

С.В. Овсепян¹, Е.А. Лукина¹, Е.В. Филонова¹, И.С. Мазалов¹

ФОРМИРОВАНИЕ УПРОЧНЯЮЩЕЙ ФАЗЫ В ПРОЦЕССЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО АЗОТИРОВАНИЯ СВАРИВАЕМОГО ЖАРОПРОЧНОГО ДЕФОРМИРУЕМОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Ni–Co–Cr*

Изучены закономерности формирования упрочняющей фазы (нитридов) в процессе химико-термической обработки (высокотемпературного азотирования) в свариваемом жаропрочном деформируемом сплаве ВЖ171 системы Ni–Co–Cr.

Описана микроструктура сплава. Показано, как в зависимости от продолжительности азотирования и расстояния от поверхности образца меняются морфология и химический состав нитридов. Рассмотрены возможные механизмы образования фрагментированных нитридных частиц.

Ключевые слова: азотирование, нитриды, структура, жаропрочный никелевый сплав, электронная микроскопия, фаза, химический состав.

S.V. Ovsepyan¹, E.A. Lukina¹, E.V. Filonova¹, I.S. Mazalov¹

FORMATION OF THE STRENGTHENING PHASE DURING THE HIGH-TEMPERATURE NITRIDING OF Ni–Co–Cr WELDABLE WROUGHT SUPERALLOY

The regularities of the strengthening phase formation were studied during the chemico-thermal treatment (high-temperature nitriding) in VG171 (Ni–Co–Cr) weldable wrought superalloy.

The alloy microstructure description is presented. It was stated, that the nitride morphology and chemical composition were changed depending on the nitriding process duration and the distance from the specimen surface. The possible mechanisms of forming fragmentary nitride particles were also considered in the paper.

Keywords: nitriding, nitrides, structure, Ni-base superalloy, electron microscopy, phase, chemical composition.

¹ Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Для высокотемпературных статорных узлов горячего тракта газотурбинных двигателей (ГТД) – жаровой трубы, экранов, створок – применяются деформируемые свариваемые жаропрочные никелевые сплавы. В серийных двигателях различного назначения для этих целей используются материалы, созданные в ВИАМ. Они технологичны, ремонтпригодны и доказали свою надежность за более чем 30 лет эксплуатации.

Однако традиционные сплавы, как с твердорастворным упрочнением, так и содержащие небольшое количество γ' -фазы, работоспособны при температурах не выше 1100°C. Для перспективных ГТД в узлах и деталях сопла и камеры сгорания требуется повышение рабочей температуры [1]. В связи с этим для тонкостенных, наиболее теплонагруженных деталей разработан новый класс материалов на основе системы Ni–Co–Cr,

* В работе принимал участие М.В. Ахмедзянов.

упрочняемых в процессе высокотемпературного азотирования. Среди них – наиболее жаропрочный сплав ВЖ171 [2, 3]. Это высокотехнологичный гомогенный материал, из которого на серийном оборудовании выплавляют слитки, куют сутунки, катают листы, штампуют заготовки сложной геометрической формы с большой вытяжкой [4]. Далее, в процессе химико-термической обработки (высокотемпературного азотирования) детали или узла происходит упрочнение сплава вследствие образования мелкодисперсных нитридов по всему объему материала, что и обеспечивает уникальный комплекс свойств. Жаропрочность повышается во всем диапазоне рабочих температур – с 50 до 300% по сравнению со всеми известными материалами аналогичного назначения. Максимальная температура применения достигает 1250°C.

Для эффективного управления свойствами сплавов с новым типом упрочнения необходимо изучить закономерности образования и роста нитридов в процессе химико-термической обработки.

Работы по азотированию проводятся как в России, так и за рубежом в основном в направлении формирования поверхностного нитридного слоя в сталях и сплавах на основе железа [5]. Ряд исследований жаропрочных никелевых азотируемых сплавов проводился для марок с меньшей степенью легирования и охватывал неполный спектр характеристик структуры [6, 7]. Изучали работоспособность жаропрочных никелевых сплавов в атмосфере азота [8].

