

УДК 669.018.44:669.245

Д.Е. Каблов<sup>1</sup>, М.С. Беляев<sup>1</sup>, В.В. Сидоров<sup>1</sup>, П.Г. Мин<sup>1</sup>**ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ СЕРЫ И ФОСФОРА НА МАЛОЦИКЛОВУЮ УСТАЛОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ ЖАРОПРОЧНОГО СПЛАВА ЖС36-ВИ**

doi: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-25-28

*Исследовано влияние примесей серы и фосфора на малоцикловую усталость монокристаллов сплава ЖС36-ВИ. Установлено отрицательное влияние серы и фосфора на среднее количество циклов до разрушения. Введение лантана в виде присадки позволило нейтрализовать вредное влияние фосфора, понизить в сплаве содержание серы и тем самым увеличить среднее число циклов до разрушения.*

**Ключевые слова:** монокристалл, сера, фосфор, жаропрочный сплав, малоцикловая усталость, лантан.

*The influence of sulfur and phosphorus impurities on low cycle fatigue of single crystals of ZhS36-VI alloy was investigated. The harmful sulfur and phosphorus influence on middle quantity of cycles to failure was established. Introduction of lanthanum, as additive, allowed neutralizing the harmful sulfur and phosphorus influence and lowering sulfur contents in the alloy thereby increasing middle quantity of cycles to failure.*

**Keywords:** single crystal, sulfur, phosphorus, superalloy, low cycle fatigue, lanthanum.

<sup>1</sup>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

**Введение**

В отличие от традиционных литейных жаропрочных сплавов с равноосной и направленной структурой, к монокристаллическим сплавам предъявляются повышенные требования по обеспечению ультравысокой чистоты по вредным примесям и газам (кислороду и азоту) [1–5].

Это гарантирует бездефектный рост монокристаллов с заданной кристаллографической ориентацией, получение высокого уровня свойств, отсутствие образования ТПУ фаз, стабильность их микроструктуры при длительной эксплуатации лопаток в двигателе [6, 7].

Одними из наиболее вредных примесей в жаропрочных никелевых сплавах являются сера и фосфор. Присутствуя в сплаве, сера и фосфор могут образовывать неметаллические включения в виде сульфидов и фосфидов с компонентами сплава, которые являются концентраторами напряжений, инициирующими зарождение трещин при эксплуатации лопаток и тем самым ухудшающими их прочностные свойства. Кроме того, сера и фосфор имеют низкую растворимость в никеле и образуют легкоплавкие эвтектики с температурой плавления: 650°C – NiS, 850°C – NiP.

По ТУ на отечественные литейные жаропрочные сплавы содержание серы и фосфора в них должно быть:

- для сплавов с равноосной структурой соответственно – не более 0,01 и 0,015%;
- для сплавов с направленной и монокристаллической структурой соответственно – не более 0,005 и 0,01%.

Однако специальных исследований по влиянию серы и фосфора на свойства современных литейных жаропрочных сплавов с монокристаллической структурой, в том числе на усталостные характеристики, не проводилось.

В настоящее время усталость материалов является одной из основных причин отказа деталей машин и элементов конструкции, подверженных действию напряжений, циклически изменяющихся во времени. В связи с этим для повышения ресурса и надежности подобных конструкций важное значение приобретает вопросы выбора материала, обоснования режимов технологии производства полуфабрикатов и деталей и организации контроля технологического процесса, обеспечивающие стабильное и высокое сопротивление элементов конструкций усталостному разрушению. Усталостные характеристики занимают важное место среди механических свойств конструкционных материалов, так как в подавляющем большинстве случаев для деталей и механизмов основным видом нагружения являются циклические и знакопеременные нагрузки.

Исследование сопротивления малоциклового усталости (МЦУ) проводят для конструкционных материалов, подвергающихся в процессе эксплуатации усталостному нагружению. В конструкции авиационных ГТД такому нагружению подвергаются, в частности, детали ротора. В качестве характеристики прочности материала МЦУ востребована с различными целями – при разработке материала, квалификации серийно производимого сплава, расчетах деталей конструкции на проч-

ность и ресурс [8–13]. Для определения характеристик, как правило, проводят испытания партии образцов в некотором интервале долговечностей [14, 15].

