

службы». Производственно – технический опыт. ЦНТИ. – М. 1978гю. № 3, с. 29 – 31.

4. Доронин И. В., Чернуха А. И., Трунин В. Ф. И др. «Влияние легирующих элементов на жаропрочность никелевых сплавов при 1100 ° С». Тезисный доклад 8-го научно – технического совещания по тепловой микроскопии металлических материалов. М. – 1979г., с. 26 – 27.

5. А. с. 704259 РФ, МКИ С22с, 19/05. «Жаропрочный сплав на основе никеля» Доронин И. В., Банных О. А., Шоршоров М. К., Топилин В. В., Трунин В. Ф., и др.

6. А. с. 807658 РФ, МКИ С22с, 19/05 «Жаропрочный сплав на основе никеля» Доронин И. В., Тяпкин Ю. Д., Макаренко В. И., Трунин В. Ф. и др.

7. Доронин И. В., Чернуха А. И., Трунин В. Ф. «Влияние углерода, бора и железа на жаропрочность никелевых сплавов для матриц ВКМ при 1100°С». Физика и химия обработки материалов. – М. 1981г. № 3, с. 155 – 156.

8. А. с 984224 РФ, МКИ С22с, 19/5. «Жаропрочный сплав на основе никеля» Доронин И. В., Беломытцев Ю. С., Жучин В. Н., Трунин В. Ф. и др.

9. А. с 1072499 РФ, МКИ С22с, 19/5. «Жаропрочный сплав на основе никеля» Доронин И. В., Трунин В. Ф. Макаренко В. И., и др.

10. Sorsorov. M. Eh., Doronin I. V., Antipov V. I., Rybalcenco M. M., Solodichin V. I., Trunin V. F., Makarenko V. F. The election of matrix for nikel alloys tungsten fibres composite materials. Тезисный доклад 5-го Международного симпозиума о композиционных материалах. Чехия Братислава, 8-11 ноября 1983.

11. А. с 1104894 РФ, МКИ С22с, 19/5. «Жаропрочный сплав на основе никеля» Доронин И. В., Жучин В. Н., Ключев М. М., Косырев Л. К., Трунин В. Ф. и др.

12. Красильников О. М., Доронин И. В., Трунин В. Ф., и др. «Расчетная и экспериментальная оценка стабильности вольфрамового волокна в никелевой матрице. Тезисный доклад конференции по композиционным материалам. Ереван Армения, 13-15 октября 1987. с 70-71.

13. И.В. Доронин, О.М. Красильников, В.Ф. Трунин «Расчетная и экспериментальная оценка стабильности вольфрамимового волокна в никелевой матрице» журнал, «Деформации и разрушение материалов», № 5, 2007г. с.44-46.

На правах рукописи

Трунин Валерий Федорович

**«Разработка жаропрочных сплавов на никелевой основе
с рабочей температурой до 1300°С»**

Специальность 05.16.01
«Металловедение и термическая обработка металлов»

Автореферат
диссертации на соискание
ученой степени кандидата технических наук

Москва 2007

Диссертационная работа выполнена на кафедре
металловедения и физики прочности
Государственного технологического университета
«Московский институт стали и сплавов»

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ:

Доцент, кандидат технических наук Доронин И.В.

НАУЧНЫЙ КОНСУЛЬТАНТ:

Доктор физико-математических наук Орлов Ю.Ф.

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:

Доктор технических наук Беломытцев М.Ю.

Кандидат технических наук Орлов М.Р.

ВЕДУЩЕЕ ПРЕДПРИЯТИЕ:

ОАО «Металлургический завод «Электросталь»

Защита диссертации состоится « » 2007 г. в часов на заседании Диссертационного совета Д 212.132.08 при Государственном технологическом университете «Московский институт стали и сплавов» по адресу: 119049, г. Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, д.4, ауд.

Справки по телефону: 237-84-45

Автореферат разослан « » 2007 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета, проф.

Мухин С.И.

7. Разработан и внедрен в металлургическое производство высокожаропрочных сплав на принципиально новой никель – вольфрамовой основе: Н70ВТЮ – ИД (ЭК – 27 ИД) с температурой солидус 1474 ± 10 °С. Разработана технология его промышленного производства. Выпущены технические условия ТУ 14 – 1 – 3565 – 83 на сортовую заготовку. Согласно результатам стендовых испытаний сплав работоспособен до 1200 °С и выдерживает кратковременно (до 1 – 5 час.) небольшие нагрузки при 1400 °С.

8. Сплав Н70ВТЮ – ИД обладает относительно высокими прочностными свойствами в интервале температур 1100 – 1400 °С. Начиная с 1200 °С и выше он не имеет конкурентов по длительной прочности среди известных никелевых композиций, как отечественных, так и зарубежных.

9. Сплав Н70ВТЮ – ИД высокотехнологичен – хорошо поддается холодной (прокатка и волочение) и горячей механической обработке (ковка, прокатка, экструдирование, прошивка на трубную заготовку).

10. Установлено, что сплав Н70ВТЮ – ИД обладает высокой коррозионной стойкостью при температуре 850 °С в среде технически чистого гелия.

11. Показана принципиальная возможность повышения рабочих температур сплавов системы «никель – вольфрам» до 1400 °С, посредством увеличения содержания вольфрама до 45 – 50% и дополнительного легирования. Получено 2 авторских свидетельства (№ 807658, № 1072499) на разработанные композиции, которые могут быть использованы как самостоятельные конструкционные материалы.

**Основные результаты опубликованы
в следующих работах:**

1. Шоршоров М. Х., Банных О. А., Доронин И. В., Антипов В. И., Трунин В. Ф., и др. «О создании матриц жаропрочных композиционных материалов с рабочей температурой 1100 °С». Физика и химия обработки материалов. – М. 1977г. №1 с. 112 – 116.

2. Шоршоров М. Х., Доронин И. В., Антипов В. И., Рыбальченко М. М., Трунин В. Ф. «Структура и свойства ВКМ – жаропрочных сплав на никелевой основе, армированный волокнами вольфрама» Физика и химия обработки материалов. – М. 1977г. № 2, с. 130 – 132.

