

УДК 669.245.018.044:620.193.53

**Д-р техн. наук А. Д. Коваль, канд. техн. наук А. Г. Андриенко,
канд. техн. наук С. В. Гайдук, канд. техн. наук В. В. Кононов**

Запорожский национальный технический университет, г. Запорожье

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГАФНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЛИТЕЙНОГО ЖАРОПРОЧНОГО КОРРОЗИОННОСТОЙКОГО НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА

Исследовано влияние гафния в диапазоне легирования от 0,1 % до 0,9 % по массе на структуру и механические свойства сплава ЖСЗЛС. Приведены результаты механических испытаний и металлографических исследований опытных составов с разным содержанием гафния в исследованном диапазоне легирования, в сравнении со сплавом ЖСЗЛС без добавок гафния.

Ключевые слова: жаропрочные коррозионностойкие никелевые сплавы, термическая обработка, структура, морфология фаз, система легирования, кратковременная и длительная прочность.

Введение

Впервые в 60-х годах прошлого столетия было установлено, что добавки гафния заметно повышают пластичность сплавов систем Ni–Cr–Fe и Co–Ni–Cr. В более поздних исследованиях отмечалось благоприятное влияние гафния на служебные характеристики жаропрочных никелевых сплавов. Так, например, в начале 70-х годов прошлого века в США были внедрены в промышленное производство модернизированные составы, легированные гафнием: сплав В-1900 с гафнием под маркой ММ-007; сплав Инко 713С с гафнием под маркой ММ-004 [1].

Во многих исследовательских работах было показано, что для системы легирования конкретного сплава введение оптимального количества гафния приводило к одновременному повышению, как прочностных характеристик, так и показателей пластичности. При этом, положительное влияние гафния заключалось не только в измельчении дендритной структуры, но и в изменении морфологии карбидной фазы, при одновременном повышении термической стабильности упрочняющей γ' - фазы и торможении диффузионных процессов по границам зерен [1–6].

Многие исследователи считают, что введение гафния в жаропрочные никелевые сплавы позволяет снижать в их составе содержание хрома без заметного ухудшения параметров высокотемпературной коррозионной стойкости, что способствует повышению прочностных характеристик материала при снижении вероятности образования вредных ТПУ- фаз, в частности σ - фазы, в процессе длительной высокотемпературной эксплуатации [7–8].

Таким образом, до настоящего времени одним из перспективных направлений повышения комплекса служебных характеристик литейных жаро-

прочных коррозионностойких никелевых сплавов считается легирование гафнием.

В данной работе исследовано влияние легирования перспективным элементом гафнием в диапазоне концентраций от 0,1 % до 0,9 % по массе на структуру и механические свойства промышленного марочного сплава ЖСЗЛС, с целью оптимизации его содержания в многокомпонентной системе легирования, для повышения уровня прочностных характеристик и улучшения структурной стабильности.

Постановка задачи

Образцы опытных составов №1–№5 с добавками гафния в исследуемом диапазоне легирования от 0,1 % до 0,9 % с концентрационным шагом 0,2 % по массе, отливались на базе паспортной шихтовой заготовки промышленного сплава ЖСЗЛС. Гафний в опытные составы вводился по расчету в виде Ni–Hf лигатуры (Hf – 85 %, Ni – 15 %).

Заливка образцов опытных составов № 1–№ 5 с различными добавками гафния в исследуемом диапазоне и образцов марочного сплава ЖСЗЛС без добавок гафния осуществлялась в вакуумно-индукционной печи марки УППФ-3М в соответствии с серийной технологией. Литые заготовки образцов имели цилиндрическую форму диаметром 16 мм и длиной 70 мм.

