

УДК 669.715

DOI <http://dx.doi.org/10.20535/2219-380414201670249>

А. В. Калинин¹, доцент, А. В. Кашенкова², студент,
Н. Е. Калинина³, профессор

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ И СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ

En

The problem state of the structure formation and properties enhancement of compact steels and alloys used for cast and deformed pieces of mechanical engineering and aerospace engineering is considered. To solve this problem a method of modifying metal melts by dispersed nanosized refractory formulations range is provided.

The multi-component (heat-resistant) nickel alloys for blades aviation gas turbine engines (GTE) and Si- Mn steels used for gas and oil pipes and welded structures responsible are the subject of the study. The chemical composition of heat resisting nickel alloys is the following, % wt.: Al-4,0; Ti-2,5; Cr-11,0; Mo-3,8; W-3,8; Co-8,0; C-0,09; Fe-2,0; Ni- base.

The chemical composition of 15GS and 16GS, % wt. includes: C-0,16 Si- Mn steels; Si-0,70; Mn-1,20; Cr <0,3; Ni <0,3; Cu <0,3; S <0,040; P <0,035.

Selection criteria of nanodisperse complex modifiers in relation to the alloys composition are provided. Compositions of nanomodifiers heat resisting nickel alloys, titanium based on carbonitride powders of Ti (C, N); silicon - manganese steel based on titanium and aluminium are developed. The modifiers formulations are patented.

¹ Приднепровская Государственная Академия строительства и архитектуры

² Днепропетровский Национальный Университет имени Олеся Гончара

³ Днепропетровский Национальный Университет имени Олеся Гончара

The laboratory and pilot-scale melting of the alloys with varying number of members of modifiers was carried out.

The optimum amount of injected modifier 0,10...0,20 % of the mass of the melt is experimentally identified.

The initial size of 60...100 nm nanopowders are obtained by plasma-chemical synthesis. The study of the granulometry powder was carried out, specific surface modifier particles picked Ti (C, N) and Ti; crystallographic parameters are determined. Modifiers in tablet form are injected in the melt. Temperature and time parameters modification are found. Duration of the complex modifiers such as nickel alloys makes up to 5 minutes, for the steel is 15 min. In industrial conditions castings for turbine engine blades and blanks for further deformation are cast. The samples - witnesses investigated the structure, mechanical and corrosion properties of alloys in the original and modified state.

As a result of substantial modification grain refinement Ni-alloys from 5...8 mm to 0,5...1 mm. and steels- Si- Mn 1.5 is achieved. The phase composition of the alloy by X-ray electron microprobe analysis is determined. The formation of dispersed carbide phases in the Ni-alloys, both inside and along the grain boundaries, as well as strengthening of intermetallic compounds dispersed Ni_3Ti is identified.

Increase of properties for Ni-alloys: σ_b 7%, δ -24%, KCU-46%; for Si- Mn steels: σ_b - 23%, δ -18%, KCU-40% is achieved.

Ua

Вивчення стану питання формування структури і підвищення властивостей компактних сталей і сплавів, що застосовуються для литих і деформованих заготовок машинобудування та авіаційно-космічної техніки. Для вирішення проблеми запропоновано спосіб модифікування металевих розплавів дисперсними тугоплавкими композиціями нанодисперсного діапазону. Матеріалом дослідження служили багатокомпонентні (жароміцні) нікелеві сплави для лопаток авіаційних газотурбінних двигунів (ГТД) і кремніймарганцевисті сталі.

Обґрунтовано критерії вибору нанодисперсних комплексних модифікаторів стосовно складу сплавів. Розроблено склад наномодифікаторів для жароміцних нікелевих сплавів на основі порошоків карбонітриду титану Ti (C, N); для кремніймарганцевистих сталей - на основі титану і алюмінію. Склади модифікатори запатентовані.

В результаті модифікування досягнуто значне подрібнення зерна Ni-сплавів: від 5..8мм до 0,5..1мм. а в Si- Mn сталях- в 1,5 рази.

Досягнуто підвищення властивостей для Ni-сплавів: σ_b на 7%, δ -24%, KCU-46%; для Si- Mn сталей: σ_b - на 23%, δ -на 18%, KCU- на 40%.

