электронное научно-техническое издание
НАУКА и ОБРАЗОВАНИЕ
Эл № ФС 77 - 30569. Государственная регистрация №0421100025. ISSN 1994-0408

# Азот в монокристаллических жаропрочных сплавах

77-30569/339556
# 02, февраль 2012
Каблов Д. Е., Сидоров В. В.
УДК 669.018.44.669.849

ФГУП «ВИАМ»
admin@viam.ru

Создание самых современных высокоресурсных авиационных газотурбинных двигателей (ГТД), а также стационарных газотурбинных установок (ГТУ) энергетического и газоперекачивающего назначения невозможно без применения в них лопаток из литейных жаропрочных сплавов с монокристаллической структурой. Наряду с высокими жаропрочными свойствами, такие лопатки отличаются повышенной термостабильностью и более медленным темпом разупрочнения металла при эксплуатации, а также повышенной механической и термической усталостью. Такое уникальное сочетание различных свойств в монокристаллах позволяет их эффективно использовать, прежде всего, в перспективных ГТД в качестве материала лопаток турбины для работы в условиях сверхвысоких температур и напряжений [1], [2].

Как показывает отечественный и зарубежный опыт, получить высококачественные лопатки с бездефектной монокристаллической структурой возможно только при использовании для их отливки сплавов с ультранизким содержанием в них вредных примесей, в частности азота. Это обусловлено тем, что образующиеся с участием этого элемента соединения нитриды, карбонитриды выделяются внутри монокристалла и являются, с одной стороны, концентраторами напряжений, инициирующими зарождение трещин, а с другой стороны, источником гетерогенного зарождения равноосных «паразитных» зерен, что существенно снижает прочностные характеристики и стабильность свойств монокристаллов, а также выход годного лопаток.

Проблема обеспечения высокой чистоты металла при получении из него высококачественных монокристаллических отливок стоит особенно остро в связи с необходимостью использования при плавке отходов, образующихся в процессе производства шихтовых заготовок и отливки их них лопаток. До настоящего времени в производстве таких сплавов они использовались в ограниченном количестве, поскольку

содержат повышенное количество вредных примесей и неметаллических включений. Однако при этом необходимо учитывать, что применение всех образующихся отходов при производстве литейных жаропрочных сплавов обеспечивает возврат всех легирующих металлов, содержащихся в отходах (Ni, Co, Re, W, Ta, Mo, Nb, и др.), что дает существенную экономию потребителю готовой продукции.

Растворимость азота в жидком никеле незначительная и составляет при 1600 $^{o}$C и 101 кПа ответственно 0,001 %. Однако растворимость азота возрастает с повышением концентрации легирующих элементов и с повышением температуры. Например, при 1600 $^{o}$C и 101 кПа растворимость азота возрастает с 0,001 % в чистом никеле до 0,01 % в сплаве Ni – 8Cr и до 0,10 % в сплаве Ni – 24Cr.

Азот может способствовать образованию равноосных зерен в отливках при направленной кристаллизации сплава MAR-M246 [3], и, хотя механизм этого явления ещё не найден, он может быть связан с образованием зародышей из карбонитридов, которые являются тугоплавкими соединениями и служат центрами зарождения равноосных зерен при кристаллизации. Показано [4], что при кристаллизации жаропрочных никелевых сплавов с высокой концентрацией азота в отливках может образовываться значительная микропористость, что приводит к снижению пластичности и жаропрочности.

Образующиеся в теле монокристаллов (в осях дендритов и/или в межосных пространствах) нитриды, карбонитриды и другие неметаллические включения, имеющие кристаллическую решетку, некогерентную с решеткой γ-твердого раствора, нарушают монолитность монокристаллов и являются источником дополнительных напряжений.

В работе [5] отмечается тенденция к увеличению концентрации азота в литейном возврате жаропрочных сплавов. Микропористость наблюдалась при содержании в сплаве 0,0024 и 0,005 % азота (в исходном металле было 0,0005 % азота). Полагают, что нитриды титана могут закрывать каналы дендритов и снижать жидкотекучесть последней порции жидкости.