По химическому составу исходный базовый сплав ЖСЗЛС соответствовал нормам ОСТ 1.90127-85 (табл. 1). Химический анализ опытных плавок проводился стандартными методами, согласно требованиям ТУ 14-1689-73 и ОСТ 1.90127-85. Спектральный химический анализ опытных плавок проводился на оптическом эмиссионном приборе ARL-4460 (квантометр одновременного многоканального анализа). Химические составы опытных плавок приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав исследованных сплавов

| Сплав № | Содержание легирующих элементов %, по массе | | | | | | | | | | | |
|------------|---|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|-------|------|
| | C | Cr | Al | Ti | Mo | W | Co | Hf | Ce | Zr | B | Ni |
| 1 | 0,11 | 15,4 | 2,9 | 2,8 | 3,9 | 4,1 | 4,6 | 0,1 | 0,01 | 0,02 | 0,015 | Осн. |
| 2 | 0,10 | 15,1 | 3,1 | 3,0 | 4,0 | 4,0 | 5,0 | 0,3 | 0,01 | 0,02 | 0,015 | Осн. |
| 3 | 0,09 | 15,3 | 3,0 | 2,9 | 4,1 | 3,9 | 4,9 | 0,5 | 0,01 | 0,02 | 0,015 | Осн. |
| 4 | 0,11 | 15,2 | 2,8 | 3,1 | 3,8 | 3,8 | 4,7 | 0,7 | 0,01 | 0,02 | 0,015 | Осн. |
| 5 | 0,10 | 15,5 | 2,9 | 2,7 | 3,7 | 4,1 | 4,8 | 0,9 | 0,01 | 0,02 | 0,015 | Осн. |
| ЖСЗЛС | 0,12 | 16,1 | 2,7 | 2,7 | 3,8 | 3,7 | 5,5 | – | 0,01 | 0,02 | 0,015 | Осн. |

Далее, из литых заготовок образцов опытных составов № 1–№ 5 и сплава ЖСЗЛС изготавливались стандартные цилиндрические образцы для сравнительных механических испытаний по стандартным методикам: на кратковременную прочность температуре при 20 °С (ГОСТ 9651-73) и длительную прочность при температуре 950 °С (ГОСТ 10145-81). Механические испытания всех образцов проводились после термической обработки.

Металлографические исследования структуры образцов всех опытных составов проводилось на нетравленных и травленных микрошлифах на световом оптическом микроскопе «Olympus IX-70» с цифровой видеокамерой «ExwaveHAD color video camera Digital Sony» при увеличении × 500.

Анализ результатов

С целью оценки влияния легирования гафнием и оптимизации его содержания в сплаве ЖСЗЛС были проведены сравнительные механические испытания образцов опытных составов № 1, № 2, № 3, № 4 и № 5, содержащих по расчету добавки гафния 0,1 %, 0,3 %, 0,5 %, 0,7 % и 0,9 % по массе, соответственно (табл. 1).

На рис. 1 представлены результаты испытаний на кратковременную прочность при температуре 20 °С образцов опытных составов № 1–№ 5

с различным содержанием гафния в исследованном диапазоне, в сравнении с образцами марочного состава сплава ЖСЗЛС без добавок гафния.

Результаты механических испытаний показали, что при увеличении содержания гафния в опытных сплавах № 1 – № 5 во всем исследованном диапазоне легирования, повышаются не только показатели прочности, но и пластичности, по сравнению со сплавом ЖСЗЛС без добавок гафния. Установлено, что уровень механических свойств сплава ЖСЗЛС зависит от содержания гафния и имеет ярко выраженный экстремальный характер.

Из рисунка 1 видно, что лучшие показатели кратковременной прочности и пластичности достигаются при содержании гафния в количестве 0,3 % по массе, что является оптимальным для многокомпонентной системы легирования сплава ЖСЗЛС. Так, при оптимальном легировании гафнием (состав № 2) предел прочности δ_B повышается на 200–210 МПа. При этом, предел прочности образцов сплава ЖСЗЛС с оптимальной добавкой 0,3 % гафния увеличивается до 930–950 МПа, по сравнению с образцами марочного состава сплава ЖСЗЛС (730–750 МПа), без добавок гафния, при одновременном повышении показателей пластичности δ_v 2,5–3 раза (рис. 1).