Цель данной работы – исследование влияния примесей серы и фосфора на малоцикловую усталость монокристаллов жаропрочного сплава ЖС36-ВИ.

### Материалы и методы

Исследования проводили на литейном высокожаропрочном сплаве для монокристаллического литья марки ЖС36-ВИ (ТУ1-595-4-473), предназначенном для изготовления охлаждаемых лопаток методом направленной кристаллизации с использованием затравки заданной ориентации. Химический состав сплава следующий, % (по массе): (3,5–4,50 Cr; (5–9) Co; (1–2,2) Mo; (11–12,5) W; (1,8–2,3) Re; (0,7–1,5) Nb; (0,7–1,5) Ti; (5,5–6,2) Al; С – не более 0,015; остальное – Ni.

Сплав ЖС36-ВИ относится к классу безуглеродистых монокристаллических сплавов ( $C \leq 0,015\%$ ) и может работать длительное время при температурах до 1100°C с забросами до 1150°C.

Плавки осуществляли в вакуумной индукционной печи ВИАМ 2002 в тигле вместимостью 20 кг на чистых шихтовых материалах. Для проведения исследований в металл специально вводили повышенные количества серы и фосфора. Для нейтрализации и удаления из сплава этих примесей в расплав добавляли лантан в виде присадки. Перед присадкой лантана расплав предварительно рафинировали магнием.

Содержание серы определяли на анализаторе CS600 фирмы Leco [16], а содержание фосфора методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на установке iCAPQ фирмы Thermo Fisher Scientific.

Металл заливали в стальную трубу с внутренним диаметром 90 мм. Часть металла плавков было залито через пенокерамический фильтр, нагретый до 1000°C.

Полученные слитки подвергали механической обработке поверхности, а затем переплавляли методом направленной кристаллизации на установках УВНК-9А и УВНС-5 для получения монокристаллических заготовок с кристаллографической ориентацией <001> [17]. Предварительно в готовые прокаленные керамические формы устанавливали затравки из сплава системы Ni–W с азимутальной ориентацией <001>. Расплавленный металл заливали в нагретые керамические формы, после чего начинали процесс направленной кристаллизации монокристаллов при движении формы с заданной скоростью (4–6 мм/мин) из зоны нагрева в зону охлаждения.

Величина теплового градиента на установке УВНК-9А составляла 70°C/мм, тогда как на высокоградиентной установке УВНС-5 она составляла

150°C/мм, т. е. более чем в 2 раза выше. Это позволяет получать в отливках совершенную тонкодендритную структуру монокристалла с минимальными значениями междендритного расстояния и микропористости. Из термически обработанных монокристаллических заготовок готовили образцы и проводили испытания на малоцикловую усталость.

В соответствии с требованиями ГОСТ 25.502 испытывали гладкие образцы монокристаллов сплава ЖС36-ВИ с цилиндрической рабочей частью  $\varnothing 5$  мм. Испытания проводили в условиях циклического растяжения при коэффициенте асимметрии  $R=0,1$ , при частоте нагружения 1 Гц и температуре 900°C на испытательных машинах PSB-10. Контролируемый параметр – нагрузка.

Испытания всех образцов проведены до разрушения на одном уровне напряжения  $\sigma=950$  МПа. Интервал экспериментальных результатов и среднее число циклов до разрушения в зависимости от содержания серы и фосфора в материале образцов приведены в табл. 1 и 2. В качестве критерия сравнения в данном случае использовали среднее значение числа циклов до разрушения.

### Результаты и обсуждение

Как видно из результатов испытаний (табл. 1), имеется прямая зависимость между содержанием серы в металле и средним числом циклов до разрушения при испытаниях на МЦУ: чем меньше содержание серы, тем больше циклов до разрушения. Следует отметить, что на монокристаллах, отлитых на установке УВНК-9А, это различие заметно больше, чем у отлитых на установке УВНС-5, соответственно – в 3,75 и 1,3 раза. Содержание серы в металле понижено с использованием присадки лантана. Лантан является весьма эффективным элементом для нейтрализации и удаления серы из сплава [18–20]. Поскольку температура плавления соединений с серой составляет >2000°C (2200°C – LaS, 2150°C – La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 2100°C – La<sub>3</sub>S<sub>4</sub>), в расплаве они находятся в твердом состоянии и могут удаляться путем адсорбции на стенках плавильного тигля, а также за счет адгезии на пенокерамическом фильтре при разливке.