Цель данной работы – выявление закономерностей формирования упрочняющей фазы в процессе высокотемпературного азотирования в свариваемом жаропрочном деформируемом сплаве ВЖ171 системы Ni–Co–Cr. *Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ – грант №11-08-12095.*

Материалы и методики исследований

Объект исследования – сплав ВЖ171 (лист толщиной 1,4 мм) на основе системы 33%Ni–29%Co–29%Cr с добавками вольфрама, молибдена и титана. Образцы сплава подвергались химико-термической обработке – азотированию при повышенной температуре. Фазовый состав и структуру изучали методами растровой и просвечивающей микроскопии с использованием микроскопов JSM6480 и JEOL JEM 200CX соответственно. Также применяли микрорентгеноспектральный анализ (МРСА), в том числе с локальностью 20 нм, и рентгеноструктурный анализ.

Результаты исследований

В начале исследования были изучены образцы сплава в исходном состоянии – до азотирования (рис. 1). Структура металла рекристаллизованная, средний размер зерен составляет 6,8 мкм. По границам и в теле зерен наблюдается значительное количество крупных первичных и мелких вторичных карбидов типа M_6C размером 0,5–6 мкм со сложной кубической структурой на основе вольфрама и хрома, легированных никелем, кобальтом и молибденом. В поверхностном слое образца толщиной ~15 мкм карбиды отсутствуют.

После азотирования – в результате диффузии азота от поверхности вглубь образца и взаимодействия его с компонентами сплава – формируются частицы нитридов размером – до 4 мкм. При исследовании образцов на просвечивающем электронном микроскопе при увеличении $\times 20000$ – $\times 50000$ видны нитриды размером – от 20 нм. Если при азотировании в течение 5–16 ч – это редкие отдельные частицы, то после 28 ч их количество возрастает.

Форма частиц нитридов разнообразна:

- прямоугольная и ромбовидная;
- в виде дендритов – крестообразная;
- округлая;
- пластинчатая, в теле зерна или по границам;
- скопления неопределенной формы.

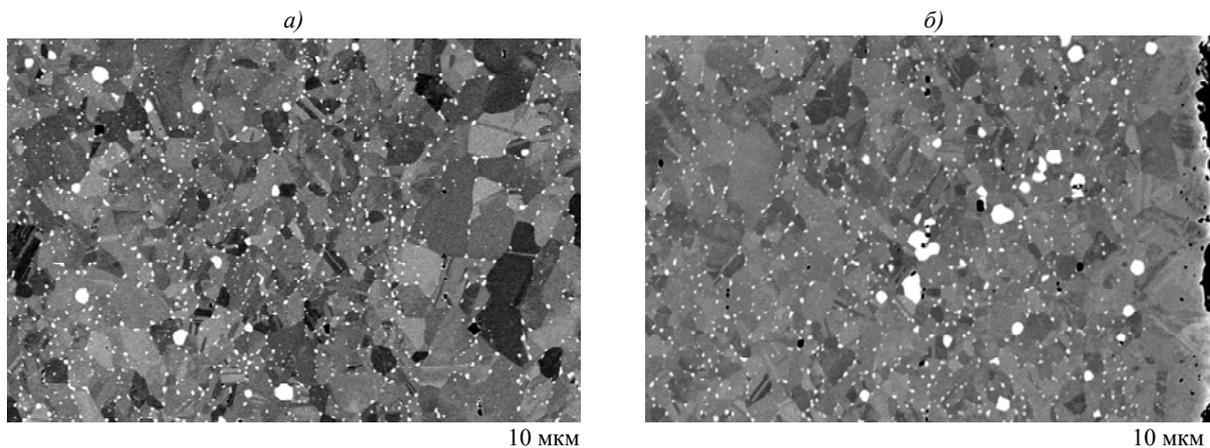


Рис. 1. Микроструктура образца из сплава ВЖ171 до азотирования:
a – центр образца; *б* – поверхностный слой