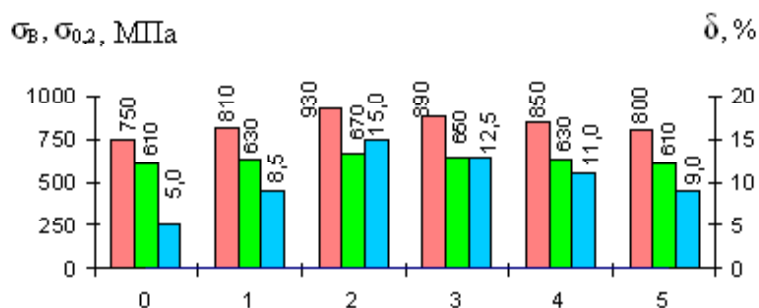


Рис. 1. Кратковременные механические свойства при 20 °С сплава ЖСЗЛС, легированного гафнием в исследованном диапазоне:

- 0 – сплав ЖСЗЛС без гафния; 3 – сплав ЖСЗЛС с 0,5 % гафния;
- 1 – сплав ЖСЗЛС с 0,1 % гафния; 4 – сплав ЖСЗЛС с 0,7 % гафния;
- 2 – сплав ЖСЗЛС с 0,3 гафния; 5 – сплав ЖСЗЛС с 0,9 % гафния

Следует отметить, что легирование сплава ЖСЗЛС гафнием в количестве 0,1 % и 0,9 % по массе (составы № 1 и № 5) незначительно повышает предел прочности σ_B на 50–60 МПа, по сравнению со сплавом ЖСЗЛС без гафния.

На рисунке 2 представлены результаты испытаний на длительную прочность при температуре 950 °С и напряжении $\sigma = 120$ МПа образцов опытных составов № 1–№ 5 с различным содержанием гафния, в сравнении со сплавом ЖСЗЛС без добавок гафния. Результаты испытаний показали, что при различном содержании гафния в опытных сплавах № 1–№ 5, во всем исследованном диапазоне легирования заметно увеличилось время до разрушения образцов.

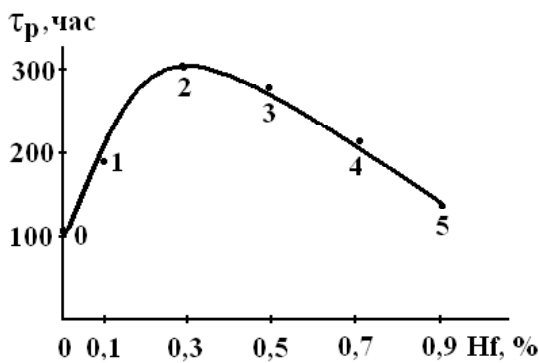


Рис. 2. Влияние легирования гафнием на время до разрушения образцов сплава ЖСЗЛС, испытанных при температуре 950 °С и напряжении $\sigma = 120$ МПа:

- 0 – сплав ЖСЗЛС без гафния; 3 – сплав ЖСЗЛС с 0,5 % гафния;
- 1 – сплав ЖСЗЛС с 0,1% гафния; 4 – сплав ЖСЗЛС с 0,7 % гафния;
- 2 – сплав ЖСЗЛС с 0,3% гафния; 5 – сплав ЖСЗЛС с 0,9 % гафния

Установлено, что долговечность образцов сплава ЖСЗЛС зависит от содержания гафния и также носит экстремальный характер. Так, в опытном составе № 2, с содержанием гафния 0,3 % по массе, при температуре испытания $t = 950$ °С и напряжении $\sigma = 120$ МПа время до разрушения образцов увеличилось почти в 3 раза, по сравнению со сплавом ЖСЗЛС без добавок гафния. При этом следует отметить, что образцы всех опытных составов № 1–№ 5, легированных гафнием в исследованном диапазоне от 0,1 % до 0,9 % по массе, показали большую долговечность, чем образцы исходного марочного сплава ЖСЗЛС без добавок гафния (рис. 2).

Следует отметить, что для системы легирования сплава ЖСЗЛС повышение содержания гафния от 0,5 % до 0,9 % по массе приводит к постепенному снижению как показателей кратковременной прочности и пластичности (рис. 1), так и долговечности образцов (рис. 2), по сравнению со сплавом ЖСЗЛС, оптимально легированного гафнием (состав № 2).

Металлографическими исследованиями было установлено наличие в структуре исследованных сплавов карбидов типа MeC. Так, в литой структуре сплава ЖСЗЛС не легированного гафнием, наблюдались скопления мелких частиц карбидной фазы по границам зерен в виде прерывистых цепочек (рис. 3, а). Термическая обработка приводила к образованию более крупных одиночных карбидных частиц, при этом в структуре сплава ЖСЗЛС без добавок гафния наблюдались отдельные группы мелких карбидных частиц, как по границам зерен, так и в теле зерен (рис. 3, з).