3. Доронин И. В., Макаренко В. И., Расторгуева И. А., Голиков В. А., Трунин В. Ф. «Влияние величины зерна на механические свойства и жаропрочность сталей и сплавов в условиях кратковременной

рама. С появлением в структуре частиц избыточной фазы прочностные свойства при 1100 - 1400°C заметно возрастают (рис. 3 и рис. 5б). Дополнительно прироста прочности можно ожидать при направленной кристаллизации литых сплавов. Косвенным подтверждением такого предположения является резкое увеличение жаропрочности сплава Н70ВТЮ (ЭК – 27) при армировании его вольфрамовым волокном (рис. 6).

Выводы

1. Спроектированы и изготовлены оборудование и оснастка, разработаны методики для проведения испытаний на растяжение, ползучесть жаропрочность в интервале температур 1000 - 1400°C, с соблюдением основных требований ГОСТ 9651–84, гост 3242–81 и ГОСТ 10145–81.

2. Изучены процессы и особенности изменения структуры при высокотемпературных испытаниях (0,80 – 0,95 $T_{пл}$) основных групп жаропрочных сплавов на железной и никелевой основах. Получены справочные данные по горячим механическим свойствам 18-ти промышленных сплавов.

3. Изучено раздельное и совместное влияние основных легирующих элементов (C, Cr, Mo, W, Al, Co, V) на жаропрочность и ползучесть многокомпонентных сплавов на основе железа и никеля при температурах более 0,8 $T_{пл}$.

4. Разработаны рекомендации по выбору матриц на Fe и Ni основах для жаропрочных волокнистых композиционных материалов, армированных тугоплавкими волокнами с рабочей температурой 1100 - 1200°C.

5. На основе анализа общих положений теории длительной прочности осуществлен экспериментальный поиск новой базовой системы «никель – вольфрам», являющейся основой серии высокожаропрочных сплавов с рабочей температурой 1100 - 1400°C.

6. Предпринята попытка существенно расширить область использования модельного псевдопотенциала Анималу (метод псевдопотенциала) применительно к расчету термодинамических свойств бинарных сплавов переходных металлов, в частности систем «никель – элемент».

Получены расчетные данные по качественной оценке прочности межатомной связи сплавов 2-х компонентных композиций Ni – Cr, Ni – Mo, Ni – W, Ni – Nb, Ni – V, которые качественно согласуются с результатами эксперимента.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы

Повышение экономической и технической эффективности авиационных реактивных двигателей, увеличение эксплуатационных параметров реакторов атомных электростанций, стационарных газовых турбин и других энергетических установок в значительной степени определяется ростом рабочих температур жаропрочных конструкционных материалов, среди которых наибольшее распространение получили сплавы на базе системы «никель – хром».

Последнее объясняется тем, что они сравнительно дешевы, характеризуются удовлетворительной жаростойкостью, относительно высокими рабочими температурами, технологичны. Для их производства используется серийное оборудование: плавильные агрегаты, нагревательные печи, кузнечные молоты, прессы, прокатные станы.

Жаропрочные сплавы на базе системы «никель – хром», созданные в конце 40-х годов и имевшие первоначальную рабочую температуру 700 – 750° C, впоследствии непрерывно совершенствовались, главным образом за счет рационального легирования.

По мере их развития средний условный прирост рабочих температур составлял в 50-е годы - 20°C, в 60-е - 10 °C, в 70-е всего - 5°C; а в последнее десятилетие максимальные рабочие температуры деформируемых никель – хромовых сплавов стабилизировались на уровне 1000 - 1050 °C, что составляет 0,8 от температуры плавления и является видимому физическим пределом для материалов этого класса.

Таким образом, разработка технологичных, высокожаропрочных сплавов на базе новой системы «никель – элемент» позволяющей на 100 - 200 °C повысить рабочие температуры, является актуальной и представляет интерес, как в теоретическом плане, так и с позиции совершенствования промышленных жаропрочных сплавов, предназначенных для создания изделий новой техники.

Цель работы

Создать надежную методику горячих механических испытаний в интервале температур 1100 – 1400°C.

Изучить поведение серийных жаропрочных сплавов на никелевой основе при температурах 1100 – 1300°C, что составляет 0,80 – 0,95 $T_{пл}$ (температуры плавления).

Используя основные положения теории жаропрочности произвести поиск новой перспективной базовой системы «никель – элемент», позволяющей резко повысить уровень рабочих температур по

сравнению с традиционными жаропрочными сплавами на никель – хромовой основе.

На базе новой системы осуществить разработку серии промышленных жаропрочных сплавов с рабочей температурой 1100 – 1200°С.

Научная новизна

С использованием общих положений теории длительной прочности осуществлена разработка новой перспективной базовой композиции «никель – вольфрам», что дало возможность значительно до 1100 – 1400°С повысить рабочие температуры сплавов на никелевой основе.

Проведены исследования горячих механических свойств, фазовых и структурных превращений в системе «никель – вольфрам» при нагреве и охлаждении. С учетом полученных данных разработаны рекомендации по совершенствованию технологии производства ряда промышленных жаропрочных сплавов принципиально нового класса.

Для оценки термодинамических характеристик сплавов никеля с переходными металлами был использован метод псевдопотенциала, который показал хорошее качественное совпадение с результатами эксперимента.

Практическая ценность

Получены и включены в отраслевой стандарт справочные данные по горячим механическим свойствам 16 промышленных жаропрочных сплавов.

На базе системы «никель – вольфрам» создан ряд сплавов с рабочей температурой 1100 – 1400°С, конкурентоспособных по отношению к жаропрочным композициям на основе ниобия и молибдена. Пять сплавов защищены авторскими свидетельствами.

Реализация работы в промышленности

Разработана технология производства жаропрочного сплава Н70ВТЮ – ИД (ЭК-27 ИД) с использованием серийных сталеплавильных агрегатов и оборудования для горячей механической обработки. Выпущены и действуют технические условия (ТУ 14 – I – 3565 – 83).

Сплав хорошо зарекомендовал себя в процессе стендовых испытаний при температуре 1100 – 1200°С. Он характеризуется высокой коррозионной стойкостью в атмосфере технически чистого гелия, который используется в качестве теплоносителя в высокотемпературных газоохлаждаемых атомных реакторах (ВТГР).