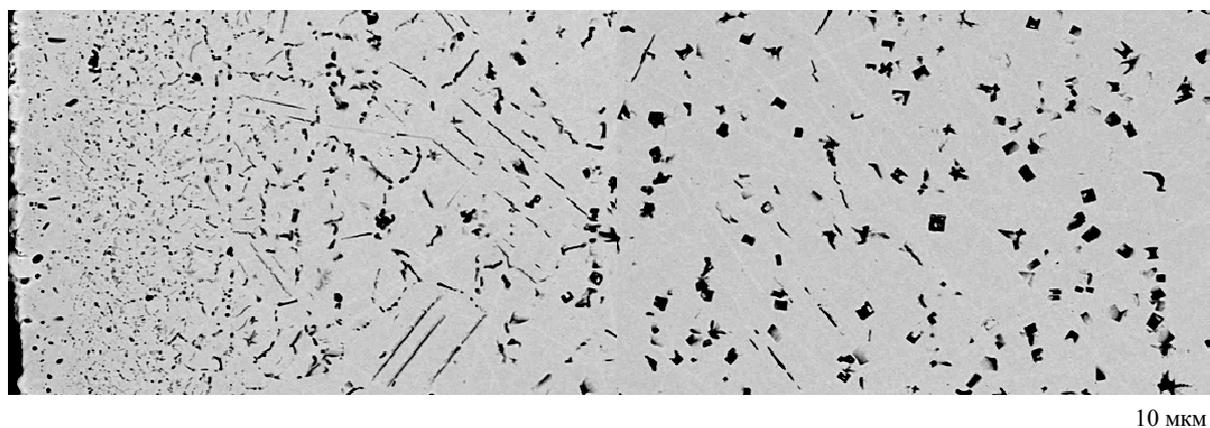


Рис. 2. Микроструктура образца из сплава ВЖ171 после азотирования (край листа – слева)

По толщине листа условно можно выделить три зоны, отличающиеся по типу, морфологии, размеру и составу фаз (рис. 2):

- зона у поверхности шириной ~ 40 мкм, в которой наблюдаются зерна матрицы размером 5–15 мкм, частицы нитридов округлой формы по границам и в теле зерен;
- центральная зона – на расстоянии ~ 150 мкм от поверхности – с более крупными частицами разной формы;
- переходная область, которая находится между двумя этими зонами.

В процессе химико-термической обработки соотношение количества частиц разного вида изменяется. Поверхностная и переходная зоны по толщине образца расширяются за счет центральной. Уменьшается количество квадратных и пластинчатых нитридов и увеличивается число частиц неопределенной, фрагментированной формы. Прослеживается тенденция отделивания от частицы наноразмерных фрагментов, представляющих собой отдельные «гроздьи». На рис. 3 видно увеличение степени фрагментации нитридов после химико-термической обработки в течение 72 ч. Видно также, что вблизи границ нитридов наблюдается повышенная плотность дислокаций.

Проведены дифракционные исследования кристаллографических особенностей нитридов. Получены дифракционные картины основных кристаллографических ориентаций, характерных для ГЦК кристалла, выявлены равномерные сетки фазовых рефлексов, периодичность расположения которых повторяет симметрию матрицы. Таким образом, нитриды имеют кубическую симметрию с межплоскостным расстоянием, до 4-х

раз превышающим соответствующее матричное, и ориентационными соотношениями: $(100)_\phi \parallel (100)_\alpha$ и $[010]_\phi \parallel [010]_\alpha$.