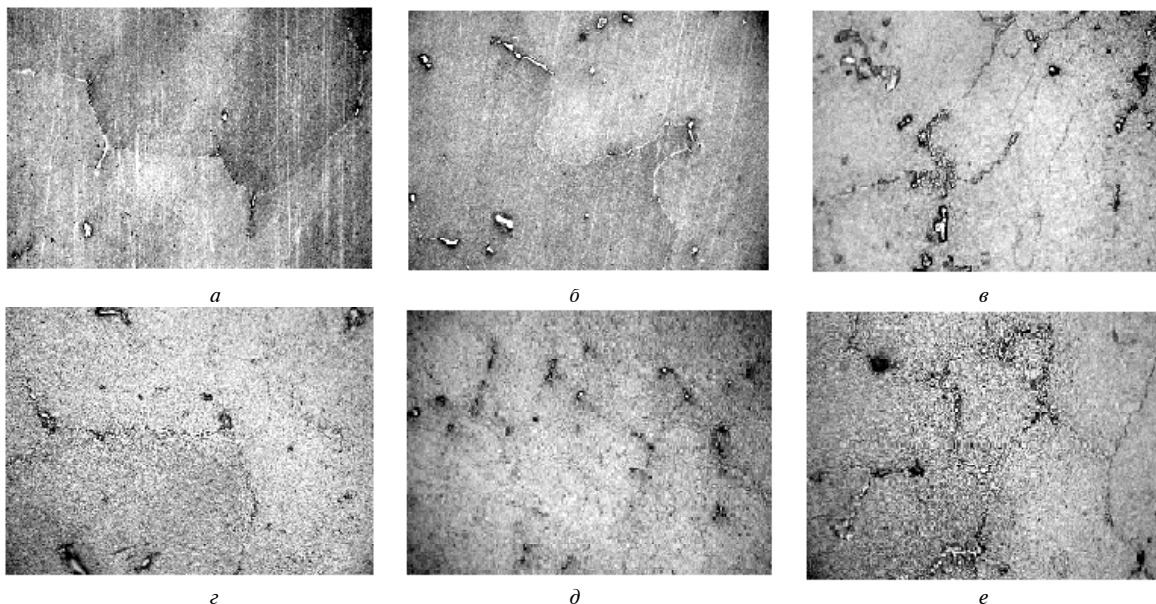


Рис. 3. Микроструктура сплава ЖСЗЛС в литом состоянии (а-в) и после термической обработки (з-д) $\times 500$: а, з – без добавок гафния; б, д – с добавкой гафния 0,3 %; в, е – с добавкой гафния 0,9 %

Подобно титану гафний является γ' -образующим элементом и частично замещает алюминий в основной упрочняющей γ' -фазе. Металлографические исследования показали, что в структуре опытных сплавов №1 – №5, легированных разным количеством гафния, наряду с мелкодисперсными частицами γ' -фазы наблюдаются более крупные первичные выделения γ' -фазы, образующиеся при кристаллизации в межосных участках дендритов, что говорит об их эвтектическом происхождении. Поэтому гафний относится к числу элементов, который наиболее сильно ликвирует в жаропрочных никелевых сплавах.

Исследование микроструктуры показало, что легирование сплава ЖСЗЛС гафнием в оптимальном количестве 0,3 % по массе способствовало формированию глобулярных карбидов по границам зерен (рис. 3, б). После термической обработки карбидные частицы глобулярной и полигональной морфологии располагались преимущественно в теле зерен (рис. 3, д).

Увеличение содержания гафния до 0,9 % по массе способствовало более заметному увеличению размеров карбидных частиц, по сравнению со структурой исходного сплава ЖСЗЛС без гафния. При этом, с повышением содержания гафния до 0,9 % по массе, в литой структуре сплава ЖСЗЛС было выявлено значительное количество более крупных частиц карбидной фазы (рис. 3, е). После термической обработки в структуре наблюдались отдельно расположенные крупные карбидные частицы неправильной округлой формы, которые несколько уменьшились в размерах, по сравнению с литым состоянием (рис. 3, е).