Введение

Повышение качества и эксплуатационных свойств изделий авиационно-космической техники и общего машиностроения может быть успешно решено при разработке новых и усовершенствовании существующих материалов. Способ повышения уровня свойств многокомпонентных сталей и сплавов за счет химического состава в настоящее время практически исчерпан. Одним из перспективных направлений получения сплавов с заданной структурой и принципиально новым комплексом свойств является модифицирование дисперсными композициями [1, 2].

Состояние проблемы

Применение дисперсных и нанодисперсных материалов основано на известном физическом явлении повышения упрочняющих свойств модификаторов с уменьшением размера их частиц, в результате чего увеличивается их удельная поверхность и реакционная способность.

Современные разработки направлены на получение наноразмерных материалов, совершенствование методов их применения, способов ввода в расплав и изучение механизмов воздействия на структуру и качественные характеристики материала и готовых изделий [3].

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

Задача материаловедения заключается в создании современных высокожаропрочных сплавов со стабильной структурой, способных работать при высоких температурах и напряжениях. Необходимы разработки способа наномодифицирования, изучения структурных изменений в жаропрочных сплавах и влияния легирующих элементов на структурообразование и свойства сплавов, что актуально для развития авиационной техники и машиностроения.

В работе так же изучены вопросы структурных изменений и повышения механических свойств кремниймарганцовистых сталей, применяемых для магистральных газо- и нефтепроводов и строительных конструкций. К этим сталям предъявляются высокие требования по конструкционной прочности и технологичности, что достаточно противоречиво. Поэтому изучение способов улучшения качества, структуры и повышения свойств *Si–Mn* сталей является актуальной задачей.

Материал и методы исследования

Материалом исследования служил жаропрочный никелевый сплав ЖСЗДК (табл. 1) применяемый для изготовления рабочих лопаток газотурбинного двигателя. Структурные изменения в многокомпонентном никелевом сплаве после наномодифицирования изучали металлографическим анализом на микроскопе *Neophot-2*. Для подтверждения эффективности наномодифицирования произведен 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*, оснащенной системой рентгеноспектрального

енергодисперсионного микроанализа LED2200. Механические свойства сплава изучали на стандартном оборудовании.

Таблица 1.

Химический состав сплава ЖСЗДК

Марка сплава	Содержание элементов, % мас.								
	<i>Al</i>	<i>Ti</i>	<i>Cr</i>	<i>Mo</i>	<i>W</i>	<i>Co</i>	<i>C</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>
ЖСЗДК	4,0... 4,8	2,5... 3,2	11,0... 12,0	3,8... 4,5	3,8... 4,5	8,0... 11,0	0,09... 0,12	2,0	Осно- ва

Средний химический состав исследованных *Si–Mn* сталей приведен в табл. 2.

Проведены опытно-промышленные плавки *Si–Mn* сталей в мартеновских и конвертерных цехах предприятия МК «Азовсталь». Экспериментальные плавки проведены в индукционной печи сопротивления ИСТ-0,15 емкостью тигля 150 кг. Исходные и модифицированные отливки ковали на прутки размером 0,05×0,05×1,2 м. Металлографический анализ и механические свойства изучали на образцах, вырезанных из клиновидных проб, отобранных в процессе плавки.

Таблица 2.

Химический состав *Si–Mn* сталей

Марка стали	Содержание элементов, % мас.							
	<i>C</i>	<i>Si</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Cu</i>	<i>S</i>	<i>P</i>
15ГС	0,12-	0,40-	0,90-	≤0,30	≤0,30	≤0,30	≤0,040	≤0,035
16ГС	0,18	0,70	1,20					

Результаты исследования и их обсуждение

Структура многокомпонентного никелевого сплава ЖСЗДК – гетерофазная, представляющая собой высокодисперсные частицы γ' -фазы (формирующейся на основе интерметаллического соединения Ni_3Al), равномерно рассеянные в матрице из твердого γ -раствора легирующих элементов в никеле. Все тугоплавкие легирующие элементы (*W*, *Mo*, *Cr*) увеличивают область существования γ' -фазы. Вследствие обеднения γ -фазы тугоплавкими элементами эффективность твердорастворного упрочнения уменьшается, и, как следствие, снижается сопротивление скольжению дислокаций, что в конечном счете приводит к понижению жаропрочности. Алюминий и титан являются γ' -образующими, входят в γ' -твердый раствор и являются основными упрочнителями.