Таблица 4

Химический состав новых никель – вольфрамовых сплавов

Сплав (номер авторского свидетельства)	Содержание основных легирующих элементов (% масс)									Температура солидус
	C	W	Mo	Cr	Nb	V	Ti	Al	Прочие элементы	
Состав 1 а. с. 704259 (деформируемый)	Н. б. 0,10	30- -36	0,3- -3,0	0,1- -2,0	0,1- -2,0	0,2- -1,5	-	-	-	-
Состав 2 а. с. 984224 (деформируемый)	0,03-- 0,08	27- -31	-	-	-	-	0,10- -0,40	0,10- -0,40	-	1475± ±10
Состав 3 а. с. 1104894 (деформируемый)	0,03-- 0,08	28- -31	-	-	0,1- -0,5	-	0,1- -0,5	-	Ca = 0,05- -0,05	-
Состав 4 а. с. 807658 (литой)	0,03-- 0,07	42- -47	-	-	0,2- -0,5	-	-	-	Ce = 0,001- -0,1	1493± ±8
Состав 5 а. с. 1072499 (литой)	0,08- -0,15	42- -46			0,08- -1,5	-	-	-	Y= 0,01- -0,10	-

VI Перспективы развития жаропрочных сплавов на базе системы «никель – вольфрам»

Рациональное легирование (в том числе и микролегирование) в сочетании с оптимизацией режима горячей механической обработки позволили повысить содержание вольфрама в опытных деформируемых сплавах до 34 – 36%. Такие сплавы содержат 3 – 8% избыточной фазы.

Их прочностные характеристики в интервале температур 1100 – 1400°С на 12 – 17% выше по сравнению со сплавом Н70ВТЮ (ЭК – 27).

Наибольшим уровнем длительной прочности обладают сплавы, содержащие 42 – 47% вольфрама (состав 4, а. с. 807658 – табл. 4). Эти сплавы не поддаются горячей пластической деформации (количество избыточной η – фазы 25 – 40%) и рекомендуются к применению в литом состоянии. Повышение прочности и пластичности литых никель – вольфрамовых сплавов наблюдается при одновременном увеличении содержания углерода и ниобия, образующих стойкие карбиды, а также дополнительного введения циркония (состав 5, а. с. 1072499 – табл. 4).

η – фаза в литых сплавах входит в состав эвтектики и содержит, согласно данным микрорентгеноспектрального анализа, ~ 98% вольф-

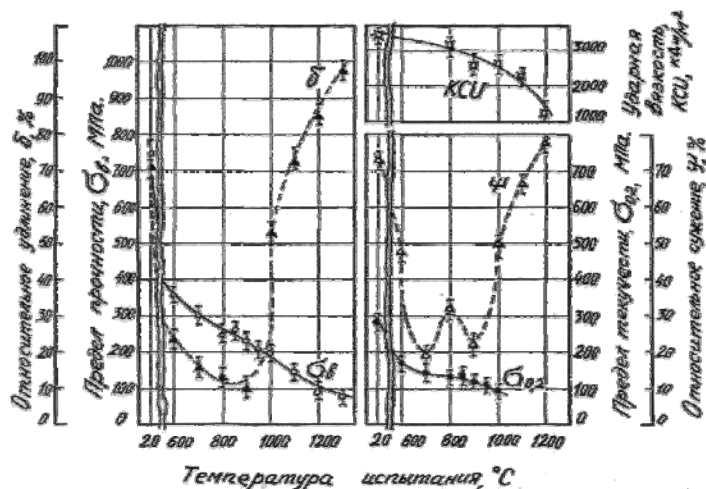


Рис. 7. Влияние температуры на механические свойства сплава Н70ВТЮ (ЭК-27)

По уровню жаропрочности при 1100°C, сплав сопоставим с высоколегированными сплавами ХН51ВМТЮКФР (ЭП – 220) и ЖСЗДК (рис. 1, рис. 2), а, начиная с 1200°C и выше, он не имеет конкурентов среди известных никелевых композиций, как отечественных, так и зарубежных. Это единственный деформируемый никелевый сплав, способный выдерживать относительно небольшие напряжения, временно, при 1400°C (рис. 6).

Сплав Н70ВТЮ (ЭК – 27) характеризуется высокой пластичностью в интервале температур 20 - 1250°C (рис. 7). Он хорошо поддается горячей механической обработке (ковке, прокатке, экструдированию, прошивке на трубную заготовку). При этом не боится перегревов. Посредством холодной раскатки и волочения из него получены лента толщиной до 0,3 мм и проволока диаметром до 0,5 мм. Сплав Н70ВТЮ устойчив против образования трещин в околошовной зоне при сварке электродами из сплавов ЭП – 367 и ЭП – 642.

Сплав Н70ВТЮ – ИД может быть использован в качестве матрицы при создании ВКМ, армированных тугоплавкими частицами или волокнами.

Апробация результатов работы

Материалы диссертации были доложены и обсуждены на семинаре «Повышение качества, надежности и долговечности изделий из конструкционных, жаропрочных и инструментальных сталей и сплавов» (г. Санкт – Петербург 1977г.); на восьмом научно – техническом совещании по тепловой микроскопии металлических материалов «Структура и прочность металлических материалов в широком диапазоне температур» (г. Москва 1978г.); на V Международном симпозиуме о композиционных металлических материалах (г. Братислава Чехия 1983г.); на VI Конференции по композиционным материалам (г. Ереван Армения 1987г.), на III-ей Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур» (г.Москва, 2006 г.).

Публикации

По результатам проведенных исследований опубликовано 13 работ; 8 статей и 5 авторских свидетельств на изобретение.

Объем работы

Диссертация изложена на 211 страницах и состоит из введения, 6 глав с 78 рисунками и 36 таблицами, выводов и библиографии литературных источников, включающей 198 наименований.

Основное содержание работы

I Материалы и методы исследований

Спектр материалов, исследуемых в работе очень широк (более 40 составов), что связано с необходимостью экспериментальной проверки основных теоретических положений, лежащих в основе разработок по созданию новых высокожаропрочных сплавов.

Все изучаемые композиции можно разделить на четыре группы:

1. Промышленные жаропрочные сплавы на основе железа и никеля, в том числе и новый сплав на никель – вольфрамовой основе Н70ВТЮ –ИД (табл. 1)
2. Опытные составы, выплавленные в лабораторной индукционной 50 кг электропечи и соответствующие лучшим зарубежным сплавам на базе систем Ni – Cr – W (Япония) и Ni – Cr – Mo (Англия)

3. Опытные составы типа ХН67МВТЮ, 12Х25Н16Г7АР, Н70МФ с различным содержанием бора и углерода, включая металл промышленных плавок указанных марок

4. Модельные композиции «никель – элемент» (Ni – Cr, Ni – V, Ni – Nb, Ni – Mo, Ni – W) с изменением содержания второго компонента в широких пределах.