Металлографические исследования показали, что повышение содержания гафния в сплаве ЖСЗЛС до 0,9 % по массе приводит к заметному увеличению в структуре количества эвтектических выделений γ - γ' и изменению ее морфологии, по сравнению со структурой сплава ЖСЗЛС без гафния. В литой структуре эвтектические выделения γ - γ' имели форму конгломератов, ко-

торые преимущественно выделялись по границам зерен (рис. 3, е). Термическая обработка приводила к незначительному уменьшению размеров выделений эвтектики γ - γ' (рис. 3, е). В целом, после термической обработки структура исследованных сплавов отличалась большей структурной однородностью за счет частичного растворения эвтектических выделений γ - γ' в γ -твердом растворе.

После испытаний образцов на длительную прочность, металлографическими исследованиями было установлено, что в структуре сплава ЖСЗЛС с добавками гафния в количестве 0,5 %, 0,7 %, 0,9 % (составы № 3, № 4, № 5), рядом с карбидными частицами наблюдалась игольчатая топологически плотноупакованная фаза, вероятно типа Ni_5Hf , которая выделялась из γ -твердого раствора в виде пластин, как в осях дендритов, так и в междендритных пространствах (рис. 4).

Исследования показали, что после механических испытаний в структуре образцов сплава ЖСЗЛС с увеличением содержания гафния от 0,5 % до 0,9 % размер выделений пластинчатой фазы типа Ni_5Hf постепенно увеличивался, что негативно влияло как на характеристики кратковременной и длительной прочности, а также и пластичности (рис. 1, 2).

Металлографический анализ и результаты механических испытаний показали, что для многокомпонентной системы легирования сплава ЖСЗЛС оптимальным содержанием гафния является 0,3 % по массе, при котором достигаются лучшие структурные параметры и показатели кратковременной и длительной прочности.

Таким образом, оптимальное легирование сплава ЖСЗЛС гафнием в оптимальных пределах 0,2–0,4 % по массе наиболее эффективно повышает как кратковременную, так и длительную прочность за счет структурных параметров. При этом, основное позитивное влияние добавок гафния в сплаве ЖСЗЛС заключалось в повышении межзеренной прочности и пластичности, так как данные показатели, прежде всего, зависят от природы и морфологии карбо-боридных фаз, распола-

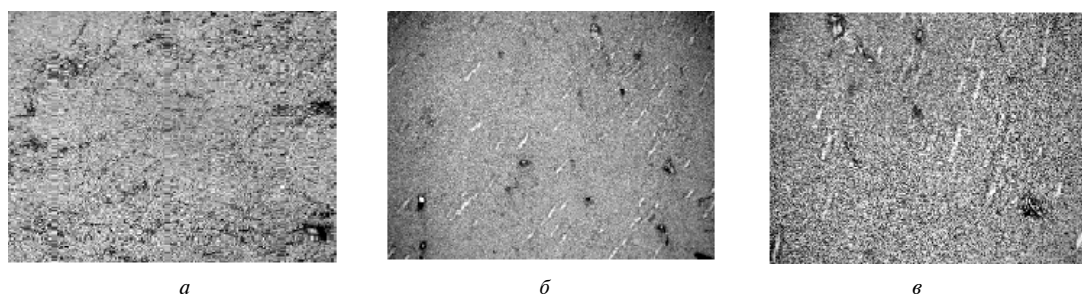


Рис. 4. Пластинчатая фаза типа Ni_5Hf в структуре образцов сплава ЖСЗЛС, легированного гафнием после испытаний на длительную прочность ($t = 950^\circ C, \sigma = 120 MPa$) $\times 500$:
 а – ЖСЗЛС с 0,5 % гафния; б – ЖСЗЛС с 0,7 % гафния; в – ЖСЗЛС с 0,9 % гафния

гающихся преимущественно по границам зерен в виде включений и эвтектик.

Выводы

1. Лучшие показатели кратковременной и длительной прочности достигаются в сплаве ЖСЗЛС при оптимальном легировании гафнием в количестве 0,3 % по массе. По сравнению с образцами сплава ЖСЗЛС без гафния, в опытном составе № 2 предел кратковременной прочности повышается на 200–210 МПа, а долговечность почти в 3 раза.