Таким образом, упрочнение сложнолегированного сплава ЖСЗДК происходит за счет упрочнения γ - твердого раствора, наличия дисперсных фаз, увеличения процента γ' -фазы.

Изучение влияния легирующих элементов на структуру и свойства жаропрочного никелевого сплава ЖСЗДК имеет важное практическое значение. Так, оптимальную температуру модифицирования определяли исходя из диаграммы состояния $Ni-Cr$ и $Ti-Ni$ [4].

В работе предложено модифицировать исследуемый сплав ЖСЗДК [5]. Согласно классической теории существуют три вида модифицирования-измельчение первичных зерен при кристаллизации матричной фазы, изменение внутреннего строения зерен-дендритов, измельчение эвтектик. Был рассмотрен вид модифицирования за счет измельчения зерен никелевого твердого раствора, что является результатом зародышевого действия тугоплавких частиц наномодификатора, специально введенных в расплав. В качестве модификатора был выбран нанодисперсный порошок карбонитрида титана $Ti(C, N)$, полученный методом плазмохимического синтеза [7,8].

Механизм действия наномодификатора в расплаве заключается в том, что на поверхностях частиц $Ti(C, N)$ происходит зарождение первичных кристаллов аустенитной γ -фазы. Наномодификатор диспергирует дендриты первичного аустенита в сплаве ЖСЗДК. Разработанный механизм модифицирования согласуется с работами [9, 10].

Исследование макроструктуры сплава в исходном состоянии показало, что структура сплава крайне неоднородна по сечению. Исходные образцы имели крупнокристаллическую структуру с размером зерен 5... 8 мм. Модифицированные образцы имели более однородную мелкозернистую структуру с размером зерен до 1 мм. Таким образом, вследствие наномодифицирования средний размер зерна уменьшился в 5... 8 раз (рис. 1).

Структура $Si-Mn$ стали приведена на рис. 2.

Исследование микроструктуры сплава показало, что в немодифицированном образце достаточно крупные включения, которые располагаются по границам зерен. В модифицированном образце включения значительно дисперснее и располагаются как по границам зерен, так и внутризеренно.

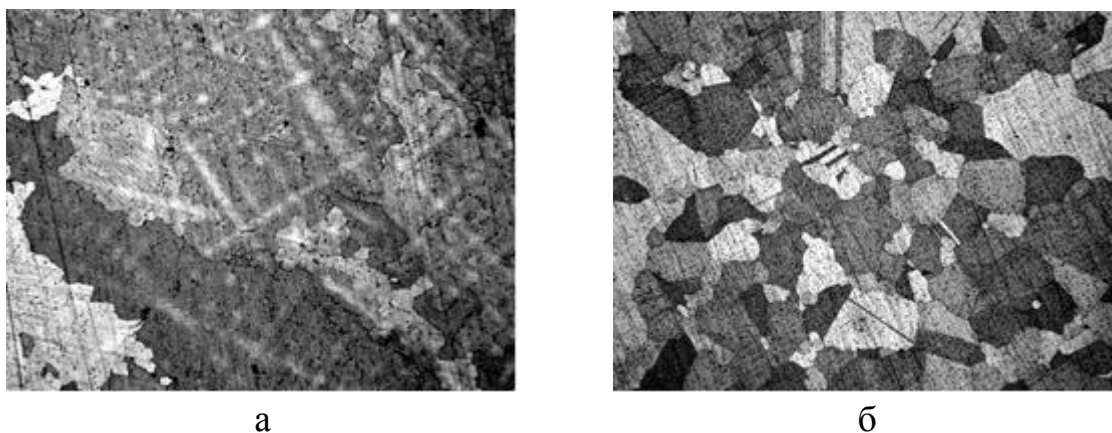
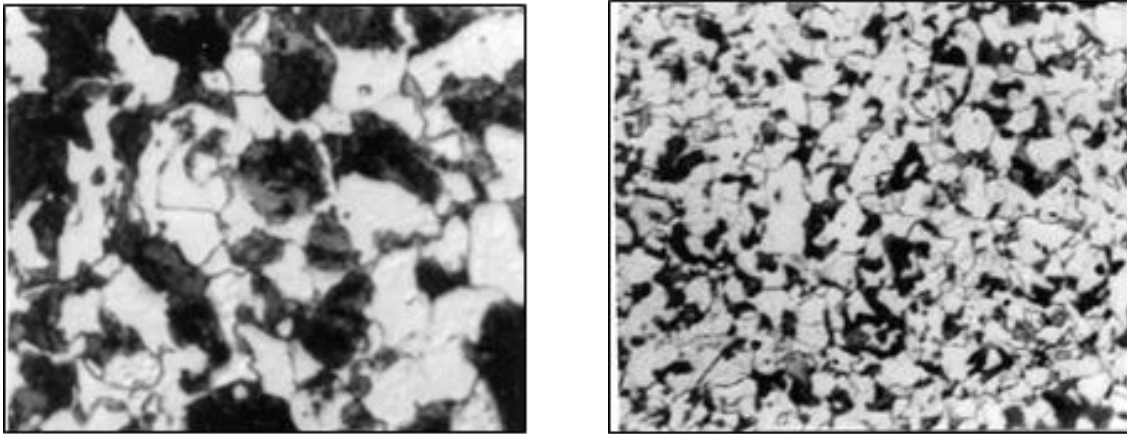