Изучение механических свойств этих материалов в интервале 1100-1400°С позволило:

- установить влияние, как отдельных легирующих элементов, так и их сочетаний на жаропрочность и ползучесть наиболее перспективных никелевых сплавов при температурах более 0,8 Т_{пл}.

- оценить практическую значимость ряда теоретических разработок

Таблица 1

Химический состав исследуемых материалов

Марка сплава	Среднемарочное содержание легирующих элементов % (масс)							
	Ni	Cr	Al	Ti	B	Mo	W	Co
ХН78Т (ЭИ-435)	осн.	20						
ХН58В (ЭП-795)	осн.	40						
ХН70Ю (ЭИ-652)	осн.	28	3					
ХН77ТЮ (ЭИ-437А)	осн.	20	1	2,5				
ХН77ТЮР (ЭИ-437Б)	осн.	20	1	2,5	0,01			
Н70МФ (ЭП-814А)	осн.					26		
Н70ВТЮ (ЭК-27)	осн.						29	
ХН60ВТ (ЭИ-868)	осн.	25					15	
ХН65МВ (ЭП-567)	осн.	15				16	4	
ХН67МВТЮ (ЭП-202)	осн.	20	1	2,5	0,01	5	5	
ХН55ВМТКЮ (ЭИ-929)	осн.	10	4	1,5	0,01	5	5	15
ХН51ВМТЮКФР (ЭП-220)	осн.	10	4	2,5	0,01	5	5	15
ЖСЗДК	осн.	12	4	2,5	0,01	4	4	7
Х2ОН60В20 (опыт. Япония)	осн.	20					20	
Х25Н65М10 (опыт. Англия)		25				10		
ОХ27Ю5А (ЭИ-626)		27	5					осн.
12Х25Н16Г7АР (ЭИ-835)	16	25						осн.
ХН45Ю (ЭП-747)	45	16	3,5					осн.

- сравнить эффективность различных научных направлений в создании высокожаропрочных композиций

тур (20 - 900° С) в базовый состав (Ni + 30 – 36% W) вводили хром и молибден. Дополнительное легирование ниобием и ванадием сопровождалось образованием дисперсных карбидов, что способствовало сохранению относительно мелкого зерна 2 – 3 балла (состав 1ас. 704259 – табл. 4).

Однако дополнительное легирование никель – вольфрамого твердого раствора хромом (~ 1.5%) и молибденом (~ 2%) приводит к снижению температуры «солидус» (табл. 4). В тоже время металл открытый оказывается не достаточно раскислен. Поэтому осуществляли микролегирование титаном и алюминием, что способствовало сохранению относительно мелкого зерна и резко снижало количество крупных оксидных включений (состав 2, а. с. 984224 – табл.4).

Некоторое снижение содержания вольфрама (до 27 – 31%) и введение кальция (0,005 – 0,05%) позволило повысить технологическую пластичность и улучшить свариваемость (состав 3, а. с. 1104894 – табл. 4).

Наилучшим сочетанием технологических и механических свойств обладает сплав Н70ВТЮ (ЭК – 27), (а. с. 984224 – табл. 4), который прошел опытно – промышленное опробование. Химический состав согласно ТУ 14 – 1 – 3565 – 83 представлен в таблице 2. структура сплава в литом и деформированном состоянии представляет собой гомогенный γ – твердый раствор (ГЦК). Выплавка по схеме ВИ + ВДП позволяет, по сравнению с выплавкой в открытой печи в 1,5 раза снизить количество оксидных включений и резко в 2,5 – 3 раза уменьшить их максимальный размер. Последнее обстоятельство позволяет существенно повысить качество особотонкостенных труб из сплава Н70ВТЮ (ЭК – 27).

Введение в сплав ЭК – 27 небольших количеств иттрия, по – видимому, повышает пластичность окалины и способствует некоторому увеличению окалиностойкости.

Сплав Н70ВТЮ показал высокую коррозионную стойкость при температуре 850°С в среде технически чистого гелия, являющегося теплоносителем в высокотемпературных газоохлаждаемых реакторах (ВТГР).

Базовая композиция сплава (Ni + 28% W) имеет максимальные значения температуры плавления (рис. 5). Это и обуславливает высокую температуру солидус сплава Н70ВТЮ промышленной выплавки, составляющую $1474 \pm 10^{\circ}\text{C}$, что на 100 - 150°С выше аналогичной температуры жаропрочных никель – хромистых сплавов.

3. высокая прочность (в том числе сопротивление ползучести и жаропрочность) сплавов системы «никель – вольфрам» (28 – 32%) проявляется при температурах более 1000°C (рис. 16 и рис. 2).

Наибольшей жаропрочностью обладают двухфазные сплавы с содержанием вольфрама 45 – 50%. Они могут использоваться в литом состоянии способны выдерживать кратковременно (до 1 часа) небольшие напряжения ($\sigma = 10 - 50$ МПа) при температурах до 1400°C (рис. 6).



Рис. 6. Длительная прочность при 1400 °С промышленного сплава Н70ВТЮ; бинарного сплава Ni+45%W и волокнистого композиционного материала (ВКМ): сплав Н70ВТЮ, армированный вольфрамовым волокном ($V_{f-10\%}$)

В этих условиях они характеризуются достаточно высокой окалинстойкостью, что связано с образованием на поверхности образца плотной пленки окислов темного цвета, которая в течение короткого времени (до момента растрескивания и осыпания) является препятствием для проникновения кислорода.

V Новый промышленный жаропрочный сплав Н70ВТЮ – ИД (ЭК – 27 ИД)

Результаты исследования структуры и свойств бинарных композиций системы «никель – вольфрам» были использованы для разработки серии высокотехнологичных деформируемых жаропрочных сплавов (табл. 4).

