

Повышение пластичности никелевого сплава методом модифицирования

Пантюхова К. Н., Бургонова О. Ю., Бургонов М. А.

Омский государственный технический университет, г. Омск, Россия

Аннотация: Рассмотрен способ повышения относительного удлинения никелевого жаропрочного сплава с поликристаллической структурой путем создания сбалансированной системы модифицирования карбонитридом титана и углеродными нанотрубками.

Ключевые слова: никелевые сплавы; модифицирование.

Никелевые сплавы способны работать в течение длительных периодов времени под нагрузкой при температурах 800–1000° С, что делает их пригодными для самых тяжелых условий эксплуатации. Жаропрочные сплавы на никелевой основе имеют некоторые преимущества по сравнению со сплавами на базе других элементов, а именно:

- отсутствие полиморфизма, значительно повышающее температуру рекристаллизации, что положительно сказывается на увеличении жаропрочности;
- относительно высокая кислотостойкость и жаростойкость за счет склонности к пассивации и образованию сплошной оксидной пленки с высокими защитными свойствами;
- образование интерметаллидных соединений типа $Ni_n(Al,Ti)$ с кристаллической структурой, подобной структуре твердого раствора, с одной стороны, повышающих прочностные характеристики, и способствующие повышенной пластичности, с другой [3, 5].

Никелевый сплав марки X10H60K10B10Ю5Т3М2Б относится к жаропрочным литейным поликристаллическим сложнолегированным сплавам. Его состав определяет высокую жаропрочность, однако резко снижает пластичность, причем относительное удлинение при повышении температуры не растет, а наоборот снижается (табл. 1). При этом в ряде случаев, от этого сплава требуется повышенная пластичность, причем не только при обычной температуре, но и при повышенной.

Таблица 1 – Механические и физические свойства

Свойства	Температура испытания, °С		
	20	800	900
Модуль упругости $E \cdot 10^{-3}$, МПа	133–140	107–114	102–107
Предел прочности σ_b , МПа	830	1010	863
Предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа	775	873	824
Относительное удлинение δ , %	5,0	4,0	3,0
Относительное сужение ψ , %	12,0	16,0	12,0
Ударная вязкость KCV, кДж/м ²	250-300	–	250–280

Микроструктура исследуемого сплава в литом состоянии состоит (рис. 1) [1, 4]:

- из матрицы, так называемой γ -фазы, представляющей собой твердый раствор различных легирующих элементов в решетке никеля;
- γ' -фазы – легированного твердого раствора на основе алюминидов никеля. На γ' -фазу приходится более 50% (масс). Равномерно распределенные в границах зерна дисперсные упрочняющие частицы, создают препятствия на пути перемещения дислокаций за счет размерного несоответствия периодов кристаллических решеток этих фаз (так называемого γ/γ' -мисфита), и способствуют их торможению;
- образующихся в процессе литья карбидов, боридов, эвтектики и ТПУ-фаз.

