегаций атомов азота на дислокациях и уменьшение, тем самым, их подвижности.
2. Дисперсные частицы тугоплавких нитридов также препятствуют движению дислокаций, кроме того выделения на границах зерен сдерживают миграцию границ и межзеренное скольжение.
3. Растворенный азот и частицы нитридов способствуют замедлению процессов рекристаллизации.

Для оценки жаропрочности материалов, подвергнутых азотированию, следует принимать во внимание теоретически обоснованные механизмы зарождения и роста пор, обуславливающие феномен ползучести - диффузионный и деформационный. Первый исходит из повышенной концентрации вакансий в местах предпочтительного зарождения поры, второй - образования скопления дислокаций. Указанные механизмы используются также для описания роста зародившейся поры. Кроме того, существуют модели, учитывающие совместное действие факторов диффузии и пластической деформации [18].

Связь между жаропрочностью и скоростью диффузии как микро-, так и макроскопическом масштабе подтверждается результатами экспериментальных и теоретических исследований [5]. Так, например, в модели Виртмана скорость установившейся ползучести определяется переползанием дислокаций и, следовательно, контролируется элементарным актом диффузии. В выражении Херринга-Набарро скорость ползучести также зависит от коэффициента диффузии [5, 19, 20].

Согласно [20] при рабочих температурах $T > 0,4T_{пл}$ ($T_{пл}$ - температура плавления) разрушение обычно происходит на границах зерен, где, как известно, наблюдается максимальная диффузионная подвижность. При этом, как представляется, поры в условиях

ползучести растут за счет диффузии вакансий и их конденсации на зародышевых микродефектах. Аналогичный эффект вызывают внедренные в кристаллическую решетку атомы. Так, по данным [21] в областях повышенной концентрации азота отмечается увеличенная объемная доля пор в монокристаллических никелевых сплавах.

В монографии [18] обобщены представления о влиянии зернограницных сегрегаций и выделений второй фазы на жаропрочность. Так установлено, что сегрегации Zr, Ta и В затрудняют образование пор и повышают жаропрочность, понижая энергию границы зерен (следует предположить, что аналогичным образом влияют другие сильные карбидообразующие элементы, а также углерод и азот). Также выявлено предпочтительное образование зародышей пор на включениях оксидов, сульфидов, силикатов. Одновременно отмечается зарождение пор на карбидах Cr_{23}C_6 , которое объясняют большим структурным несоответствием кристаллических решеток карбида и матрицы (бейнитной стали). Следует отметить, что присутствие частиц второй фазы неоднозначно влияет на скорость диффузии в металлах. Так в работе [5] показано, что частицы высокопрочных фаз (карбидов и боридов, а, следовательно, и нитридов), расположенные на границах зерен, препятствуют развитию диффузионного потока.

Феномен повышения жаропрочности за счет образования дисперсных карбонитридных и нитридных фаз в сплавах с γ -структурой (то есть ГЦК решеткой) известен достаточно давно. Однако преимущества введения азота в никелевые жаропрочные сплавы противопоставлялись ухудшением его технологических свойств при горячей обработке давлением ввиду снижения пластичности вследствие образования ликвационных скоплений тугоплавких частиц [22]. Впрочем, данный недостаток устраняется повсеместным введением литейных жаропрочных сплавов.

В работе [23] обобщены результаты исследований сплавов на основе никеля, подвергнутых азотированию. Необходимым условием образования нитридов по механизму внутреннего азотирования является присутствие карбидообразующих элементов. В жаропрочных сплавах различного химического состава по механизму внутреннего азотирования могут образовываться нитриды на базе нитридов хрома CrN и Cr_2N , TiN , ZrN , HfN , сложного кубического нитрида $(\text{Cr}_{0,48-0,50}\text{W}_{0,12-0,13}\text{Ni}_{0,38-0,40})\text{N}$ и других. При оптимальной концентрации титана 2 % и хрома 22 % в никелевом сплаве (содержащем также 13 % Co) получили частицы нитридов размером 10-100 нм, содержащих 63-77 % Ti и 10-17 % Cr. При увеличении концентрации титана в сплаве до 3 % размер частиц резко возрастал (до 1,0-2,0 мкм). Азотирование сплава оптимального химического состава обеспечивало рост предела текучести при 1100 °С с 65 до 150 МПа; а относительное удлинение уменьшалось с 65 до 32 %. Предел текучести при указанной температуре сплава с 3 % Ti равен 130 МПа. В соответствии с представлениями об аналогии текучести и усталости, сформулированными, в частности, в [24], при увеличении размеров частиц нитридов следует ожидать соответствующего снижения динамических характеристик прочности.