Так, для повышения прочностных характеристик (σ_b и $\sigma_{0,2}$) никель – вольфрамового твердого раствора в области умеренных темпера-

Металл промышленных сплавов (за исключением литейного ЖСЗДК) отбирали в сортовых заготовках диаметром от 18 до 40 мм. Опытные составы обычно разливали в слитки от 20 до 45 кг, которые подвергали свободной ковке на молотах на сутунку сечением 20 x 150 мм или прутки квадратного профиля со стороной 36 мм. Часть прутков прокатывали на заготовки диаметром от 8 до 22 мм. Сутунку прокатывали на стане «Кварто – 1000» на лист толщиной 4 мм, после чего раскатывали на шестивалковом стане на ленту толщиной от 0,1 до 0,5 мм. опытные литейные составы, а также промышленный сплав ЖСЗДК разливали в трефовидные изложницы.

Новый высокожаропрочный сплав Н70ВТЮ – ИД (ТУ 14-1-3565-83) выплавляли по схеме ВИ + ВДП. Слитки ВДП диаметром 320 мм и весом 1,2 тонны ковали на молотах (7тн и 3 тн), а также экструдировали на прессе «6300» с последующей радиально-сдвиговой прокаткой (РСП) на стане 350/250. Металл 4-х промышленных плавок (табл. 2) поставлялся заказчикам в виде сутунки сечением 20 x 250 мм, сортовой заготовки диаметром от 22 до 110 мм, листа толщиной 0,8 мм, проволоки диаметром от 0,8 до 1,5 мм.

Для определения механических свойств при температурах от 20 до 1000°C использовали стандартные образцы диаметром 5 мм и испытательные машины ИМ – 12, Р – 5 (ГОСТ 1497 – 84, ГОСТ 9651 – 84).

Испытания на длительную прочность и ползучесть при температурах 900 - 1100 °С осуществляли на машинах ИП – 2, ИП – 4 и МП – 3 (ГОСТ 10145 – 81, ГОСТ 3248 – 81).

Испытания на растяжение, ползучесть и длительную прочность при температурах 1100 - 1400°C проводили на специально сконструированной и изготовленной установке, с учетом специфики поведения материалов при температурах более 0,8 $T_{пл}$ и соблюдением основных требований ГОСТ 1497 – 84, ГОСТ 9851 – 84, ГОСТ 10145 – 81, ГОСТ 3248 – 81.

Температуры плавления (T_{Liq} и T_{Sol}) исследуемых материалов определяли по изменению плотности сплавов в процессе нагрева образцов до жидкого состояния и последующей кристаллизации. Плотность расплавов определяли методом гамма излучения в режиме непрерывного охлаждения со скоростью 6 градусов в минуту на установке «Параболоид – 3». Точность измерения плотности составляла 0,2%. Погрешность измерения температуры, включающая погрешности градуировки термодпар, регистрации и расшифровки оценивалась 0,5 %.

Изучение микроструктуры проводили на микроскопах МИМ – 8 и «NEOFOT – 2» при увеличениях от x25 до x1000.

Для оценки количества неметаллических включений в никель – вольфрамовых сплавах различного способа выплавки использовали «Квантиметр – 720/30».

Фрактографический анализ осуществляли на установке «СAME-ВАХ» и растровом электронном микроскопе «Stereoscan –100», оснащенным энергодисперсионным микрорентгеноспектральным анализатором «Link –860».

Результаты эксперимента подвергали статистической обработке с использованием стандартных программ.

Таблица 2

Химический состав промышленных никель – вольфрамовых сплавов

Сплав, номер и способ выплавки	Содержание основных легирующих элементов % (масс)							
	C	Ni	Cr	W	Mo	V	Ti	Al
СОСТАВ ПО ТУ14-1-3565-83	0,03-0,08	осн.	н. б. 0,2	28,0-31,0	-	-	0,10-0,50	0,10-0,50
Н68ВКМФТЮ МИ-20728 ВИ	0,023	осн.	0,01	29,34	0,34	0,33	0,13	0,03
Н70ВТЮ МД-34936 ВИ + ВДП	0,010	осн.	0,18	28,94	-	-	0,12	0,16
Н70ВТЮ МД-57232 ВИ + ВДП	0,026	осн.	0,20	28,4	-	-	0,16	0,14
Н70ВТЮ МД-57241 ВИ + ВДП	0,031	осн.	0,24	28,7	-	-	0,17	0,16

II Оценка потенциальных возможностей различных групп промышленных жаропрочных сплавов при 1100 - 1400°С

Использование специально разработанной установки для высокотемпературных испытаний позволило провести оценку длительной прочности и ползучести при 1100 - 1400°С серии промышленных жаропрочных никель – хромовых сплавов (ХН78Т, ХН77ТЮ), дополнительно легированных бором (ХН77ТЮР), вольфрамом и молибденом (ХН60ВТ, ХН67МВТЮ).

Полученные экспериментальные данные (рис. 1 и рис. 2) показывают, что по мере введения тугоплавких легирующих элементов возрастает жаропрочность и увеличивается сопротивление ползучести при температурах $0,8 - 0,95 T_{пл}$. Положительный эффект пропорциона-

IV Структура и свойства сплавов системы «никель – вольфрам»

Изучение системы «никель – вольфрам» не выходило за рамки лабораторных исследований. Недостаток внимания к этим сплавам, по-видимому, связан с относительно низкой их коррозионной стойкостью в окислительных средах, а также с невысоким значением характеристик прочности (в сплавах ~ до 40% вольфрама при 20°С $\sigma_{0,2} < 450$ МПа). Кроме того, при содержании вольфрама более ~ 29%, сплавы, согласно диаграмме состояния (рис. 5б), становятся двухфазными. В результате технологическая пластичность их должна резко снижаться.

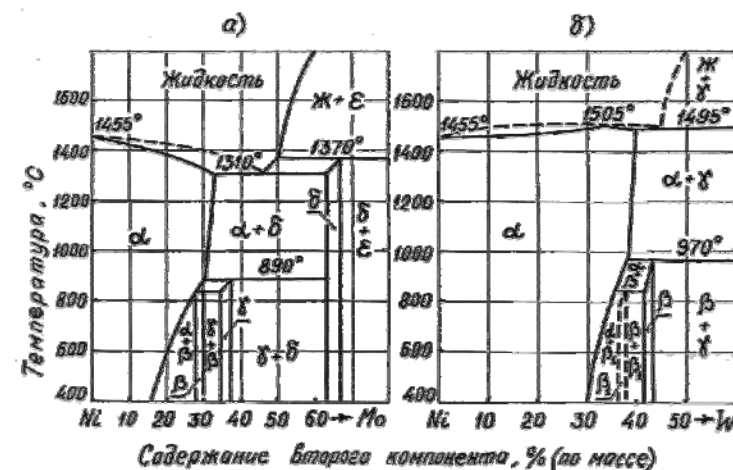


Рис. 5. Диаграмма состояния систем «никель-молибден» (а) и «никель-вольфрам» (б)

В настоящей работе было проведено детальное изучение структуры и горячих механических свойств бинарных сплавов системы «никель – вольфрам», содержащих от 0 до 50% вольфрама.