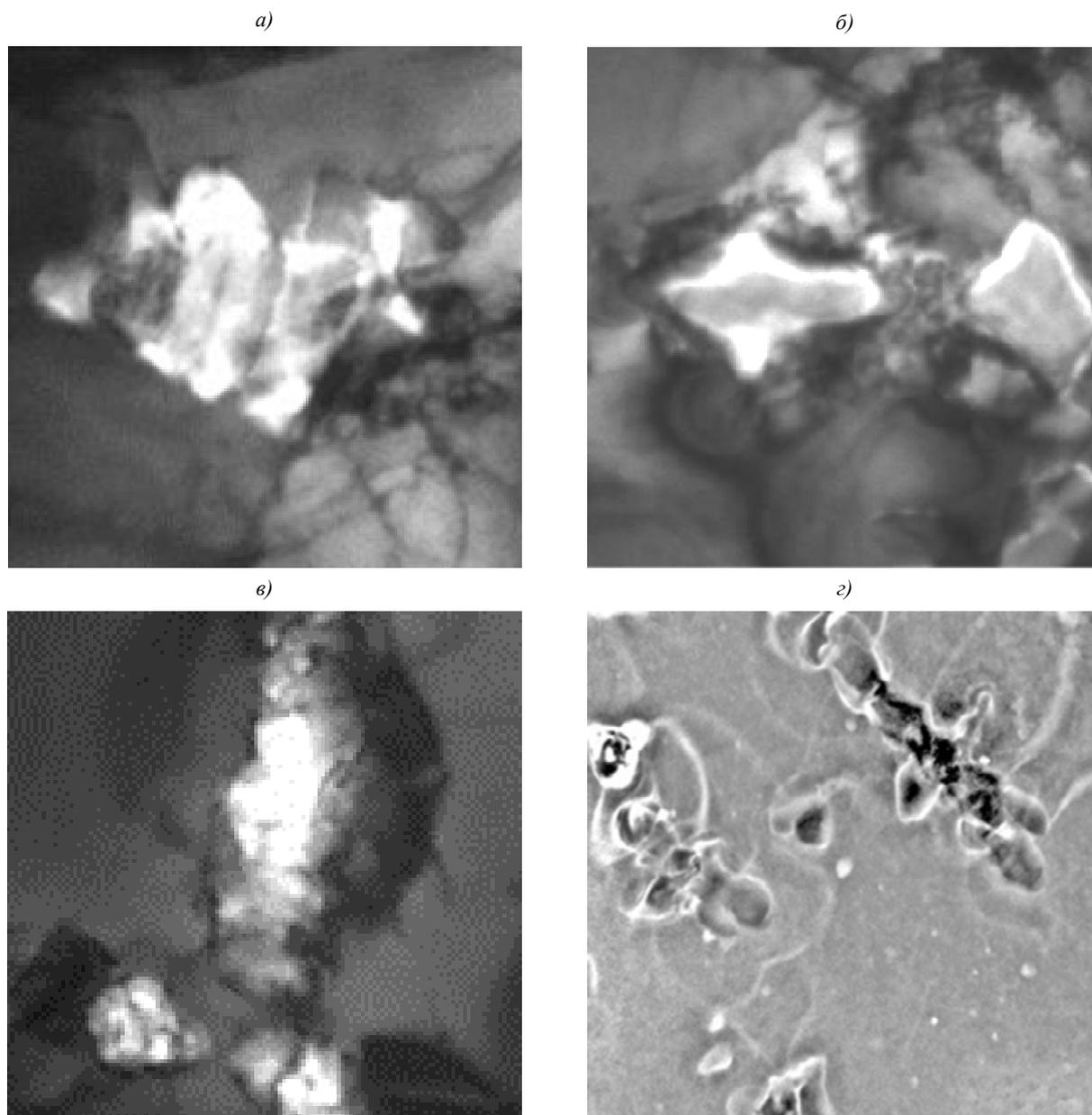


Рис. 3. Морфология частиц нитридов в зависимости от продолжительности азотирования в течение 5 (а), 16 (б) и 72 ч (в, г)

Химический состав и тип частиц нитридов зависят от продолжительности азотирования и расстояния от поверхности образца.

Сравнительный анализ спектров, полученных от нитридов разного вида, показал, что для частиц прямоугольной и ромбовидной формы титан является преобладающим компонентом, окружающая частицу матрица титана не содержит. В вытянутых частицах, располагающихся по границам зерен, содержание хрома несколько выше (рис. 4). В остальном, нитриды разной морфологии имеют близкий химический состав.

В зоне у поверхности образца преобладают частицы на основе Cr_2N , обнаружены соединения TiN и следы $(\text{W}, \text{Mo})_2\text{N}$; в центральной части образца – нитрид типа TiN ; в переходной области – основной тип TiN и встречаются следы Cr_2N^* .

* Исследования типа фаз проведены Г.И. Морозовой.