Схожие данные о росте после азотирования статической прочности при температуре 1000 °С жаропрочного сплава на базе никеля, содержащего 30 % Cr [25]. После ХТО указанный сплав содержит частицы комплексного соединения $\text{Cr}_{13}\text{Ni}_7\text{N}_4$ (γ -фазы) размером 1-5 мкм, расположенные по границам зерен. Указанная фаза в сплавах, содержащих только никель и хром, не стабильна при температурах, превышающих 1180 °С. В целях ее стабилизации при более высоких температурах (более 1300 °С) рекомендована добавка 8 % Mo. Несколько менее эффективно введение вместо молибдена 5 % W.

Кратковременная прочность при высоких температурах (1050 °С) существенно повышается при азотировании сплавов на базе никеля, легированных титаном, гафнием и, особенно, алюминием, но практически не изменяется при введении ниобия. С другой стороны, пластичность никелевых сплавов при указанной температуре существенно снижается (наиболее резко в сплаве легированном алюминием) [23].

Проведение азотирования существенно повышает усталостную прочность жаропрочных сплавов на основе никеля. В работе [26] исследовали сплав Alloy 718, содержащий 0,02 % C;

18,7 % Cr; 3,1 % Mo; 0,09 % Co; 0,7 % Al; 0,9 % Ti; 18,7 % Fe; 0,004 % B; 5,1 % Nb и Ta (в сумме). При температуре 500 °С и максимальной нагрузке 800 МПа, указанный сплав после старения обеспечил долговечность около $8,0 \times 10^4$ циклов до разрушения, а после азотирования - $1,3-1,6 \times 10^5$.

Возможность повышения жаропрочности при введении в никелевые сплавы сильных карбидообразующих элементов (Ti, Zr, Hf, Al) описана в работах [16, 27-30].

Необходимо отметить, что нитриды на базе Cr, Mo и W, являются относительно нестабильными при рабочих температурах жаропрочных сплавов. Значительно большие возможности предоставляют хромоникелевые жаропрочные сплавы, легированные Ti, Zr, Hf и Nb, что подтверждается экспериментальными исследованиями [31]. Проведение азотирования при высоких температурах (1150-1200 °С) обеспечивает получение протяженной зоны внутреннего азотирования, упрочненной высоко стабильными частицами Ti, ZrN, HfN, а также другими нитридами.

При этом сама возможность упрочнения по механизму внутреннего азотирования зависит от концентрации карбидообразующих элементов. Так при азотировании при 1020 °С никелевого сплава, содержащего 0,1 % Ti, была получена только зона внутреннего азотирования. При увеличении концентрации титана до 2,2 % образовывались и внешняя нитридная пленка, и зона внутреннего азотирования. При концентрации 4,5 % Ti образовывалась только внешняя нитридная пленка [22].

На повышение жаропрочности, равно как и статической прочности при высоких температурах влияют структурные особенности (прежде всего, объемная доля и, как показано выше, дисперсность частиц), а также толщина зоны внутреннего азотирования [16]. Максимальное упрочнение жаропрочных сплавов достигается при времени выдержки, близкому к сквозному азотированию (рис. 1), то есть при протяженности зоны внутреннего азотирования, равной 70-100 % от толщины детали. При продолжительности азотирования, существенно превышающей время сквозного насыщения, жаропрочность снижается, так как наблюдается коалесценция нитридных частиц. С другой стороны, длительная выдержка не оказывает существенного влияния на пластичность. Относительное удлинение снижается в первые часы ХТО и сохраняет стабильные значения в диапазоне 30-40 % в зависимости от конкретного сплава (рис. 2).