2. Повышение содержания гафния до 0,9 % по массе приводит к постепенному снижению показателей прочностных характеристик. Однако, все опытные составы № 1–№ 5, содержащие гафний в исследованном диапазоне от 0,1 % до 0,9 % по массе, показали более высокие значения кратковременной прочности и пластичности, а также долговечности, чем исходный марочный сплав ЖСЗЛС без добавок гафния.

3. Оптимальное легирование сплава ЖСЗЛС гафнием в количестве 0,3 % по массе (состав № 2) благоприятно влияет на структурные параметры, что способствует формированию глобулярных карбидов, как по границам зерен, так и в теле зерен, повышая уровень механических характеристик.

4. Повышение содержания гафния до 0,9 % по массе в сплаве ЖСЗЛС приводит к общему огрублению структуры. При этом в структуре заметно увеличивается количество эвтектических выделений $\gamma-\gamma'$, что повышает структурную неоднородность, по сравнению со структурами опытного состава № 2 и исходного марочного сплава ЖСЗЛС без добавок гафния.

Список литературы

1. Масленков С.Б. Влияние гафния на структуру и свойства никелевых сплавов / С. Б. Масленков, Н. Н. Бутова, В. В. Хангулов // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1980. – № 4. – С. 45–46.
2. Литейные жаропрочные сплавы. Эффект С. Т. Кишкина : науч.-техн. сб. к 100-летию со дня рождения С. Т. Кишкина / Под общ. ред. Е. Н. Каблова. – М. : Наука, 2006. – 272 с.
3. Каблов Е. Н. Литые лопатки газотурбинных двигателей (сплавы, технология, покрытия) / Е. Н. Каблов. – М. : МИСИ, 2001. – 632 с.
4. Каблов Е.Н. Жаропрочность никелевых сплавов / Е. Н. Каблов, Е. Р. Голубовский. – М.: Машиностроение, 1998. – 464 с.
5. Каблов Е. Н. Перспективы применения литейных жаропрочных сплавов для производства турбинных лопаток ГТД / Е. Н. Каблов, С. Т. Кишкин // Газотурбинные технологии. – 2002. – Январь-февраль. – С. 34–37.
6. Жаропрочность литейных никелевых сплавов и защита их от окисления / [Б. Е. Патон, Г. Б. Строганов, С. Т. Кишкин и др.]. – К. : Наук. думка, 1987. – 256 с.
7. Жаропрочные сплавы для газовых турбин. Материалы международной конференции / [Д. Котсорадис, П. Феликс, Х. Фишмайстер и др.] ; пер. с англ. под ред. Р. Е. Шалина. – М. : Металлургия, 1981. – 480 с.
8. Симс Ч. Т. Суперсплавы II. Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок / Ч. Т. Симс, Н. С. Столофф, У. К. Хагель ; пер. с англ. под ред. Р. Е. Шалина. – М. : Металлургия, 1995. – Кн. 1, 2. – 384 с.

Поступила в редакцию 22.03.2011

Коваль А.Д., Андриєнко А.Г., Гайдук С.В., Кононов В.В. Дослідження впливу гафнію на структуру і властивості ливарного жароміцного корозійностійкого нікелевого сплаву

Досліджено вплив гафнію в діапазоні легування від 0,1% до 0,9% за масою на структуру і механічні властивості сплаву ЖСЗЛС. Приведено результати механічних випробувань і металографічних досліджень дослідних складів з різним вмістом гафнію в дослідженому діапазоні легування, в порівнянні зі сплавом ЖСЗЛС без добавок гафнію.

Ключові слова: жароміцні корозійностійкі нікелеві сплави; термічна обробка; структура; морфологія фаз; система легування; короткочасна й довготривала міцність.

Koval A., Andrienko A., Gayduk S., Kononov V. Investigation of hafnium influence on structure and properties of cast high-temperature corrosion-resistant nickel-base superalloy

It has been investigated the influence of hafnium within the alloying range from 0,1% to 0,9% by mass on structure and mechanical properties of alloy ЖСЗЛС. The results of mechanical testing and metallographic investigation of experimental chemical compositions with variable hafnium content inside the alloying range in comparison with alloy ЖСЗЛС free of hafnium have been represented.

Key words: high-temperature corrosion-resistant nickel-base superalloys, heat treatment, structure, morphology of phases, alloying system, short-term and long-term strength.