

Д.Е. Каблов¹, В.В. Сидоров¹, П.Г. Мин¹

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ АЗОТА НА СТРУКТУРУ МОНОКРИСТАЛЛОВ ЖАРОПРОЧНОГО НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА ЖС30-ВИ И РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ СПОСОБОВ ЕГО РАФИНИРОВАНИЯ

Установлена зависимость между содержанием азота в сплаве ЖС30-ВИ и браком монокристаллических лопаток вследствие образования в них равноосных «паразитных» зерен. Предложен эффективный способ рафинирования расплава от примеси азота в условиях вакуумной индукционной плавки путем его термовременной обработки, что позволяет обеспечить содержание азота в металле на уровне <0,001% (по массе).

Ключевые слова: азот, монокристалл, жаропрочный сплав, рафинирование, макро-структура, карбонитриды.

D.E. Kablov¹, V.V. Sidorov¹, P.G. Min¹

EFFECT OF NITROGEN IMPURITIES ON GS30-VI Ni-BASE SUPERALLOY SINGLE-CRYSTAL STRUCTURE AND THE DEVELOPMENT OF ITS EFFICIENT REFINEMENT METHODS

The relationship was determined between the nitrogen content in GS30-VI alloy and the single-crystal blade rejects due to the formation of equiaxial "parasitic" grains. The efficient method for refining the melt against the nitrogen impurities under the conditions of vacuum induction melting envisaged the heat treatment with the predetermined time, which allowed to ensure the nitrogen content in metal at the level of <0,001% (by weight).

Keywords: nitrogen, single crystal, superalloy, refining, macrostructure, carbonitrides.

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

Теоретический анализ и экспериментальные исследования в ВИАМ и анализ многолетнего опыта серийного производства монокристаллических лопаток на моторостроительных заводах показали, что высокое качество деталей из литейных жаропрочных сплавов обеспечивается не только созданием определенного температурного градиента перед фронтом кристаллизации, но и высокой чистотой металла по газам (азоту, кислороду) и вредным неметаллическим примесям (сере, фосфору, кремнию) [1–3]. Эти примеси попадают в металл как при исходной выплавке, так и в процессе отливки деталей. Источником примесей могут быть окружающая атмосфера, исходные шихтовые материалы, а также материал плавильных тиглей, литейных форм и т. д.

Как показывает отечественный и зарубежный опыт, важнейшим условием реализации высоких технических и технологических свойств жаропрочных никелевых сплавов для монокристаллического литья является технология их производства, которая должна обеспечить ультранизкое содержание вредных примесных элементов в сплавах.

В отличие от жаропрочных сплавов, отливаемых методом равноосной кристаллизации, при которой имеет место объемная кристаллизация и соответственно большая протяженность границ зерен, при получении монокристаллических отливок, в которых границы зерен отсутствуют, кристаллизация расплава происходит однонаправленно – в

направлении теплового потока; при этом примеси концентрируются перед плоским фронтом кристаллизации и нарушают его устойчивость, что приводит к появлению дефектов в монокристалле.

Таким образом, жаропрочные сплавы с монокристаллической структурой более чувствительны к примесям, чем сплавы с равноосной структурой, что связано с особенностями их структурообразования. При одном и том же содержании примесей в сплаве, при образовании равноосных зерен с большой протяженностью их границ концентрация примесей на границах будет ниже, чем при образовании монокристалла, в котором границей зерна является сам монокристалл и поэтому там концентрация примесей будет выше.

Одной из вредных примесей в жаропрочных сплавах является азот, который при кристаллизации никелевого расплава образует нитриды и карбонитриды, являющиеся источником образования различных дефектов структуры при получении монокристаллов, в том числе равноосных «паразитных» зерен.

Установлена прямая взаимосвязь между содержанием азота в сплаве ЖС30-ВИ и формой выделяющихся при кристаллизации сплава нитридов и карбонитридов: при повышенном содержании азота (>0,001%) образуются включения округлой или полиэдрической формы, а при низком содержании азота (0,0006–0,0008%) образуются игольчатые, вытянутые карбиды в виде «китайских иероглифов». В первом случае отмечался повышенный брак монокристаллических лопаток, отливаемых из такого металла, по макроструктуре (образование равноосных зерен в монокристалле). При повышенной загрязненности металла азотом образующиеся включения становятся центрами произвольной кристаллизации и нарушают естественный рост монокристаллов.