Поэтому повышенную восприимчивость к микропористости отливок, полученных с использованием оборотных литейных отходов жаропрочных сплавов (в сравнении с отливками из первичного метали без отходов) объясняют присутствием в них азота. В основном азот в литейный возврат попадает на стадии литья и, как правило, он концентрируется на поверхности отливок. Так, на поверхности питателя на глубине до 400 мкм содержалось более 0,01 % азота, а затем концентрация азота резко понижалась до 0,001-0,003 %.

Источником поступления азота в сплавы может являться как окружающая среда, так и исходные шихтовые материалы. Так, например, для жаропрочного сплава для

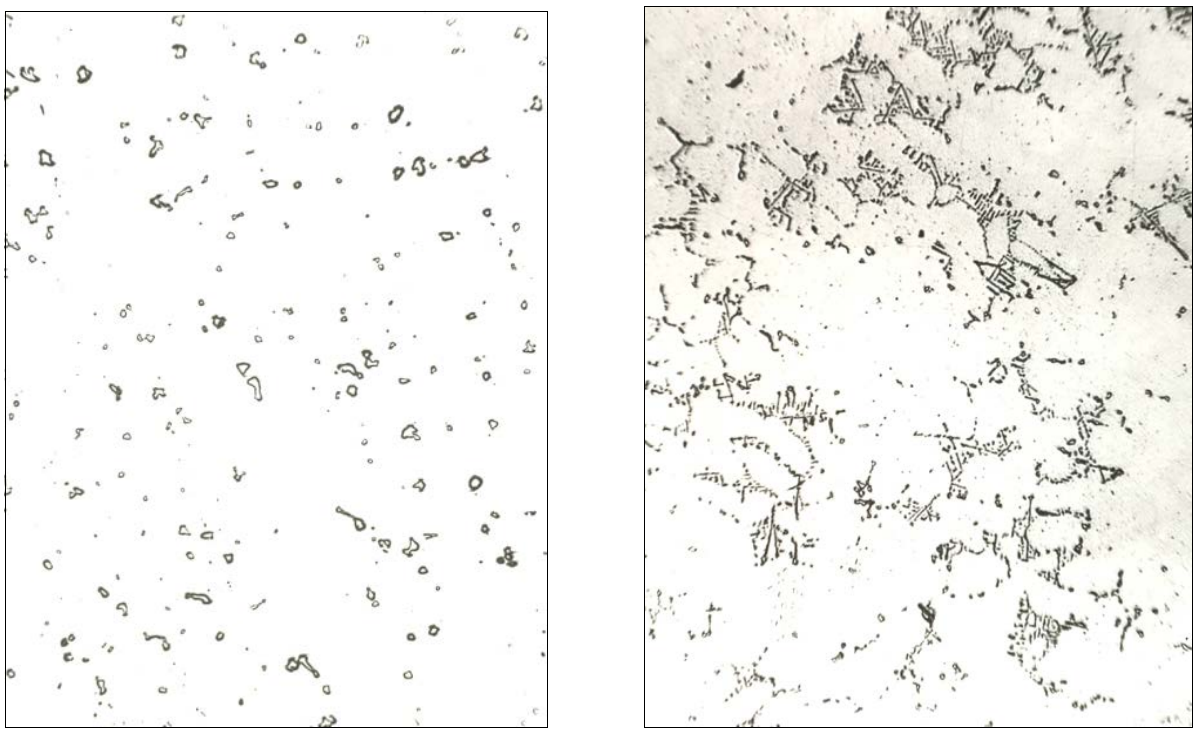
монокристального литья ЖС30-ВИ основным источником попадания в металл азота являются легирующие металл: хром вносит в сплав около 0,003 % азота, титан – около 0,0005 % азота, вольфрам – около 0,001 % азота, ниобий – около 0,0005 % азота. Суммарно указанные элементы вносят в сплав ЖС30-ВИ около 0,005 % азота. Растворимость азота подчиняется закону Сивертса. Результаты расчетов показывают [6], что растворимость азота в жаропрочном сплаве несколько повышается с ростом температуры, но снижается примерно на три порядка с понижением давления от 133 до 0,133 Па. Минимальная расчетная концентрация при этом составляет 0,000014 % (по массе). В то же время необходимо отметить, что расчетное содержание азота существенно (примерно на два порядка) отличается от реального, получаемого в жаропрочных сплавах, что можно объяснить влиянием кинематического фактора.