Рис. 1. Макроструктура никелевого сплава ЖСЗДК, $\times 50$
а – до наномодифицирования; б – после наномодифицирования



а

б

Рис. 2. Макроструктура *Si-Mn* стали, х 200:

а – до модифіцирования; б – после модифіцирования

Формирование при модифицировании упрочненного никелевого твердого раствора и более развитой зернограницной структуры привело к повышению комплекса механических свойств модифицированного сплава ЖСЗДК по сравнению с немодифицированным состоянием. Механические свойства определяли на пальчиковых образцах после стандартной термоупрочняющей обработки. Достигнуто значительное повышение прочностных и пластических свойств: σ_b повышен на 9%; σ_T – на 12%; δ – на 21%; значительно повысилась ударная вязкость – на 34%.

Для подтверждения эффективности действия *Ti (CN)* как наномодификатора проведен микрорентгеноспектральный анализ образцов сплава ЖСЗДК. Сравнительный анализ полученных данных показал наличие в модифицированном образце всплеска интенсивностей *Ti*, *C* и *N*, что подтверждает модифицирующий эффект *Ti (CN)*.

Наномодифицирование сплавов различных систем является перспективным направлением также при создании современных припоев [11, 12]. Разработки по модифицированию сталей и никелевых сплавов могут быть применены для совершенствования стандартных припоев на основе никеля, которые используют для пайки изделий ракетно-космической техники и технологической оснастки.

Модификатором *Si-Mn* сталей является комплекс, состоящий из промышленных отходов: титановой, алюминиевой и стальной стружки [6]. Комплексный модификатор имеет также рафинирующее действие в расплаве за счет небольшого количества кальция. Преимуществом разработанного модификатора является его высокая плотность ($\sim 6000 \text{ кг/м}^3$), что выше плотности шлаков на поверхности расплава (2800 кг/м^3). Это способствует удалению неметаллических включений [7].

Технологический процесс изготовления комплексного модификатора заключается в проведении следующих операций: измельчение стружки *Ti* и *Al* до размеров 1-5 мм; смешивание компонентов; брикетирование на

Розділ 2. Механіка

прессе. Прессованные брикеты размером $0,07 \times 0,18$ м и высотой 0,07 м вводили под струю жидкого металла из расчета 0,2..0,3%. Температура заливки составил 1580°C , время введения модификатора 15 мин. Металлографический анализ технологических проб стали 16ГС показала измельчение зерна модифицированной стали в 1,5..2 раза. Микроструктура литого металла и кованных прутков однородна, включения δ - феррита и остаточного феррита дисперсны.

Установлены основные механизмы упрочнения *Si–Mn* сталей при модифицировании: твердорастворное, зеренное и дисперсионное. В конструкционных сталях с ферритно-перлитной структурой доминирует механизм зернограничного и дисперсионного упрочнения при модифицирующей обработке. Механические свойства исследованной стали приведены в табл. 3.