В отличие от серы, в результате введения присадки в виде лантана фосфор из расплава не удаляется (табл. 2). Хотя, как и сера, он образует тугоплавкое соединение лантана с температурой плавления >2000°C [21], его соединения практически не сорбируются на поверхности плавильного тигля и фильтра.

Поскольку лантан нейтрализует вредное влияние фосфора в сплаве, среднее число циклов до разрушения при испытании на МЦУ увеличилось (табл. 2). Причем, как и в случае с серой, этот прирост на монокристаллах, отлитых на установке УВНК-9А, выше, чем у отлитых на установке УВНС-5, соответственно – в 1,7 и 1,3 раза.

Таблица 1

**Влияние серы на малоцикловую усталость монокристаллов сплава ЖС36-ВИ  
(МОНО <001>)**

| Установка | Содержание серы в монокристалле, % (по массе) | МЦУ: «мягкий» цикл при температуре 900°C |                                 |                        | Примечание  |
|-----------|---|--|---------------------------------|------------------------|-------------|
|           |   | напряжение, МПа                          | число циклов (до разрушения)    | среднее значение цикла |             |
| УВНК-9А   | 0,0072  | 980                                      | 276<br>552<br>321<br>752<br>412 | 463                    | Без La      |
|           | 0,0014  |  | 540<br>820<br>680<br>980        | 755                    | Присадка La |
|           | 0,0007  |  | 1380<br>2350<br>1480            | 1737                   |             |
| УВНС-5    | 0,0077  | 950                                      | 1718<br>1766<br>1743<br>1967    | 1798                   | Без La      |
|           | 0,0006  |  | 2112<br>2240<br>2553            | 2302                   | Присадка La |

Таблица 2

**Влияние фосфора на малоцикловую усталость монокристаллов сплава ЖС36-ВИ  
(МОНО <001>)**

| Установка | Содержание фосфора в монокристалле, % (по массе) | МЦУ: «мягкий» цикл при температуре 900°C |                                      |                        | Примечание  |
|-----------|--|--|--------------------------------------|------------------------|-------------|
|           |  | напряжение, МПа                          | число циклов (до разрушения)         | среднее значение цикла |             |
| УВНК-9А   | 0,017  | 950                                      | 1277<br>1972<br>1702<br>2633<br>1930 | 1903                   | Без La      |
|           | 0,017  |  | 1369<br>4537<br>2656<br>5092<br>2868 | 3304                   | Присадка La |
|           | 0,0175   |  | 2236<br>2368<br>2320<br>4414         | 2834                   | То же       |
| УВНС-5    | 0,017  | 950                                      | 760<br>2025<br>1485<br>2268          | 1634                   | Без La      |
|           | 0,017  |  | 1598<br>2423<br>2431                 | 2150                   | Присадка La |

### Заключение

Установлено отрицательное влияние серы и фосфора на среднее количество циклов до разрушения при испытании на МЦУ монокристаллов сплава ЖС36-ВИ. Введение в сплав ЖС36-ВИ лантана в виде присадки позволило нейтрализовать вредное воздействие фосфора и понизить в сплаве содержание серы, тем самым увеличив среднее число цик-