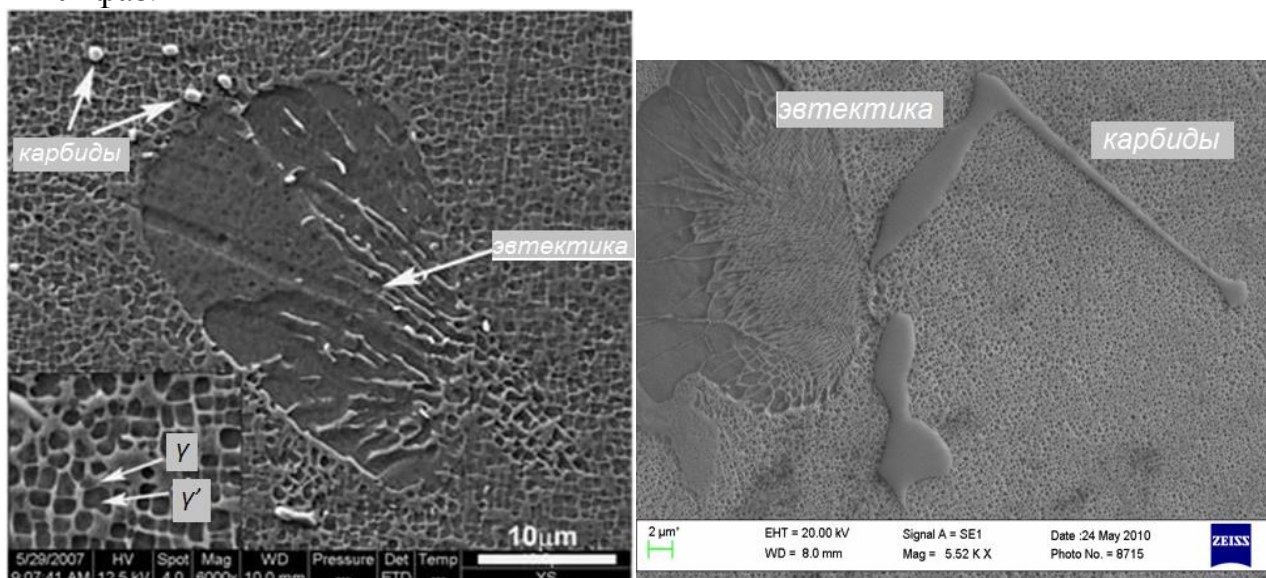


Рис. 1. Структура сплава литого сплава X10H60K10B10Ю5Т3М2Б с эвтектикой и карбидами

На карбиды приходится до 2%. Как правило, они выделяются в виде так называемых «китайских иероглифов». Такая форма делает их концентраторами напряжений и снижает пластичность сплава. Поэтому для обеспечения высокой жаропрочности материала карбиды должны быть полиэдрическими, иметь размер не более 1 мкм и равномерно распределяться по границам зерен.

Грубодисперсная эвтектика тоже снижает пластичность. Для уменьшения вредного влияния необходимо сокращение размеров эвтектических областей и увеличение их дисперсности.

Проанализировав состав и структуру сплава, можно наметить следующие пути решения для повышения пластичности:

- измельчить размеры карбидов и изменить их форму на близкую к шаровидной;
- увеличить дисперсность γ' -фазы и способствовать изменению формы на кубическую;
- уменьшить размеры эвтектики и увеличить дисперсность фаз, входящих в эвтектику;

– уменьшить ликвационные процессы, связанные с неравномерным распределением легирующих элементов в фазах.

Возможность повышения пластичности никелевого сплава термической обработкой анализировалась на основе обзора научных статей [6]. Выявлено, что термическая обработка данного сплава заключается в закалке (до 1220 ± 10 °С, с выдержкой в течение 4 часов) с последующим охлаждением на воздухе. Возможно проведение старения при температуре 900°С (в течение 16 часов) или 950°С (в течение 4 часов). Обзор литературы также показал, что закалка с последующим старением или без него приводит к повышению относительного удлинения от 5 до 6%. Это связано с перераспределением легирующих элементов в структуре сплава и уменьшением ликвационной неоднородности.

Однако к повышению относительного удлинения до требуемых 8–10% термическая обработка не приводит. Поэтому был рассмотрен эффективный на сегодняшний день способ совершенствования структуры, такой как модифицирование [2, 7]. Микродобавки совершенствуют границы зерен и форму фаз. Являются дополнительными центрами кристаллизации, способствуя измельчению структуры. Все это значительно улучшает эксплуатационные характеристики жаропрочных сплавов.

В работе оценивалась возможность применения в качестве модификаторов порошки из углеродных нанотрубок и карбонитрида титана (табл. 2).

Таблица 2 – Характеристики используемых модификаторов

Характеристики	TiCN	Углеродные нанотрубки
Плотность, кг/см ³	5,5–6,0	1,8–2,6
Модуль упругости, ГПа	250	800
Твердость HRA	80–92	–
Прочность $\sigma_{изг}$, МПа	1500–2200	50000