В состав нитридов входят элементы, образующие сплав. По данным МРСА, химический состав частиц при разных выдержках в центральной зоне образца следующий: (14,9–57,7)% Ti, (8,1–28)% Cr, (4,2–16,5)% Co, (4,5–21,9)% Ni, (0–1)% Mo, (1–6,3)% W. Содержание компонентов значительно варьируется, что связано не только с типом, но и с продолжительностью образования фазы – с местом и временем роста.

На рис. 5 представлен результат измерения (методом локального МРСА) элементного состава по сечению монолитной частицы размером 0,5 мкм, образовавшейся в процессе азотирования в течение 16 ч. Видно, что содержание титана увеличивается до максимума в центре частицы и падает до нуля в твердом растворе матрицы. Количество хрома и никеля минимально в теле частицы, но – в отличие от титана – почти не меняется по ее сечению.

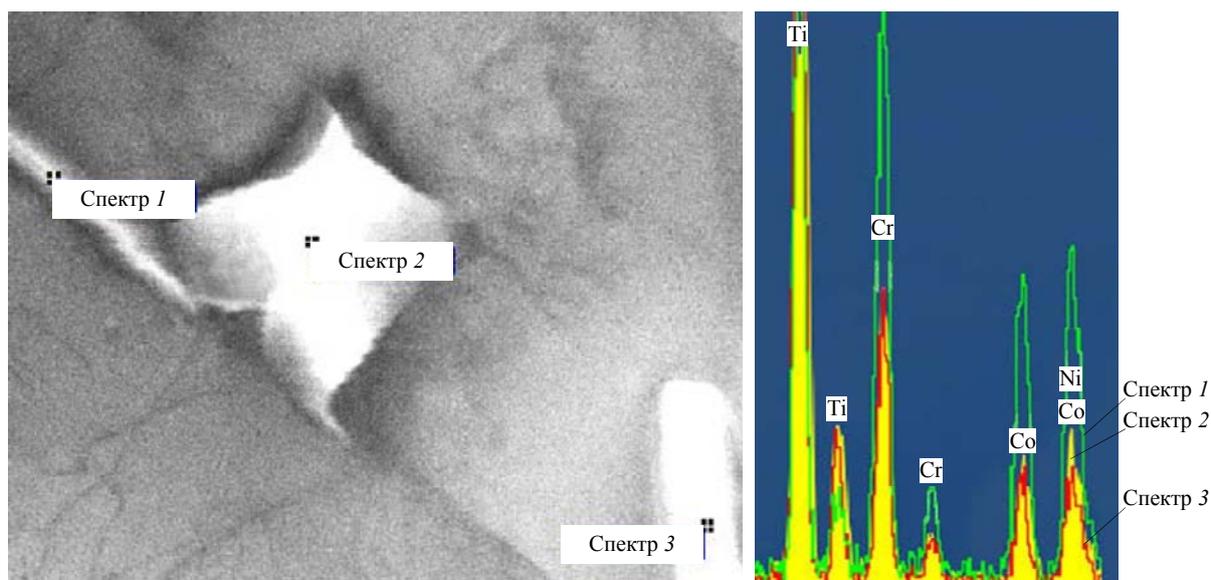


Рис. 4. Сравнение содержания компонентов в частицах нитридов после 5 ч азотирования

В процессе азотирования химический состав нитридов изменяется. С увеличением продолжительности азотирования среднее содержание титана снижается, а хрома – повышается как в центре, так и в поверхностном слое образца (рис. 6). Количество других элементов практически не меняется.

Полученные результаты позволяют проследить эволюцию нитридных фаз сплава ВЖ171 в процессе высокотемпературного азотирования.

Вначале происходит образование монолитных, правильной геометрической формы частиц нитридов на основе титана. При небольшой продолжительности азотирования наблюдаются в основном не фрагментированные, отдельные частицы разных размеров. Затем – по мере связывания в нитриды титана, содержащегося в сплаве, – все более активное участие в формировании структуры принимает хром. Его концентрация увеличивается в нитридах всех типов, во всех зонах образца. Например, на рис. 7 представлено изменение содержания компонентов в нескольких расположенных рядом частицах. Видно, что более мелкие нитриды содержат меньше титана и больше хрома. Можно предположить, что крупная частица образовалась раньше.