При этом было показано:

1. высокой жаропрочностью характеризуются сплавы с содержанием вольфрама более 25% (по массе);
2. в реальных условиях кристаллизации вторая фаза появляется только при 33 – 35% вольфрама и до начала ее появления сплавы характеризуются высокой технологической пластичностью (хорошо куются, прокатываются на сортовую заготовку, лист, раскатываются в холодном состоянии на ленту и т. п.);

За время выполнения программы на ПК, энергия сплавов вычислялась в интервале концентраций второго компонента от 0 до 1 с шагом 0,1. При расчете энергии зонной структуры (E_2) суммирование осуществлялось по 1240 узлам обратной решетки для ГЦК структур, 2456 – для ОЦК и 1330 – для ГПУ.

Полученные значения внутренней энергии, как функции состава сплава для различных типов кристаллических решеток, позволяют установить интервалы концентрации, в которых энергетически выгодна та или иная структура, вычислить величины энергий смешения и таким образом качественно (в сравнении) оценить прочность межатомной связи.

Расчеты представленные на рис. 4а в сравнении с результатами испытаний на ползучесть (рис. 4б) и жаропрочность (рис. 3б) обнаруживают хорошее качественное совпадение.

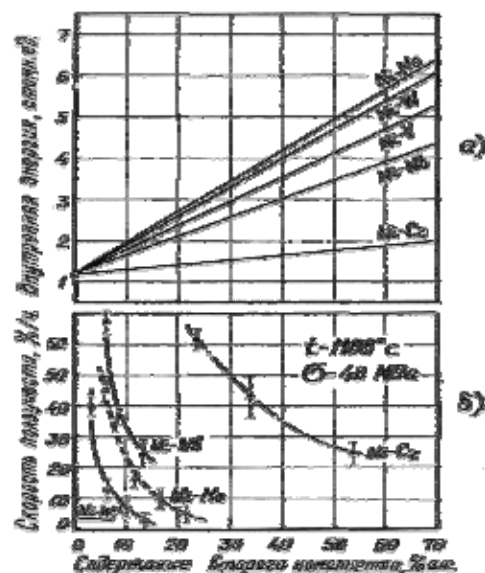


Рис. 4. Изменение внутренней энергии (а) скорости ползучести (б) бинарных сплавов «никель-элемент»

С учетом максимальных значений температуры солидус бинарных сплавов в системе «никель – вольфрам» (рис. 5) последняя была выбрана в качестве базовой для разработки новых высокожаропрочных сплавов.

лен количеству введенного тугоплавкого элемента (ХН67МВТЮ, ХН60ВТ, Н70МФ, Н70ВТЮ). В то же время легирование легкоплавким алюминием ($t_{пл} = 660^\circ\text{C}$) – сплав ХН45Ю, 0Х27Ю5А, несмотря на существенное увеличение окалиностойкости, не приводит к повышению прочностных свойств. Это связано с подавлением диффузионных процессов при введении тугоплавких элементов и полностью подтверждает действие гомологического закона диффузии в случае сплавов металлов (работы Прокошкина Д. А. и Васильевой Е. В).

Неожиданным оказалось отрицательное влияние бора на жаропрочность при 1100°C (рис. 1а – ХН77ТЮ и ХН77ТЮР). Этот эффект оказался устойчивым при испытании металла 3-х промышленных плавок каждого сплава. Кроме того, он был обнаружен на опытных плавках сплава ХН67МВТЮ, и стали 12Х25Н16Г7АР, выплавленных, как без бора, так и с его добавками в количестве от 0,01 до 0,1%. Такое влияние бора можно объяснить увеличением степени разнотерности, а также уменьшением количества карбидной фазы при его введении (работы Голикова И. И. и Масленкова С. Б.). Кроме того, как это следует из работ Бокштейна С. З., Гинзбурга С. С., Кишкина С. Т. бор ликвидируя обогащает междендритные пространства и границы зерен, понижая температуру плавления.

Следует отметить, что присутствие в структуре частиц второй фазы (сплавы ХН55ВМТКЮ, ХН51ВМТЮКФР и ЖСЗДК) существенно повышает длительную прочность и сопротивление ползучести при 1100°C (рис. 1).

В виду предельно высоких температур испытания ($> 0,8 T_{пл}$) увеличение размера зерна сопровождается ростом длительной прочности, при снижении скорости ползучести (табл. 3). По мере увеличения ресурса работы положительный эффект возрастает.

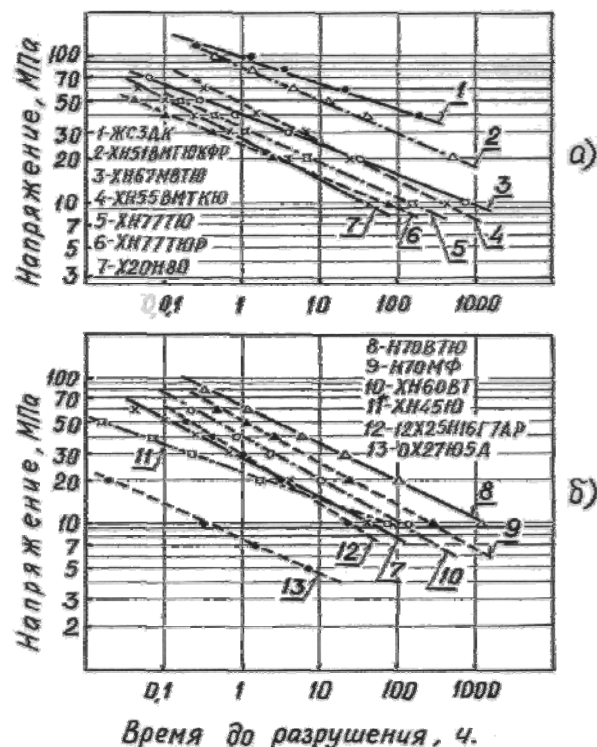


Рис. 1. Длительная прочность при 1100 °С сплавов на железной и никелевой основах

Примечание:

Охлаждение сплавов при термической обработке проводили на воздухе.