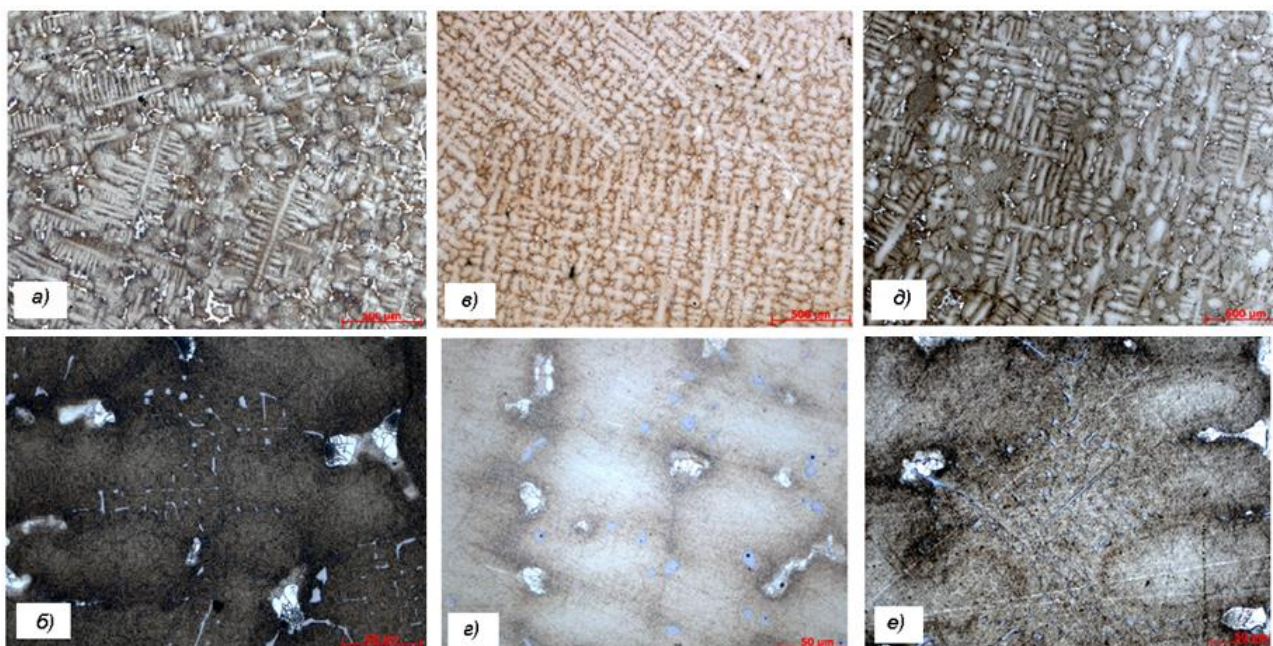


Рисунок 2 – Микроструктуры никелевого сплава при различном увеличении: немодифицированного (а, б); модифицированного TiCN (в, г); углеродными нанотрубками (д, е)

Изучение образцов немодифицированного сплава показало дендриты разного размера с большими межосевыми пространствами, в которых располагаются различные интерметаллидные частицы и крупные эвтектические включения. В модифицированных TiCN и углеродными нанотрубками (далее УГН) сплавах дисперсность дендритной структуры повышается, сокращается количество эвтектической фазы. При этом хочется обратить внимание на то, что модифицированные УГН сплавы характеризуются неравномерным распределением карбидных включений. Карбиды образуют своеобразные области. Причем выявляется расположение отдельных карбидных включений перпендикулярно друг другу.

Для оценки влияния модификаторов на механические свойства проводилось измерение микротвердости отдельных структурных составляющих образцов – матрицы, карбидов и эвтектики (табл. 3).

Таблица 3 – Микротвердость структурных составляющих немодифицированного сплава

Среднее значение микротвердости, HV _{0,01/10} , МПа	Структурная составляющая		
	эвтектика	карбиды	матрица
немодифицированного сплава	625	1475	551
модифицированного TiCN	494	2574	492
модифицированного УГН	544	2754	438

В результате выявились существенные различия в микротвердости структурных составляющих модифицированных и немодифицированных образцов. Установлено значительное повышение твердости карбидных фаз, при некотором снижении твердости матрицы и эвтектики. Причины этого изменения выявлены при проведении микрорентгеноспектрального анализа [8]. Установлено изменение химического состава фаз. Так, эвтектика, которая состоит из кристаллов γ -фазы и γ' -фазы пластинчатой формы, в сплаве без модификаторов присутствует в большом количестве и имеет значительные размеры. Большие междендритные пространства в таких скоплениях способствуют ликвации элементов с большой атомной массой и обеднению этими элементами твердого раствора. В модифицированных же сплавах отмечается резкое сокращение размеров эвтектической фазы и измельчение дендритной структуры. В результате элементы с высокой склонностью к ликвации (Ti, W, Nb, Co) перераспределяются более равномерно, формируя более однородную структуру по сравнению с немодифицированным сплавом. Избыток этих элементов из эвтектики расходуется на образование карбидов. Однако жаропрочность литейных никелевых сплавов зависит не только от химического состава карбидов, но от их формы.