Таблица 3.

Влияние модифицирования и деформации на механические свойства конструкционных сталей

Марка стали	Состояние стали	Механические свойства				
		$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	ψ , %	КСУ, МДж/м ²
16ГС	Исходная	524	421	17,3	43,2	0,48
	Модифицированная	578	508	19,7	56,7	0,58

Выводы

Установлено наиболее эффективным модификатором многокомпонентных никелевых сплавов является нано- дисперсный карбонитрид титана $\text{Ti}(\text{CN})$ с размером частиц 50... 150 нм. Обоснованы критерии выбора модификатора. Разработана технология смешивания нанопорошка с никелевой основой сплава, таблетирование модификатора. Отработан способ ввода модификатора в расплав.

Изучен химический состав сплава ЖСЗДК до и после модифицирования. Доказана эффективность действия модификатора. В результате модифицирования достигнуто измельчение зерна сплава в 5 раз; получена однородная, дисперсная дендритная структура γ -фазы с распределенными карбидными составляющими.

В модифицированных лопатках устранена неравномерность структуры по высоте и сечению лопаток, имеющая место в лопатках серийного производства. Достигнуто повышение механических свойств: σ_B на 7,5 %, δ – 24%, КСУ–46%.

Проведена обработка расплавов конструкционных *Si–Mn* сталей комплексными модификаторами на основе промышленных отходов титана, алюминия, стали. В результате модифицирования повышен комплекс механических свойств *Si–Mn* сталей. Прочностные характеристики увеличи-

чены в среднем на 20-33 %, δ – 24%, ударная вязкость на 46 %, улучшены технологические свойства деформированных заготовок. Разработаны механизмы упрочнения *Si–Mn* –сталей в результате модифицирования и горячей деформации: твердорастворное, зеренное, деформационное, дисперсионное.

Список использованной литературы

1. Сталь на рубеже столетий / Под редакцией Карабасова Ю. С. - М.: МИСИС, 2001.- 664 с.
2. *Симс Ч.*, Хагель В. Жаропрочные сплавы, М.: Металлургия, 1976. – 568 с.
3. *Патон Б. Е.* Современные направления повышения прочности и ресурса сварных конструкций // Автоматическая сварка. - 2000. - №9 - С. 3-14.
4. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т.2 / Под общ. ред. Н. П. Лякишева. — М.: Машиностроение, 1997. — 1024 с.
5. Технологическое обеспечение эксплуатационных характеристик деталей ГТД. Лопатки турбины (часть II) / В. А. Богуслаев, Ф. М. Муравченко, П. Д. Жсманюк, В. К. Яценко и др. — Запорожье: ОАО "Мотор Сич", 2003.— 420 с.
6. Модифицирование цирконием литейных жаропрочных никелевых сплавов / Н. А. Лысенко, В. В. Кудин, Б. В. Долгов, Э. И. Цивирко // Металловедение и термическая обработка металлов. — 1998— С. 14-17.
7. Комплексная добавка для обработки сталей: патент Украины № 5321/ О. М. Шаповалова, А. В. Шаповалов, А. В. Калинин.- №2004010031, 2005.
8. Комплексний наномодифікатор нікелевих сплавів/ Н. Е. Калініна, А. Е. Калиновская, В. Т. Калинин, З. В. Вилищук, Т. В. Носова Патент України на винахід № U 201200612, 2006.
9. Авиационно-космические материалы и технологии. Учебник/ В. А. Богуслаев, А. Я. Качан, Н. Е. Калинина и др.–Запорожье: Мотор Сич, 2007.–383 с.
10. *Большаков В. И.* Структурная теория упрочнения конструкционных сталей и других материалов: монография/ В. И. Большаков, А. Л. Свидлер 2010.484 с.
11. *Каблов Е. Н.* Литые лопатки газотурбинных двигателей (сплавы, технология, покрытия).-«МИССИС», 2001.–632с.
12. *Тимошенко В. И.*, Кнышенко Ю. В., Дураченко В. М. Расчетно- методическое обеспечение наземной отработки жидкостной реактивной системы управления движением 111 ступени РКН «Циклон-4» //Труды ГП КБ Южное « Космическая техника. Ракетное вооружение» - 2015. - №3. - С. 3-6.