Целью работы являлось исследование влияния азота на структуру монокристаллов жаропрочных никелевых сплавов и разработка эффективных способов рафинирования расплава от примеси азота в условиях вакуумной индукционной плавки.

Реакция деазотации относится к гетерогенным и происходит на границе раздела «металл–газ» [4]. Таким образом, уравнение скорости удаления азота из расплава будет иметь вид:

$$\frac{dc}{dt} = B \frac{S_{\text{рас}}(1-\theta)}{V_{\text{рас}}} \left(\frac{D}{\nu} \right) 0,75(C - C_p),$$

где $S_{\text{рас}}$ – площадь поверхности расплава; $V_{\text{рас}}$ – объем расплава; B – константа; C_p и C – равновесная и текущая константа соответственно; θ – доля площади поверхности, заблокированная поверхностно-активными элементами (ПАЭ); D – коэффициент диффузии ($D = D_{\text{мол}} + D_{\text{турб}}$, где $D_{\text{мол}}$ – молекулярная диффузия; $D_{\text{турб}}$ – турбулентная диффузия); ν – кинематическая вязкость.

Из уравнения следует, что скорость деазотации может быть увеличена путем более интенсивного перемешивания расплава, увеличения поверхности раздела «металл–газ», уменьшения величины θ (за счет раскисления и десульфурации расплава), а также увеличения коэффициента $D_{\text{мол}}$ и уменьшения ν (путем повышения температуры расплава).

Кроме того, повышение температуры расплава облегчает диссоциацию нитридных и карбонитридных включений в условиях вакуума.

Исследовано влияние температуры расплава на полноту удаления из него азота в условиях вакуумной индукционной плавки. Для этого в вакуумной индукционной печи ВИАМ 2002 с емкостью тигля 10 кг было сделано три плавки (условный номер плавки: 161К, 162К, 163К) сплава ЖС30-ВИ на свежих шихтовых материалах. Основным источником попадания в сплав азота являются легирующие металлы, так что суммарно

хром, титан, вольфрам и ниобий вносят ~0,005% (по массе) азота. Химический состав сплава ЖС30-ВИ приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав сплава ЖС30-ВИ

Содержание элементов, % (по массе)												
C	Cr	Ti	Al	Ni	Mo	W	Co	Nb	V	Hf	B	Ce
0,12–0,17	5,5–6,5	1,8–2,3	4,9–5,5	Основа	0,4–1	11,7–12,4	8–9	1–1,4	0,05–0,1	0,4–0,8	<0,02	<0,015

Температуру рафинирования расплава изменяли в следующих пределах:

Условный номер плавки	Температура рафинирования, °С
161К	1560
162К	1620
163К	1680.

Продолжительность рафинирования расплава составляла 10–15 мин. Уровень вакуума в плавильной камере изменялся в пределах $(1-5) \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. $[(1,33-6,65) \cdot 10^{-5}$ Па] с кратковременным падением до $1 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. ($1,33 \cdot 10^{-4}$ Па) при повышении температуры расплава.

Видно (рис. 1), что с повышением температуры расплава с 1620 до 1680°С высота пиков падения вакуума в печи увеличивается, что свидетельствует о более интенсивном газовыделении при температуре расплава 1680°С. При температуре расплава 1560°С пиков падения вакуума не наблюдается.

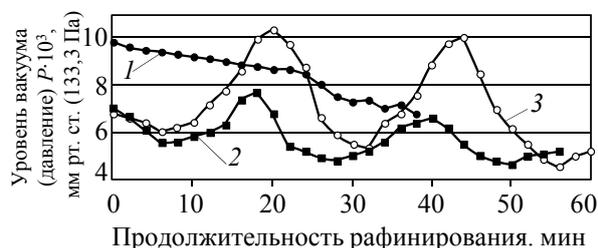


Рис. 1. Изменение уровня вакуума при проведении плавки сплава ЖС30-ВИ с различной термовременной обработкой расплава: 161К (1), 162К (2), 163К (3)