С целью уточнения полученных данных в работе была произведена качественная оценка прочности межатомной связи в исследуемых системах с использованием метода псевдопотенциала, который представляет собой попытку квантово – механического подхода к проблеме создания новых сплавов.

Метод псевдопотенциала позволяет рассчитать термодинамические характеристики металлов и сплавов, их атомные свойства. Его с успехом использовали для расчета фазовых равновесий в различных многокомпонентных системах. Наибольшая эффективность метода псевдопотенциала проявляется в случае щелочных и щелочноземельных металлов, где наблюдается четкое разделение электронов на валентные электроны проводимости и электроны ионного остова.

Для переходных металлов и их сплавов использование метода псевдопотенциала осложняется тем, что волновые функции d – электронов заполненных (или частично заполненных) оболочек оказываются «размытыми» в результате эти состояния не могут быть отнесены к состояниям «сердцевины». В тоже время степень «размытости» оказывается недостаточной для того, чтобы считать эти электроны свободными. Поэтому, в настоящей работе, для расчета термодинамических характеристик сплавов никеля был использован модельный псевдопотенциал Анималу, который в настоящий момент является наиболее надежным при расчете физических свойств переходных металлов.

Рассчитывали внутреннюю энергию неупорядоченного бинарного сплава «никель – элемент» без учета колебаний атомов в кристаллической решетке ($T = 0$ К), которая в расчете на один ион определяется соотношением:

$$E = E_0 + E_1 + E_2 + E_3 \quad (1)$$

где: E_0 – энергия свободных электронов (электронного газа) сплава в нулевом и первом порядке теории возмущений;

E_1 – обменно-корреляционная энергия однородного электронного газа;

E_2 – энергия зонной структуры, характеризующая косвенное взаимодействие электронов с ионами и друг с другом;

E_3 – электростатическая энергия Эвальда.

Программа расчетов, разработанная на кафедре физики ЭПИ МИСиС и состоящая из основной программы и пяти подпрограмм, предусматривала вычисление энергии чистых компонентов и их сплавов для трех наиболее распространенных структур: ГЦК, ОЦК и ГПУ.

ем температуры начала оплавления границ зерен. Степень же развития процесса оплавления определяется конкретным плавочным составом.

Из рисунка 2 также следует, что при температуре более $0,85 T_{пл}$ максимальным уровнем длительной прочности обладают бинарные системы на основе никеля, имеющие достаточно высокую температуру солидус и содержащие одновременно максимальное количество наиболее тугоплавкого компонента. Таким образом, в случае никелевых сплавов и высоких гомологических температур (более $0,8 T_{пл}$) рассмотренные выше второе и третье теоретические положения получают хорошее экспериментальное подтверждение. В результате, в качестве базовых композиций, с целью разработки новых высокожаропрочных сплавов был взят ряд систем «никель – тугоплавкий элемент». При этом в качестве второго компонента отбирали тугоплавкие металлы относительно дешевые и менее дефицитные: Zr, Cr, V, Nb, Mo, Ta, W. Кроме того, для сравнения была взята хорошо изученная композиция Ni – Cr.

Горячие механические испытания бинарных сплавов и всесторонний анализ различных факторов (включая предельную растворимость второго компонента в никеле) показали, что наиболее перспективными представляются системы: Ni – Mo и Ni – W (рис. 3).

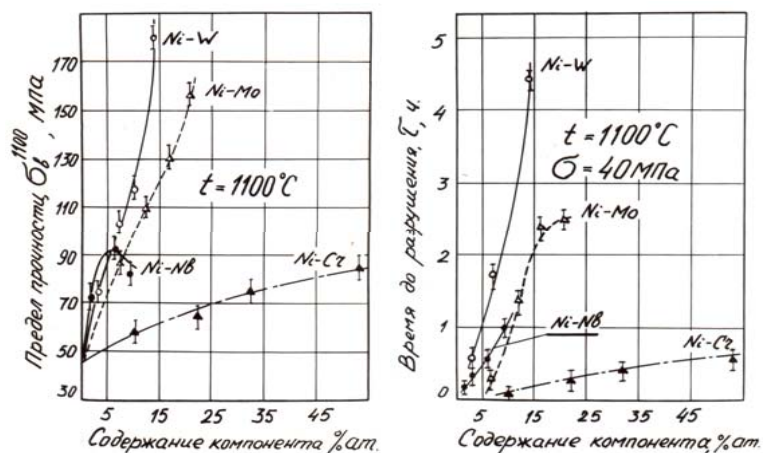


Рис. 3. Предел прочности (а) и длительная прочность (б) бинарных сплавов «никель-элемент» при 1100°C в зависимости от количества второго компонента

Большое значение имеет поведение границ зерен в процессе ползучести и в частности возможность их миграции.

Таблица 3

Влияние величины зерна на длительную прочность и скорость ползучести сплавов ХН67МВТЮ и ХН60ВТ при температуре 1000°C и напряжении $\sigma = 15\text{МПа}$

Сплав	Режим термической обработки	Средняя величина зерна, (мкм)	Результаты испытаний	
			Время разрушения, ч	Скорость установившейся ползучести, %/ч
ХН67МВТЮ	$1100^{\circ} - 0,5\text{ ч}$	25 ± 6	54 ± 11	$2,1 \pm 0,2$
	$1100^{\circ} - 5\text{ ч}$	39 ± 7	57 ± 6	$1,1 \pm 0,2$
	$1100^{\circ} - 50\text{ ч}$	53 ± 8	63 ± 7	$1,0 \pm 0,2$
	$1150^{\circ} - 5\text{ ч}$	61 ± 8	86 ± 8	$0,7 \pm 0,2$
	$1220^{\circ} - 5\text{ ч}$	117 ± 11	143 ± 12	$0,6 \pm 0,15$
		монокристалл	400 ± 16	$0,15 \pm 0,02$
ХН60ВТ	$1160^{\circ} - 1\text{ ч}$	81 ± 9	26 ± 5	$1,2 \pm 0,2$
	$1220^{\circ} - 5\text{ ч} + 1100^{\circ} - 5\text{ ч}$	214 ± 18	173 ± 12	$0,10 \pm 0,05$