В структуре немодифицированного сплава карбиды имеют сложную протяженную форму (рис. 3, а). Они выстраиваются в цепочки в виде иероглифов, что оказывает отрицательное влияние на пластичность никелевых сплавов. Исследование подповерхностной структуры карбида немодифицированного образца показало, что эти сложные карбиды в объеме

представляют собой хаотично расположенные пластины, повернутые друг относительно друга под различными углами.

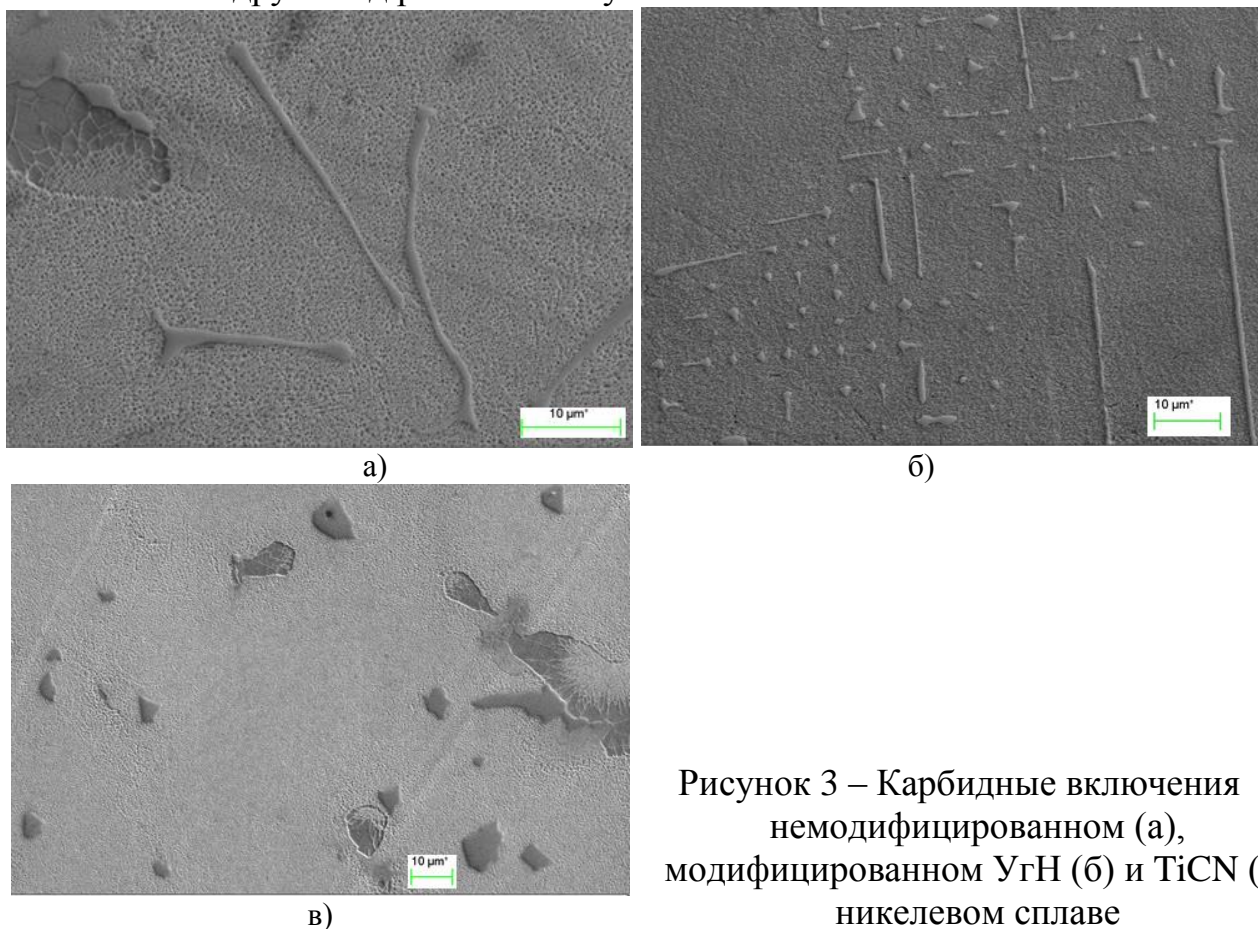


Рисунок 3 – Карбидные включения в немодифицированном (а), модифицированном УгН (б) и TiCN (в) никелевом сплаве