Наконец, когда титан полностью связан в нитриды, происходит образование нитридов хрома. Эти изменения происходят в процессе азотирования по всему образцу и усиливаются в направлении большей концентрации атомов азота – от середины к поверхности, что согласуется с моделью диффузионных фронтов, представленной в работах Л.Г. Петровой [6, 9].

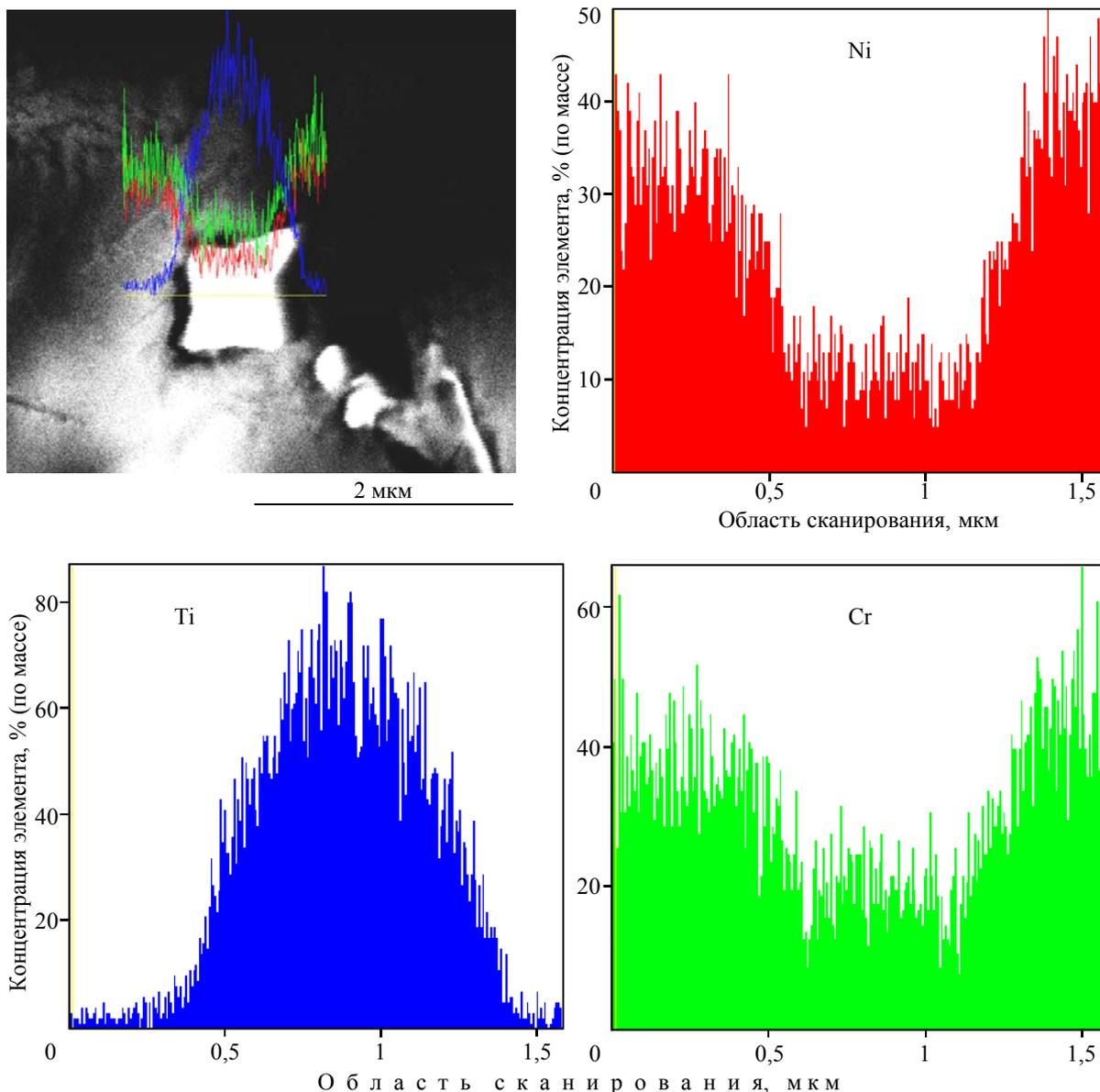


Рис. 5. Изменение химического состава частицы нитрида после азотирования в течение 16 ч