лов до разрушения металла, полученного на установке УВНК-9А, соответственно – в 1,7–3,75 раза, а на установке УВНС-5 – в 1,3 раза. Таким образом, за счет нейтрализации вредных примесей серы и фосфора и повышения чистоты металла можно дополнительно повысить малоцикловую усталость монокристаллов сплава ЖС36-ВИ.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Д.Е., Сидоров В.В., Мин П.Г. Влияние примеси азота на структуру монокристаллов жаропрочного никелевого сплава ЖС30-ВИ и разработка эффективных способов его рафинирования //Авиационные материалы и технологии. 2012. №2. С. 32–36.
2. Каблов Д.Е., Чабина Е.Б., Сидоров В.В., Мин П.Г. Исследование влияния азота на структуру и свойства монокристаллов из литейного жаропрочного сплава ЖС30-ВИ //МиТОМ. 2013. №8. С. 3–7.
3. Каблов Д.Е., Сидоров В.В., Мин П.Г. Закономерности поведения азота при получении монокристаллов жаропрочного никелевого сплава ЖС30-ВИ и его влияние на эксплуатационные свойства //МиТОМ. 2014. №1. С. 8–12.
4. Сидоров В.В., Мин П.Г., Бурцев В.Т., Каблов Д.Е., Вадеев В.Е. Компьютерное моделирование и экспериментальное исследование реакций рафинирования в вакууме сложнелегированных ренийсодержащих никелевых расплавов от примесей серы и кремния //Вестник РФФИ. 2015. №1 (85). С. 32–36.
5. Мин П.Г., Горюнов А.В., Вадеев В.Е. Современные жаропрочные никелевые сплавы и эффективные ресурсосберегающие технологии их изготовления //Технология металлов. 2014. №8. С. 12–23.
6. Каблов Е.Н., Бондаренко Ю.А., Ечин А.Б., Сурова В.А., Каблов Д.Е. Развитие процесса направленной кристаллизации лопаток ГТД из жаропрочных и интерметаллидных сплавов с монокристаллической структурой //Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение». 2011. № SP. С. 20–25.
7. Каблов Е.Н., Бондаренко Ю.А., Каблов Д.Е. Особенности структуры и жаропрочных свойств монокристаллов <001> высокорениевого никелевого жаропрочного сплава, полученного в условиях высокоградиентной направленной кристаллизации //Авиационные материалы и технологии. 2011. №4. С. 25–31.
8. Биргер И.А., Балашов Б.Ф., Дульнев Р.А. и др. Конструкционная прочность материалов и деталей газотурбинных двигателей. М.: Машиностроение. 1981. 222 с.
9. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33.
10. Schijve J. Fatigue of structures and materials. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag. 2009. 185 с.
11. Каблов Е.Н., Ломберг Б.С., Оспенникова О.Г. Создание современных жаропрочных материалов и технологий их производства для авиационного двигателестроения //Крылья Родины. 2012. №3–4. С. 34–38.
12. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Ломберг Б.С., Сидоров В.В. Приоритетные направления развития технологий производства жаропрочных материалов для авиационного двигателестроения //Проблемы черной металлургии и материаловедение. 2013. №3. С. 47–54.
13. Способ получения изделия из деформируемого жаропрочного никелевого сплава: пат. 2387733 Рос. Федерация; опубл. 31.03.2009.
14. Степнов М.Н., Шаврин А.В. Статистические методы обработки результатов механических испытаний: Справочник. М.: Машиностроение. 2005. 400 с.
15. Трошенко В.Т., Сосновский Л.А. Сопротивление усталости металлов и сплавов: Справочник. Ч. 1. К.: Наукова думка. 1987. 510 с.
16. Механик Е.А., Мин П.Г., Гундобин Н.В., Растегаева Г.Ю. Определение массовой доли серы в жаропрочных никелевых сплавах и сталях в диапазоне концентраций от 0,0001 до 0,0009% (по массе) //Труды ВИАМ. 2014. №9. Ст. 12 (viam-works.ru).
17. Каблов Е.Н., Бондаренко Ю.А., Ечин А.Б., Сурова В.А. Развитие процесса направленной кристаллизации лопаток ГТД из жаропрочных сплавов с монокристаллической и композиционной структурой //Авиационные материалы и технологии. 2012. №1. С. 3–8.
18. Каблов Е.Н., Логунов А.В., Сидоров В.В. Микролегирование РЗМ – современная технология повышения свойств литейных жаропрочных никелевых сплавов //Перспективные материалы. 2001. №1. С. 23–24.
19. Сидоров В.В., Мин П.Г. Рафинирование сложнелегированного никелевого расплава от примеси серы при плавке в вакуумной индукционной печи (часть 2) //Электрометаллургия. 2014. №5. С. 26–30.
20. Самсонов Г.В., Веницкий И.М. Тугоплавкие соединения. М.: Металлургия. 1976. 240 с.
21. Филиппов К.С., Бурцев В.Т., Сидоров В.В., Ригин В.Е. Исследование поверхностного натяжения и плотности расплава никеля, содержащего примеси серы, фосфора и азота //Физика и химия обработки материалов. 2013. №1. С. 52–56.