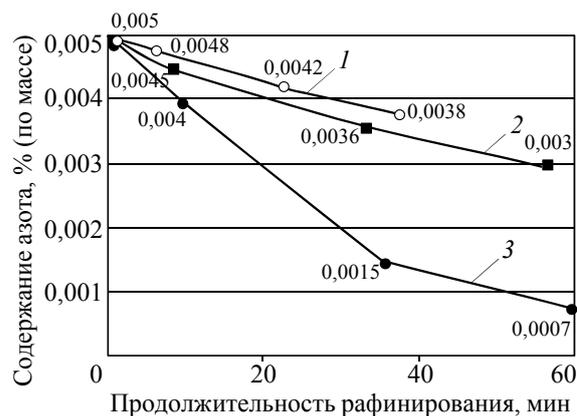


Рис. 2. Изменение содержания азота в сплаве ЖС30-ВИ во время рафинирования расплава при температурах 1560 (1), 1620 (2) и 1680°С (3)

На рис. 2 приведено изменение содержания азота в сплаве ЖС30-ВИ во время рафинирования расплава при разных температурах. Видно, что при температурах расплава 1560 и 1620°С азот удалился незначительно (до 0,003%), и только после рафинирования при температуре расплава 1680°С его содержание понизилось до 0,0007%. Содержание газов в металле определяли на анализаторе ТСН 600 фирмы «Лесо».

Для подтверждения полученных результатов в условиях промышленного производства сплава ЖС30-ВИ в вакуумной индукционной печи ИСВ 0,6 с емкостью тигля 600 кг было сделано пять плавки данного сплава. Учитывая полученные результаты, температуру никелевого расплава варьировали от 1620 до 1680°С; с учетом масштабного фактора продолжительность рафинирования расплава составляла 35–40 мин. Полученные результаты приведены в табл. 2.

**Влияние температуры расплава на содержание азота в сплаве ЖС30-ВИ
при плавке в тигле емкостью 600 кг**

Условный номер плавки	Температура расплава, °С	Содержание азота, % (по массе)
1	1680±10	0,0005
2	1620±10	0,0013
3	1680±10	0,0005
4	1680±10	0,0005
5	1650±10	0,0011

Анализ результатов, приведенных в табл. 2, показывает, что при более низкой температуре расплава (1620–1650°С) содержание азота в металле составляет 0,0011–0,0013% (по массе), при более высокой температуре расплава (1680°С) в металле содержалось 0,0005% (по массе) азота.

Из металла всех плавов в условиях моторостроительного завода отлиты лопатки с монокристаллической структурой с кристаллографической ориентацией <001>. При проведении контроля макроструктуры лопаток установлено, что, если содержание азота в металле составляет <0,001% (по массе), то брак лопаток по макроструктуре незначителен; если же содержание азота >0,001% (по массе), то отмечался повышенный брак монокристаллических лопаток по макроструктуре – образование в них равноосных зерен.

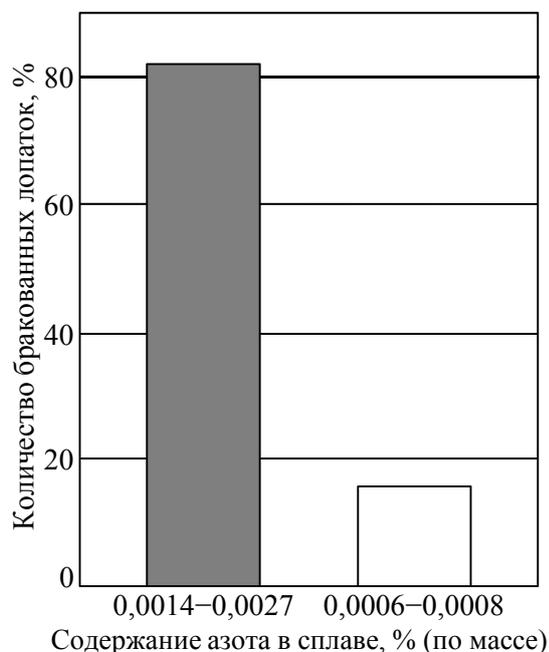


Рис. 3. Количество бракованных лопаток по макроструктуре в зависимости от содержания азота в сплаве ЖС30-ВИ

На рис. 3 приведены статистические данные моторостроительного завода по количеству бракованных по макроструктуре лопаток из сплава ЖС30-ВИ, отлитых с монокристаллической структурой из металла с высоким и низким содержанием азота: при содержании в сплаве >0,001% азота (фактически 0,014–0,027%) бракованных лопаток оказалось >80%, в то время как при содержании азота <0,001% (фактически 0,0006–0,0008%) таких лопаток всего 15%.