При модифицирование дисперсным порошком TiCN наблюдается уменьшение разветвленности карбидов, их протяженности и изменение формы с пластинчатой на округлую (рис. 3, в). Образование таких компактных карбидов можно объяснить увеличением центров кристаллизации, повышающим скорость охлаждения сплава. Таким образом, модифицирование сплава X10H60K10B10Ю5Т3М2Б карбонитридом титана обуславливает измельчение макро- и микроструктуры, способствует образованию карбидов глобулярной формы.

При этом модифицирование углеродными нанотрубками не привело к сфероидизации карбидов. Не смотря на то, что на рис. 3, б присутствуют мелкие округлые карбиды, они таковыми не являются. При разрезании ионным пучком, выявлено, что округлые на плоскости включения имеют значительную «штифтовую» форму. Причем протяженные «штифты» расположены друг к другу под углом 90° . Углеродные нанотрубки, имея большую протяженность поверхности, по сравнению с частицами TiCN, обеспечивают образование карбидов стержневой формы. Такая форма карбидов не способствует повышению пластичности сплавов, поэтому в дальнейшем исследовалось только влияние модификатора в виде TiCN.

Основное воздействие на прочностные характеристики оказывает γ' -фаза на основе никелидов титана и алюминия, которые влияют на жаропрочность

сплавов через дисперсность, объемную долю, форму, распределение, химический состав.

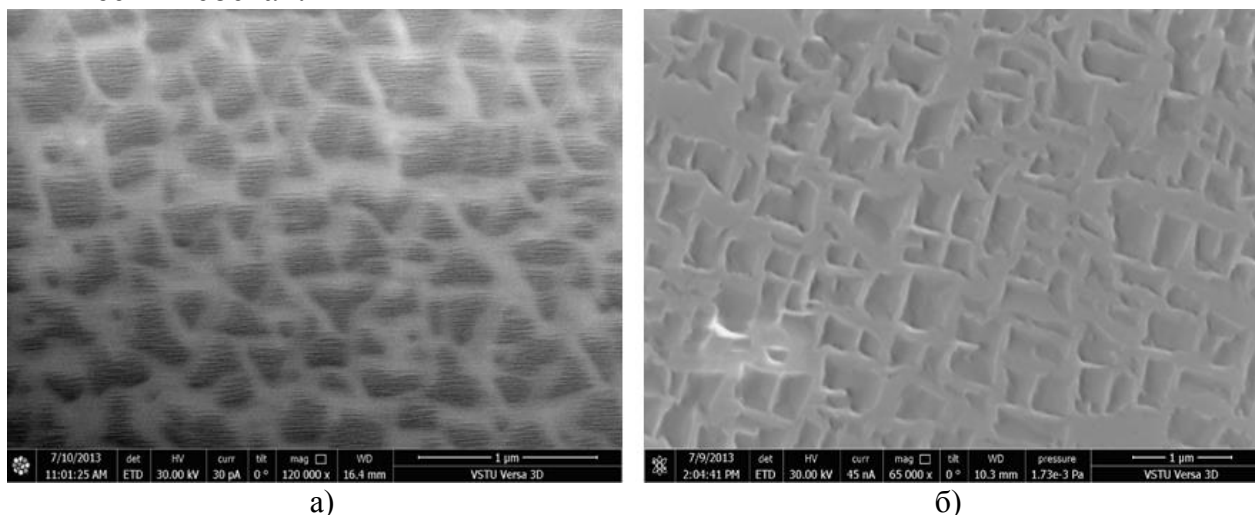


Рисунок 4 – Микроструктура матрицы (γ и γ' -фазы) немодифицированного (а) и модифицированного сплава (б)

Так в немодифицированном сплаве видно неупорядоченное расположение структуры γ' -фазы. Частицы имеют вид рассеченных треугольников и четырехугольников (рис. 4, а). В модифицированном сплаве видно более упорядоченное расположение структуры. Частицы γ' -фазы классической квадратной формы, межчастичные пространства узкие (рис. 4, б).