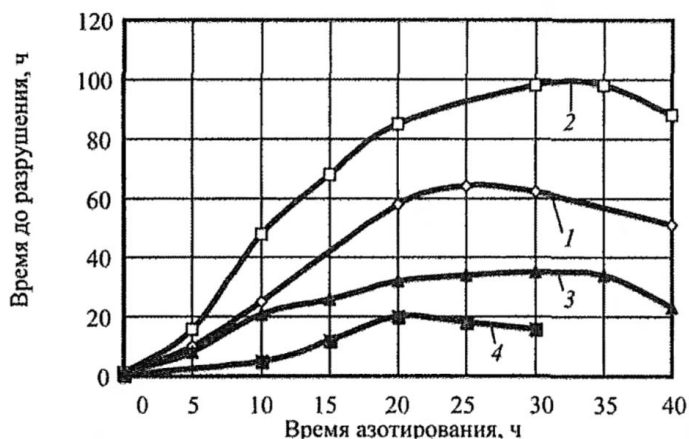


Рис. 1. Время до разрушения при температуре 1100 °С жаропрочных сплавов, подвергнутых азотированию при температуре 1200 °С в среде N₂ в зависимости от длительности процесса [16]: 1 - Ni-25Cr-10W-15Co-1,7Ti; 2 - Ni-25Cr-10W-15Co-2Ti; 3 - Co-20Ni-25Cr-10W-2Ti; 4 - Ni-25Cr-10W-15Co-1,7Zr

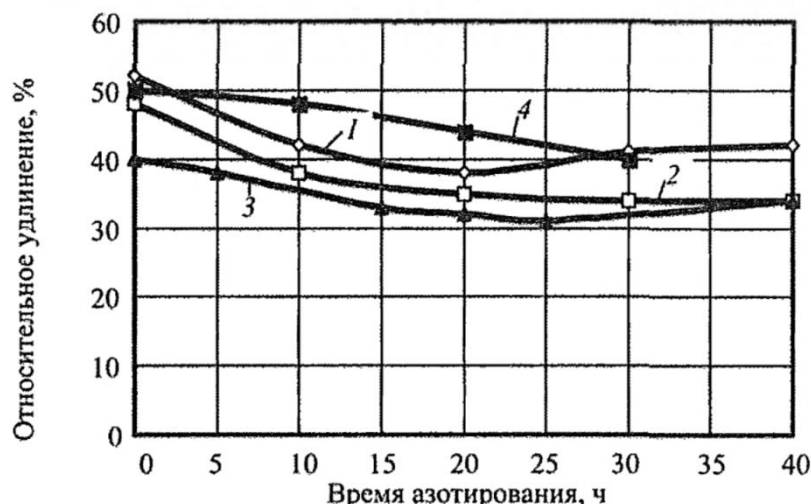


Рис. 2. Относительное удлинение при температуре 1100 °С жаропрочных сплавов, подвергнутых азотированию при температуре 1200 °С в среде N_2 в зависимости от длительности процесса [16]: 1 - Ni-25Cr-10W-15Co-1,7Ti; 2 - Ni-25Cr-10W-15Co-2Ti; 3 - Co-20Ni-25Cr-10W-2Ti; 4 - Ni-25Cr-10W-15Co-1,7Zr

Литература

1. Deng Wei, Guo Jian-ting. Improvement of grain – boundary structure in Ni_3Al alloys by microalloying and macroalloying methods // Journal of Nuclear Techniques, 1994. - No. 17 (10). - P. 587-589.
2. Guo Jian-ting. Effect of carbon and boron on mechanical properties and microstructure of an ion-base superalloy // Journal of Acta Metallurgica Sinica, 1990. - No. 26 (1). - P. 30- 37.
3. Li Meishuan, Zhang Yaming. A review on effect of reactive elements on oxidation of metals // Corrosion Science and Protection Technology, 2001. - Vol. 13. - No. 6. - P. 333-337.
4. Мубояджян С.А., Лесников В.П., Кузнецов В.П. Комплексные защитные покрытия турбинных лопаток авиационных ГТД. Екатеринбург: Квист, 2008. - 207 с.
5. Жаропрочность литейных никелевых сплавов и защита их от окисления / Б.Е. Патон, Г.Б. Строганов, С.Т. Кишкин и др. - Киев: Наук. думка, 1987. - 256 с.
6. Каблов Е.Н., Светлов И.Л., Петрушин Н.В. Никелевые жаропрочные сплавы для литья с направленной и монокристаллической структурой (часть I) // Материаловедение, 1997. - № 4. - С. 32-38.
7. Каблов Е.Н., Светлов И.Л., Петрушин Н.В. Никелевые жаропрочные сплавы для литья с направленной и монокристаллической структурой (часть II) // Материаловедение, 1997. - № 5. - С. 14-17.
8. Каблов Е.Н. Материалы для авиакосмической техники // Все материалы. Энциклопедический справочник, 2007. - № 5. - С. 7-27.
9. Дин Кай Цзянь, Семенов М.Ю. Влияние легирующих добавок на повышение эксплуатационных свойств жаропрочных никелевых сплавов (состояние проблемы) // VII Всероссийская конференция молодых ученых и специалистов «Будущее машиностроения России». Сборник докладов / Союз машиностроителей России, МГТУ имени Н.Э. Баумана. — М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2015. - С. 245-249.
10. Guo Shou-ren, Fan He-ming, Effect of rare – earth elements on the mechanical properties and chemical properties of a Ni – Cr system heat resisting alloys // The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1987. - No. 5(1). - P. 51-56.
11. Guo Jian-ting. Effect of several minor elements on superalloys and their mechanism // The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011. - Vol. 21. - No. 3. - P. 465-475.