При исследовании макроструктуры монокристаллов из сплава ЖС30-ВИ было обнаружено, что при использовании металла ряда плавок для получения отливок выявлялся повышенный брак лопаток по монокристальности: на поверхности монокристалла образовывались равноосные зерна, что является браковочным признаком отливок.

Целью данной работы являлось найти причины образования повышенного брака лопаток по монокристальности и предложить пути его устранения.

Первоначально была сделана оценка влияния химического состава сплава на брак монокристаллических лопаток по макроструктуре, однако здесь не удалось выявить никакой зависимости.

При проведении металлографических исследований было отмечено, что существует прямая взаимосвязь между браком лопаток по макроструктуре и формой первичных карбидов МС в исходных шихтовых заготовках: в случае, если карбиды МС имели вытянутую (шрифтовую или пластинчатую ) морфологию, то выход годного литья с качественной структурой монокристаллов был высокий, а в случае, если карбиды МС имели округлую или полиэдрическую форму, то наблюдался устойчиво высокий брак по макроструктуре отливок (рис.1).



а б

Рис. 1 Микроструктура карбидов МС в шихтовой заготовке сплава ЖС30-ВИ с различным содержанием азота: а) 0,0006 % $N_2$; б) 0,0017 % $N_2$.

Анализ литературных данных [7-11] показал, что для получения совершенных монокристаллов необходимо обеспечить ультравысокую чистоту сплава по примесным элементам. В связи с этим было высказано предположение, что причиной брака монокристаллических лопаток по макроструктуре является повышенная загрязненность металла примесными элементами, и, в частности, азотом. Образующиеся с его участием тугоплавкие неметаллические включения (нитриды, карбонитриды) становятся центрами произвольной кристаллизации, провоцируют образование равноосных зерен и затрудняют рост монокристаллов.

Высказанное предположение нашло подтверждение при статистическом анализе микроструктуры лопаток из сплава ЖС30-ВИ (рис.1): в лопатках, забракованных из-за наличия равноосных зерен в монокристаллах, содержание азота превышало 0,001 % (фактически 0,0015-0,0035 %), в то время как в годных лопатках содержание азота составляло менее 0,001 % (фактически 0,0004-0,0008 %).

Для объяснения полученной закономерности и нахождения механизма влияния азота на образование равноосных зёрен в монокристаллах было проведено исследование структурных превращений в сплаве ЖС30-ВИ методом дифференциального термического анализа (ДТА). Для этого были изготовлены образцы из металла монокристаллических лопаток, которые имели высокий выход годного по макроструктуре и содержание азота в

которых было менее 0,001 %, и из металла монокристаллических лопаток, которые были забракованы по макроструктуре из-за наличия в монокристаллах равноосных зёрен и содержание азота в которых составляло свыше 0,001 %.

На рис.2 приведены фрагменты ДТА-кривых охлаждения при кристаллизации сплава ЖС30-ВИ с низким содержанием азота (0,0006 % $N_2$) – кривая а и с повышенным содержанием азота (0,0017 % $N_2$) – кривая б. На кривой а отчетливо виден «пик» (на рисунке показан стрелкой) экзотермического теплового эффекта, связанного с началом выпадения карбидов МС при температуре 1330 $^oC$, в то время как на кривой б такой «пик» отсутствует.