Микроструктуру образцов всех плавов исследовали на оптическом микроскопе Axio Imager. В образцах с высоким содержанием азота наблюдались карбидные и карбонитридные включения в виде частиц округлой и полиэдрической морфологии. Следует отметить, что значительное их количество располагалось не в междендритных областях, а непосредственно в осях дендритов 2-го порядка.

Это свидетельствует об их образовании одновременно с формированием дендритной матрицы основного твердого раствора или даже о том, что эти частицы выделялись из расплава как первичные.

Выделение таких частиц в верхней части жидко-твердой зоны при формировании монокристалла методом направленной кристаллизации приводит к образованию посторонних кристаллов, поскольку эти частицы являются центрами образования зародышей таких кристаллов в температурной области, где еще не закончилось формирование дендритного каркаса растущего монокристалла.

В образцах с низким содержанием азота карбидные выделения имеют вытянутую шрифтовую морфологию в виде «китайских иероглифов» и располагаются строго в междендритных областях. Выделений карбидов в осях дендритов не обнаружено. Таким образом, для обеспечения высокой технологичности сплава ЖС30-ВИ при получении монокристаллов с высоким выходом годного необходимо обеспечивать содержание азота в металле на уровне <0,001% (по массе).

Полученные в работе результаты можно распространить и на другие литейные жаропрочные сплавы, отливаемые с монокристаллической структурой методом направленной кристаллизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н., Логунов А.В., Сидоров В.В. Обеспечение ультравысокой чистоты металла – гарантия качества литейных жаропрочных сплавов //Металлы. 2000. №6. С. 40–45.
2. Сидоров В.В., Шалин Р.Е. Metallurgija lityjnyh zharoprochnyh splavov dlja lopatok gazoturbinnyh dvigatelej /В сб.: Труды Международ. науч.-технич. конф., посвященной 100-летию со дня рождения акад. С.Т. Кишкина. М.: ВИАМ. 2006. С. 279–288.
3. Сидоров В.В. Metallurgija lityjnyh zharoprochnyh splavov /В сб.: «Литые лопатки газотурбинных двигателей (сплавы, технологии, покрытия)». М.: Наука. 2006. С. 119–186.
4. 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. Вып. «Высокорениевые жаропрочные сплавы, технология и оборудование для производства сплавов и литья монокристаллических турбинных лопаток ГТД». М.: ВИАМ. 2004. С. 72–80.

REFERENCES LIST

1. Kablov E.N., Logunov A.V., Sidorov V.V. Obespechenie ul'travysokoj chistoty metalla – garantija kachestva lityjnyh zharoprochnyh splavov [Providing ultra-high purity metal - a guarantee of quality casting of superalloys]//Metally. 2000. №6. S. 40–45.
2. Sidorov V.V., Shalin R.E. Metallurgija lityjnyh zharoprochnyh splavov dlja lopatok gazoturbinnyh dvigatelej [Metallurgy casting of superalloys for gas turbine engine blades] /V sb.: Trudy Mezhdunarod. nauch.-tehnic. konf., posvjashhennoj 100-letiju so dnja rozhdenija akad. S.T. Kishkina. M.: VIAM. 2006. S. 279–288.
3. Sidorov V.V. Metallurgija lityjnyh zharoprochnyh splavov [Metallurgy casting superalloys] /V sb.: «Litye lopatki gazoturbinnyh dvigatelej (splavy, tehnologii, pokrytija)». M.: Nauka. 2006. S. 119–186.
4. Sidorov V.V., Rigin V.E., Burcev V.T. Osobennosti vyplavki renijsoderzhashhih bezuglerodistyh zharoprochnyh splavov dlja lit'ja monokristallicheskih lopatok GTD [Features smelting rhenium carbon-free heat-resistant alloys for casting single crystal blades GTE] /V sb.: Aviacionnye materialy i tehnologii. Vyp. «Vysokorenievye zharoprochnye splavy, tehnologija i oborudovanie dlja proizvodstva splavov i lit'ja monokristallicheskih turbinnyh lopatok GTD». M.: VIAM. 2004. S. 72–80.