12. Deng Wen, Xiong Liang-yue, Guo Jian-ting. Zr and Si microdefects in Ni₃Al alloys // Chinese Science Bulletin, 1994. - No. 39(12). - P. 993-996.
13. Каблов Е.Н. Основные направления развития материалов для авиакосмической техники XXI века // Перспективные материалы, 2000. - № 3. - С. 26-37.
14. Effect of Re on coarsening behavior of γ' -phase in Ni-base superalloy / Ma Shu-wei, Li Jia-rong, Hou Shu-e, and all. // Journal of Aeronautical Materials, 2000. - Vol. 20. - No. 3. - P. 11-15.
15. Елисеев Ю.С., Крымов В.В. Что надо для создания двигателя нового поколения // Двигатель, 2007. – № 3 (73). – С. 2–5.
16. Приходько В.М., Петрова Л.Г., Чудина О.В. Металлофизические основы разработки упрочняющих технологий. - М.: Машиностроение, 2003. - 384 с.
17. Лахтин Ю.М., Коган Я.Д. Структура и прочность азотированных сплавов. - (Достижения отечественного металловедения). – М.: Металлургия, 1982. - 176 с.
18. Куманин В.И., Ковалева Л.А., Алексеев С.В. Долговечность металла в условиях ползучести. - М., Металлургия, 1988. - 224 с.
19. Фридель Ж. Дислокации: Пер. с англ. - М.: Мир, 1967. - 643 с.
20. Бокштейн С.З. Строение и свойства металлических сплавов. - М.: Металлургия, 1971. - 496 с.
21. Исследование влияния азота на структуру и свойства монокристаллов из литейного жаропрочного сплава ЖС30-ВИ / Д.Е. Каблов, Е.Б. Чабина, В.В. Сидоров, П.Г. Мин // Металловедение и термическая обработка, 2013. - № 8. - С. 3-7.
22. Химушкин Ф.Ф. Легирование, термическая обработка и свойства жаропрочных сталей и сплавов. - М.: Оборонгиз, 1962. - 336 с.
23. Левинский Ю.В. Внутреннеокисленные и внутреннеазотированные наноматериалы. – М.: ЭКОМЕТ, 2007. – 400 с.
24. Екобори Т. Физика и механика разрушения и прочности твердых тел. Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1971. – 264 с.
25. Penna C.D. Development of new nitrided nickel-base alloys for high temperature applications // Ninth International Symposium on Superalloys, 2000. – С. 821-828.
26. Fatigue Properties of Nitrided Alloy 718 at Elevated Temperature / Kawagoishi N., Ohkubo A., Yoshimi S., Yamane K., Morino K. // Structural Longevity. – 2010. – Т. 3. – №. 3. – С. 191-199.
27. Петрова Л.Г. Внутреннее азотирование жаропрочных сталей и сплавов // Металловедение и термическая обработка металлов, 2001. - № 1. - С. 10-17.
28. Азотирование сплавов с целью повышения их жаропрочности / Ю.М. Лахтин, Я.Д. Коган, Д.П. Шишков, Л.Г. Петрова // Материалы и поверхностное упрочнение деталей машин и инструмента для повышения их надежности и долговечности: Сборник научных трудов / М.: МАДИ, 1989. - С. 80-85.
29. Повышение жаропрочности сплавов на никелевой основе с помощью азотирования / Ю.М. Лахтин, Я.Д. Коган, Д.П. Шишков, Л.Г. Петрова // Металловедение и термическая обработка металлов, 1989. - № 6. - С. 19-24.
30. Петрова Л.Г. Азотирование многокомпонентных сталей и сплавов с целью повышения их жаропрочности // Строительные и дорожные машины, 2001. - № 5. - С. 32-33.