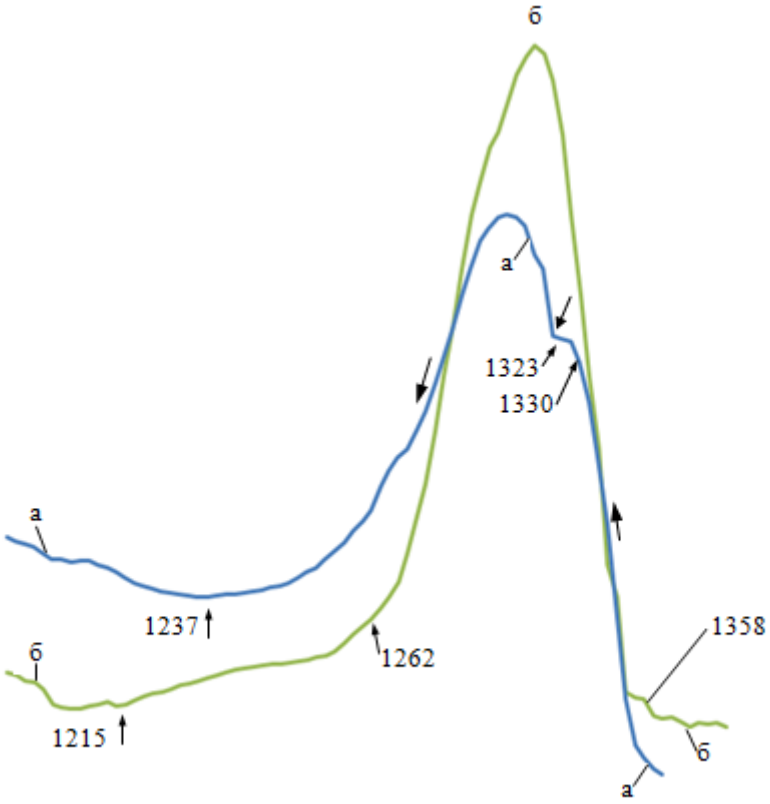
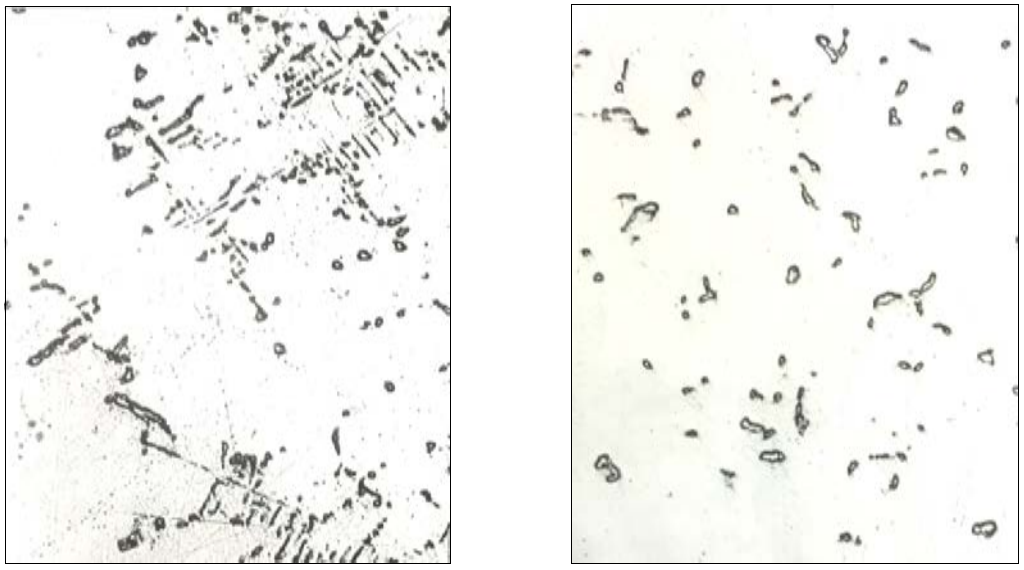