До конца неясным остается механизм фрагментации нитридов в процессе азотирования. Исходя из анализа полученных данных по изменению структуры и химического состава фаз, возможен распад монолитных частиц с обогащением периферийных участков хромом. Также возможно гетерогенное образование новых частиц на основе хрома вокруг существующих, на их поверхности раздела, в местах с повышенной плотностью дислокаций. Вероятна также и реализация двух вариантов одновременно.

Таким образом, изучено формирование упрочняющей фазы в ходе химико-термической обработки (высокотемпературного азотирования) в свариваемом жаропрочном деформируемом сплаве ВЖ171 системы Ni–Co–Cr.

Показано, что при азотировании образуются частицы нитридов размером до 4 мкм по всему объему образца. По толщине листа условно можно выделить три зоны, отличающиеся по типу, морфологии и размеру фаз. В процессе химико-термической обработки поверхностная и переходная области расширяются за счет центральной, уменьшается количество монолитных частиц нитридов кубической и пластинчатой формы и увеличивается число фрагментированных частиц. Установлено, что в состав нитридов

входят элементы, образующие сплав; химический состав и тип частиц зависят от продолжительности азотирования и расстояния от поверхности образца.

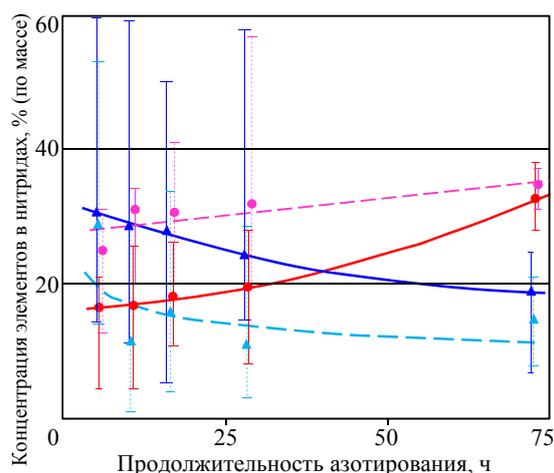


Рис. 6. Влияние выдержки при азотировании на содержание титана (—, - - -) и хрома (—, - - -) в нитридах (—, - - - центр и край образца соответственно)

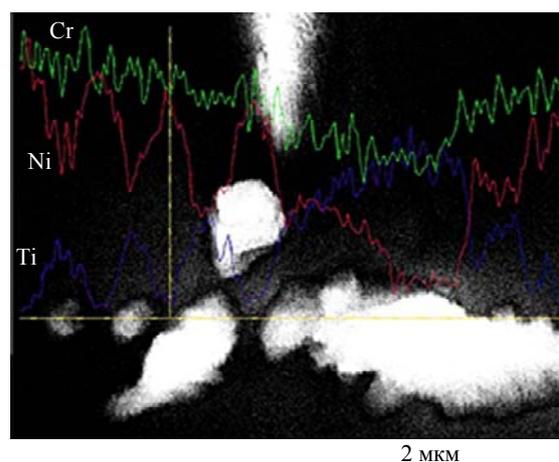


Рис. 7. Частицы нитридов после азотирования в течение 16 ч

Выявленные закономерности позволяют проследить эволюцию нитридных фаз сплава ВЖ171 в процессе высокотемпературного азотирования в течение обработки и по направлению потока атомов азота – от поверхностных слоев к середине образца: образование и рост монолитных частиц нитридов правильной геометрической формы на основе титана; увеличение количества хрома в частицах всех типов и во всех зонах образца; образование нитридов хрома.