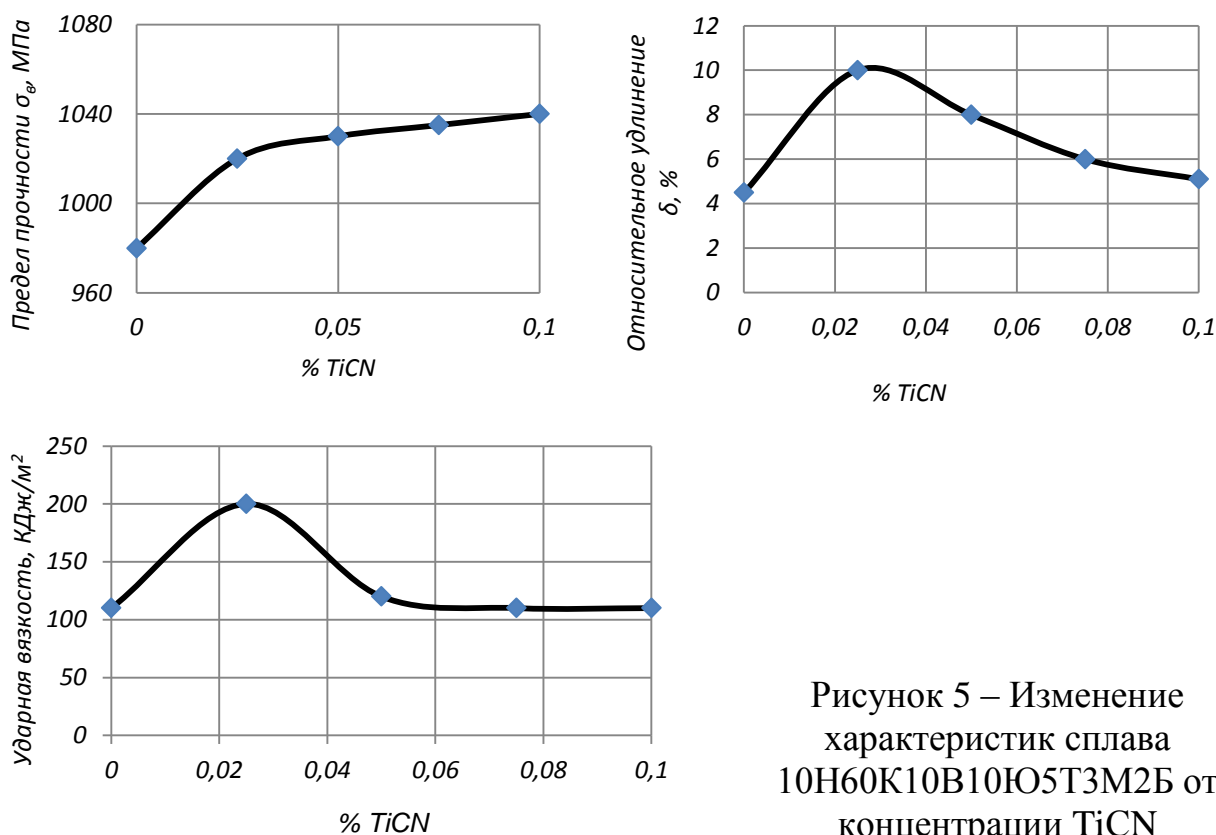


Рисунок 5 – Изменение характеристик сплава 10H60K10B10Ю5Т3М2Б от концентрации TiCN

Отмеченные выше изменения в строении и химическом составе отдельных фаз сплава в процессе модифицирования обуславливают соответствующие

изменения механических свойств сплава в целом. Из рис. 5 видно, что при введении около 0,025% TiCN относительное удлинение повышается до требуемого значения в 10%. Ударная вязкость также достигает максимального значения.