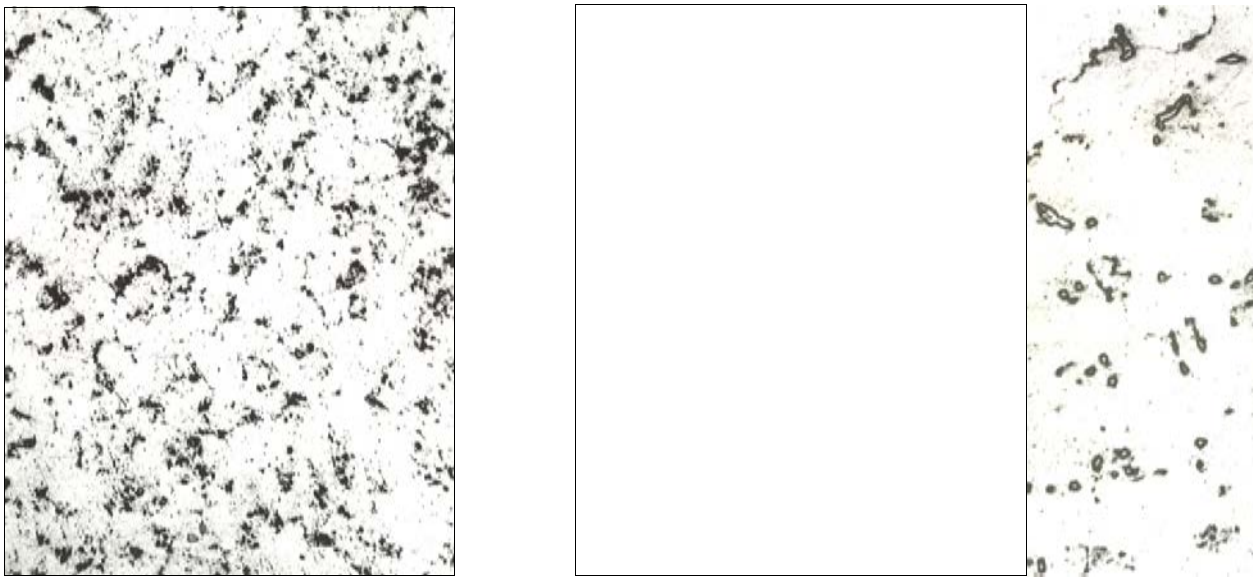

Рис. 2 Фрагменты кривых охлаждения (дифференциальный термический анализ ДТА) сплава ЖС30-ВИ с различным содержанием азота: кривая а – 0,0006 % $N_2$, кривая б – 0,0017 % $N_2$. Стрелкой показана температура начала выпадения карбида МС.

Различный характер кривых может быть связан с тем, что в металле с высоким содержанием азота (кривая б) выпадение огранённых карбидов начинается раньше, чем выпадение карбидов шрифтовой морфологии в металле с низким содержанием азота (кривая а). Высказанное предположение было затем подтверждено экспериментально. Для этого образцы сплава ЖС30-ВИ, имеющие в структуре карбиды соответственно ограненной и шрифтовой морфологии были подвергнуты закалке в воду с температур

1285 и 1345 °С (выдержка при каждой температуре в течение 10 минут). На рис. 3 приведены микроструктуры образцов.



а



б

Рис. 3 Микроструктура (×250) образцов сплава ЖС30-ВИ после закалки в воду с температур 1285 °С (а) и 1345 °С (б)

Слева – металл с 0,0017 % $N_2$ Справа – металл с 0,0006 % $N_2$

Видно, что в интервале температур 1285-1345 °С происходит растворение карбидов шрифтовой морфологии. При этом морфология ограненных карбидов остается неизменной, т.е. их растворение происходит при более высокой температуре.