Так и в сплаве ХН67МВТЮ при испытании на жаропрочность при 1100°C и напряжением $\sigma = 10\text{МПа}$ «уход» границы зерна от зарождающихся зернограницных пор блокирует их рост. И напротив, стабилизация границ зерен частицами γ' – фазы (сплав ХН55ВМТКЮ) способствует непрерывному развитию интеркристаллитных трещин. При этом, несмотря на большее сопротивление ползучести сплав ХН55ВМТКЮ, характеризуется меньшим уровнем длительной прочности при 1100°C по сравнению с ХН67МВТЮ в процессе длительных испытаний ($\tau > 10\text{ч}$, при $\sigma < 20\text{МПа}$ – рис. 1).

Высокая релаксационность сплава ХН67МВТЮ в условиях ползучести при 1100°C позволила рекомендовать его в качестве матрицы ВКМ с рабочей температурой до 1200°C . ВКМ с матрицей из ХН67МВТЮ, армированный вольфрамовым волокном ($V_f \sim 15\%$) показал при 1100°C и напряжении 50МПа время разрушения ~ 142 часа. Деталь, изготовленная из этого материала успешно прошла стендовые испытания при $1100 - 1150^{\circ}\text{C}$.

Жаропрочные промышленные сплавы на железной основе ХН45Ю, ОХ27Ю5А и 12Х25Н16Г7АР при удовлетворительной окислительности обнаружили крайне низкие прочностные свойства в интервале $1100 - 1400^{\circ}\text{C}$, особенно ОХ27Ю5А, имеющий ОЦК решетку (рис. 1, рис. 2).

III Обоснование и выбор направления экспериментального поиска

С целью определения главного направления экспериментальных разработок перспективных систем, являющихся базой новых высокожаропрочных сплавов, был проведен анализ основных положений теории длительной прочности. При этом рассматривались:

- концепция Бочвара А. А., получившая последовательное развитие в ряде работ отечественных и зарубежных ученых и требующая для повышения сопротивления ползучести, создания сложнолегированных сплавов с максимальной гетерогенизацией их структуры;
- рекомендации по легированию матрицы жаропрочных сплавов тугоплавкими компонентами с целью максимального подавления диффузионных процессов (гомологический закон диффузии для сплавов работы Прокошкина Д. А. и Васильевой Е. В.);
- получение максимальной температуры плавления базовой системы жаропрочного сплава, что обеспечивает наибольшую прочность межатомной связи (работы Григоровича В. К., Осипова К. А. и др.);
- оценка прочности межатомной связи на основе расчета внутренней энергии системы с использованием метода псевдопотенциала, представляющего собой перспективное направление физики твердого тела (работы Портнова К. И., Фукса Д. Л., Кацнельсона А. А.; Работы Харрисона У., Хейне В., Анималу А. И др.)

Концепция Бочвара А. А. оправдала себя вплоть до последнего времени и была наиболее эффективно реализована при создании литых жаропрочных никелевых сплавов первого поколения, с рабочей температурой до 1050° С. Однако, при попытке дальнейшего ее увеличения, стала проявляться негативная сторона многокомпонентного легирования, выражающаяся, прежде всего в снижении температуры солидуса и оплавлений границ зерен при еще более низкой температуре, достигающей у сплава ХН51ВМТЮКФР 1200 - 1220°С (при температуре солидус - 1300°С).

В результате по мере увеличения температуры испытания более 0,8 $T_{пл}$. (рис. 1 и рис. 2) сложнолегированные сплавы быстро теряют свои преимущества. Так, при 1300°С (рис. 2) более высоким уровнем жаропрочности обладает базовый состав Х2ОН80, а сложнолегированный сплав ХН67МВТЮ наряду с меньшим уровнем жаропрочности (рис.2) характеризуется, к тому же, значительным разбросом экспериментальных данных у различных плавов. Это объясняется превышени-

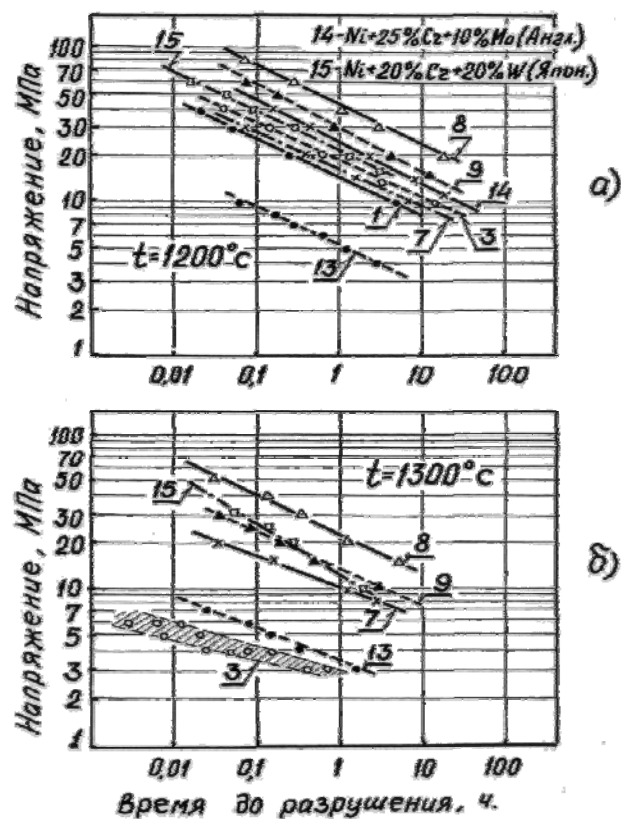


Рис. 2. Длительная прочность при 1200 °С и 1300 °С сплавов на железной и никелевой основах

Оценка горячих механических свойств различных групп жаропрочных сталей и сплавов при 1100 - 1400°С позволила:

- получить справочные данные и разработать рекомендации по использованию этих материалов в указанном интервале температур.
- дала исходные сведения экспериментального характера, которые были использованы при разработке новых высокожаропрочных композиций.