Однако увеличение пластичности может отрицательно повлиять на прочностные характеристики сплава при высоких температурах. Известно, что с увеличением количества модификатора макрозерно измельчается, увеличивается общая протяженность границ зерен, снижается концентрация элементов-упрочнителей границ зерен и в итоге это может привести к снижению жаропрочности. Поэтому была произведена оценка жаропрочности модифицированного сплава путем исследования его структуры после старения после различной выдержки [4, 8].

Для определения термической стабильности образцы сплава без добавок и с добавкой модификатора подвергались старению при температуре 1000 °С в течение 10 и 100 ч. Шлифы из термообработанных образцы были исследованы в растровом электронном микроскопе. Результаты электронной микроскопии были статически обработаны замером площади частиц γ' -фазы и оценкой количества частиц, приходящихся на площадь снимка. Результаты, приведенные в таблице, указывают на то, что в модифицированном металле γ' -фазы больше и она термически более стабильная по сравнению с немодифицированным металлом. При увеличении времени выдержки происходит снижение числа частиц, но в модифицированном сплаве этот процесс протекает в 3 раза медленнее, чем в немодифицированном.

Таблица 10 - Влияние модифицирования на термическую стабильность γ' -фазы в сплаве X10H60K10B10Ю5Т3М2Б

Состояние сплава	Термическая обработка	n/S	$\frac{(F_{\tau} - F_0)}{F_0} 100\%$
Без модифицирования	Исходное (литой)	54	-
	Старение при 1000°С в течение:		
	10 ч	32	82
	100 ч	21	240
С модифицированием	Исходное (литой)	106	-
	Старение при 1000°С в течение:		
	10 ч	83	34
	100 ч	58	86

Исходя из вышеизложенного можно сделать следующие выводы.

1. Установлено, что модифицирование углеродными нанотрубками сплава X10H60K10B10Ю5Т3М2Б не приводит к сфероидизации карбидов и, следовательно не оказывает значительного влияния на повышение пластичности. TiCN способствует изменению формы карбидов и может быть использован в качестве модификатора.

2. Определено рациональное количество карбонитрида титана, соответствующее 0,025% TiCN, которое способствует измельчению и

изменению формы γ' -фазы, измельчению и округлению карбидов, снижению размеров и увеличению дисперсности эвтектики, что способствует повышению относительного удлинения до 9%.

3. Выявлено положительное влияние модифицирования 0,025% TiCN на термическую стабильность γ' -фазы в сплаве. Установлено, что в модифицированном сплаве γ' -фазы больше и она более однородная и термически стабильная по сравнению с немодифицированным металлом.

Библиографический список.

1. Еремин Е. Н., Филиппов Ю. О., Давлеткильдеев Н. А. Исследование структуры сплава ЖС6У методом атомно-силовой микроскопии // Омский научный вестник. 2011. Т. 97, № 1. С. 24–29.

2. Еремин Е. Н., Филиппов Ю. О., Еремин А. Е.. Перспективный способ получения литых заготовок из жаропрочных сплавов // Электротехнология. 2010, № 3. С. 27–33.

3. Кишкин С. Т., Строганов Г.Б., Логунов А.В. Литейные жаропрочные сплавы на никелевой основе. М.: Машиностроение, 1987. 111 с.

4. Кишкин С. Т., Логунов А. В., Кулешова Е. А Особенности тонкой структуры и состава эвтектической γ' -фазы в высоколегированных никелевых сплавах // Физика металлов и металловедение. 1984, Т. 57. С. 380–388.

5. Мысик Р. К., Сулицин А. В., Брусницын С. В. Литейные сплавы на основе тяжелых цветных металлов: учеб. пособие. Екатеринбург: ФГБОУ ПО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина», 2016. 140 с. ISBN 978-5-7996-1819-3.

6. Процев Ю. В. Влияние термической обработки на количество и морфологию, размер зерна и механические свойства листов из сплава ХН62ВМЮТ // Металловедение и термическая обработка металлов. 1998. № 3. С. 2–7.

7. Сабуров В. П., Еремин Е. Н., Черепанов А.Н. Модифицирование сталей и сплавов дисперсными инокуляторами: Монография. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2002. 212 с. ISBN???

8. Филиппов Ю. О. Повышение физико-механических свойств никелевых сплавов методом структурной модификации инокуляторами и активирующими добавками: дис. (15.16.09) канд. техн. наук. Омск, 2013. 180 с.

1.