Таким образом, впервые была выявлено закономерность в образовании морфологии карбидов в сплаве ЖС30-ВИ в зависимости от содержания в нем азота: в сплаве с повышенным содержанием азота образуются ограненные карбиды МС при более высокой температуре расплава в условиях их достаточно свободного роста. Карбиды же шрифтовой морфологии образуются при более низкой температуре расплава.

При этом исходили из того, что образование ограненных карбидов МС происходит на подложке, и материалом такой подложки могут быть нитриды титана, параметры которых наиболее близки к параметру решетки карбида МС. Образующиеся при кристаллизации в расплаве нитриды титана, являясь подложкой для зарождения на них карбидов МС, облегчают более ранние условия зарождения карбидов МС и способствуют их выделению в неблагоприятной ограненной форме.

При низком содержании азота в сплаве (менее 0,001 %) отсутствуют условия для образования ограненных карбидов МС и, соответственно, условия для образования в монокристалле равноосных зёрен.

Полученные закономерности могут быть распространены на другие литейные жаропрочные сплавы, применяемые для получения монокристаллических отливок.

Таким образом, была выявлена зависимость между содержанием примеси азота в жаропрочном сплаве и качеством получаемых из такого металла монокристаллов: предельно допустимое содержание в сплаве азота, при котором при кристаллизации формируются совершенные монокристаллы, не должно превышать 0,001%; при более высоком его содержании в монокристаллах образуются равноосные зерна и лопатки подлежат забракованию.

Список литературы


1. Каблов Е.Н. – Литые лопатки газотурбинных двигателей – сплавы, технологии, покрытия. М.; МИСИС, 2001, с.293-445
2. Шалин Р.Е., И.Л.Светлов, Е.Б.Качанов, В.Н.Толораия, О.С.Гаврилин – Монокристаллы никелевых жаропрочных сплавов – М.:Машиностроение,1997. - 336с.
3. Meetham G.W. Trace elements in supperalloys – an overview. – Metals Techn., 1984, v.11, p.414-418.
4. Durber G., Osgerby S. Effect of small amounts of nitrogen and silicon on microstructure and properties of MAR-M200 nickel-base supperalloys. – Metals technol., 1984, v.11, №4, p.129-137.
5. Quested P.N., Gibbon T.B., Durber G.l. Nickel-base supperalloys: physical metallurgy of recycling. – In: Materials substitution and recycling. – Proc. AGARD Conf. October 1983, Vimeiro, Portugal, p.389-402.

6. Сидоров В.В., Ригин В.Е., Бурцев В.Т. – Особенности выплавки ренийсодержащих безуглеродистых жаропрочных сплавов для литья монокристаллических лопаток ГТД. В сб. Авиационные материалы и технологии – Высокорениевые жаропрочные сплавы, технологии и оборудование для производства сплавов и литья монокристаллических турбинных лопаток ГТД , М.: ВИАМ, 2004, с.72-80.
7. Сидоров В.В. Прогрессивные металлургические процессы получения шихтовых заготовок из литейных жаропрочных сплавов. В сб. Авиационные материалы. Избранные труды 1932-2002. Юбилейный научно-технический сборник, М.: МИСИС-ВИАМ, 2002, с. 156-160.
8. Каблов Е.Н., Логунов А.В., Сидоров В.В. Обеспечение ультравысокой чистоты металла – гарантия качества литейных жаропрочных сплавов. – металлы, №6, 2000, с 40-45.
9. Сидоров В.В., Шалин Р.Е. Металлургия литейных жаропрочных сплавов для лопаток газотурбинных двигателей. В сб. Труды международной научно-технической конференции, посвященной 100-летию со дня рождения академика С.Т. Кишкина, М.: ВИАМ, 2006, с. 279-288.
10. Каблов Е.Н., Сидоров В.В., Ригин В.Е. Металлургия литейных жаропрочных сплавов. В сб. Авиационные материалы. Избранные труды 1932-2007. Юбилейный научно-технический сборник, М.: ВИАМ, 2007, с. 125-132.
11. Сидоров В.В. Металлургия литейных жаропрочных сплавов. В сб. Литые лопатки газотурбинных двигателей (сплавы, технологии, покрытия), М.: Наука, 2006, с 119-186.