На основе полученных данных возможна фрагментация монолитных нитридов и гетерогенное образование новых частиц вокруг существующих, обусловленное повышенной плотностью дислокаций вблизи границы фаз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.
2. Ломберг Б.С., Овсепян С.В., Бакрадзе М.М., Мазалов И.С. Высокотемпературные жаропрочные никелевые сплавы для деталей газотурбинных двигателей //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. 52–57.
3. Ломберг Б.С., Овсепян С.В., Бакрадзе М.М., Мазалов И.С. Высокожаропрочные деформируемые никелевые сплавы для перспективных газотурбинных двигателей и газотурбинных установок //Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2011. №SP2. С. 98–103.
4. Быков Ю.Г., Овсепян С.В., Мазалов И.С., Ромашов А.С. Применение нового жаропрочного сплава ВЖ171 в конструкции перспективного двигателя //Вестник двигателестроения. 2012. №2 (27). С. 246–250.
5. Петрова Л.Г. Современные тенденции развития теории и практики процессов азотирования сталей //Металлургия машиностроения. 2011. №4. С. 40.
6. Петрова Л.Г., Чудина О.В. Применение методологии управления структурообразованием для разработки упрочняющих технологий //МиТОМ. 2010. №5. С. 31–41.
7. Kodentsov A.A., Gulpen J.H., Cserhati C., Kivilahti J.K., Van Loo F.J.J. High-temperature nitridation of Ni–Cr alloys» //Met. And Mater. Trans. A. 1996. V. 27. №1. P. 59–69.
8. Barnes J.J., Lai G.Y. Factors affecting the nitridation behavior of Fe-base, Ni-base and Co-base alloys in pure nitrogen //Journal de physique IV Colloque C9. 1993. V. 3. №12. P. 176.
9. Petrova L.G. Physicochemical characteristics of the internal nitriding of multicomponent alloys //Metal Science and Heat Treatment. 1995. V. 37. №1–2. P. 41–47.

REFERENS LIST

1. Kablov E.N. Strategicheskie napravlenija razvitija materialov i tehnologij ih pererabotki na period do 2030 [The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period to 2030] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 7–17.
2. Lomberg B.S., Ovsepjan S.V., Bakradze M.M., Mazalov I.S. Vysokotemperaturnye zharo-prochnye nikelvyje splavy dlja detalej gazoturbinyh dvigatelej [High-temperature heat resisting nickel alloys for details of gas-turbine engines] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. 52–57.
3. Lomberg B.S., Ovsepjan S.V., Bakradze M.M., Mazalov I.S. Vysokozharoprochnye deformiruemye nikelvyje splavy dlja perspektivnyh gazoturbinyh dvigatelej i gazoturbinyh ustanovok [High-heat resisting deformable nickel alloys for perspective gas-turbine engines and gas-turbine installations] //Vestnik MG TU im. N.Je. Baumana. 2011. №SP2. S. 98–103.
4. Bykov Ju.G., Ovsepjan S.V., Mazalov I.S., Romashov A.S. Primenenie novogo zharoprochnogo splava VZh171 v konstrukcii perspektivnogo dvigatelja [Application of a new heat resisting alloy of VZh171 in a design of the perspective engine] //Vestnik dvigatelestroenija. 2012. №2 (27). S. 246–250.
5. Petrova L.G. Sovremennye tendencii razvitija teorii i praktiki processov azotirovanija stalej [Current trends of development of the theory and practice of processes of nitriding steels] //Metallurgija mashinostroenija. 2011. №4. S. 40.
6. Petrova L.G., Chudina O.V. Primenenie metodologii upravljenija strukturoobrazovanijem dlja razrabotki uprochnjajushhijh tehnologij [Application of methodology of management by structuring for development of strengthening technologies] //MiTOM. 2010. №5. S. 31–41.
7. Kodentsov A.A., Gulpen J.H., Cserhati C., Kivilahti J.K., Van Loo F.J.J. High-temperature nitridation of Ni–Cr alloys» //Met. And Mater. Trans. A. 1996. V. 27. №1. P. 59–69.
8. Barnes J.J., Lai G.Y. Factors affecting the nitridation behavior of Fe-base, Ni-base and Co-base alloys in pure nitrogen //Journal de physique IV Colloque C9. 1993. V. 3. №12. P. 176.
9. Petrova L.G. Physicochemical characteristics of the internal nitriding of multicomponent alloys //Metal Science and Heat Treatment. 1995. V. 37. №1–2. P. 41–47.