electronic scientific and technical periodical
SCIENCE and EDUCATION
EL № FS 77 - 30569. №0421100025. ISSN 1994-0408

# Nitrogen in the single-crystal heat-resisting alloys

## 77-30569/339556

**# 02, February 2012**

**Каблов Д.Е., Sidorov V.V.**

"VIAM" FSUE, RF SRC
admin@viam.ru

The authors study the influence of nitrogen on the form of primary carbides in charge intermediates of alloy GS 30-VI. Metallographic researches of the structure and forms of primary carbides were conducted in initial charge intermediates with various impurity content of nitrogen. It was established that with the increase of nitrogen content from 0,0004-0,0008% to 0,0015-0,0035% carbide morphology acquires a rounded or polyhedral form instead of laminar. The authors present the dependence between the impurity nitrogen content in the heat-resisting alloy and the quality of produced single-crystals. The authors propose a formation mechanism of primary carbides of various morphology during melt solidification.

**Publications with keywords:** single-crystal shovels, macrostructure of alloys, heat resisting alloys
**Publications with words:** single-crystal shovels, macrostructure of alloys, heat resisting alloys

Reference

1. Kablov E.N, in: the Collection on Cast blades of gas-turbine engines - alloys, technology, and cover, Moscow, MISIS, 2001, pp. 293-445.
2. Shalin R.E., I.L.Svetlov, E.B.Kachanov, V.N.Toloraiia, O.S.Gavrilin, Single crystals of high-temperature nickel alloys, Moscow, Mashinostroenie, 1997, 336 p.
3. Meetham G.W., Trace elements in supperalloys: An overview, Metals Technology 11 (10) (1984) 414-418.
4. Durber G., Osgerby S., Effect of small amounts of nitrogen and silicon on microstructure and properties of MAR-M200 nickel-base supperalloys, Metals Technology 11 (4) (1984) 129-137.
5. Quested P.N., Gibbon T.B., Durber G.l., Nickel-base supperalloys: physical metallurgy of recycling, in: Proc. AGARD Conf. on Materials substitution and recycling, October, 1983, Vimeiro, Portugal, pp. 389-402.
6. Sidorov V.V., Rigin V.E., Burtsev V.T., Features of smelting rhenium-containing carbon-free high-temperature alloys for the casting of single crystal blades of gas turbine engines, in: Collection of Aronautical materials and technologies. Iss. High rhenium superalloys, technologies and equipment for the production of molding and

alloys of single crystal turbine blades of gas turbine engines, Moscow, VIAM, 2004, pp. 72-80.

7. Sidorov V.V., Advanced metallurgical processes for procurement of charge from the casting superalloys, in: Collection of Aeronautical materials. Selected Works 1932-2002. Jubilee scientific and technical collection, Moscow, MISIS-VIAM, 2002, pp. 156-160.
8. Kablov E.N., Logunov A.V., Sidorov V.V., Providing of ultra-high purity of metals - guarantee of the quality of casting high-temperature alloys, Metally 6 (2000) 40-45.
9. Sidorov V.V., Shalin R.E., Metallurgy of casting of superalloys for blades of gas turbine engines, in: Proceedings of the International scientific conference devoted to 100th anniversary of Academician ST Kishkin, VIAM, 2006, pp. 279-288.
10. Kablov E.N., Sidorov V.V., Rigin V.E., Metallurgy of casting superalloys, in: the Collection of Aeronautical materials. Selected Works 1932-2007. Jubilee scientific and technical collection, Moscow, VIAM, 2007, pp. 125-132.
11. Sidorov V.V., Metallurgy of casting superalloys, in: Collection on Cast blades of gas-turbine engines (alloys, technology, and cover), Moscow, Nauka, 2006, pp. 119-186.