

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
АВИАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ»
НАЦИОНАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА
«КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

На правах рукописи

Ахмедзянов Максим Вадимович

**РАЗРАБОТКА СОСТАВА И ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ
НОВОГО ЖАРОПРОЧНОГО ДЕФОРМИРУЕМОГО СВАРИВАЕМОГО
СО-NI СПЛАВА ДЛЯ ТОНКОСТЕННЫХ ДЕТАЛЕЙ
ГАЗОТУРБИННЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ**

Научная специальность 2.6.1.

Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель
кандидат технических наук
Овсепян Сергей Вячеславович

Москва – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	14
1.1 Современные жаропрочные деформируемые свариваемые сплавы для высокотемпературных узлов газотурбинных двигателей летательных аппаратов. 14	
1.1.1 Типы жаропрочных деформируемых свариваемых сплавов для статорных высокотемпературных узлов ГТД, особенности их химического и фазового состава 14	
1.1.2 Свойства жаропрочных сплавов для тонкостенных деталей ГТД	17
1.2 Процесс внутреннего азотирования	20
1.2.1 Особенности процесса внутреннего азотирования.....	20
1.2.2 Термодинамика внутреннего азотирования.....	21
1.2.3 Кинетика внутреннего азотирования	26
1.2.4 Технологические режимы внутреннего азотирования	30
1.3 Жаропрочные сплавы, упрочняемые внутренним азотированием, для высокотемпературного применения	31
1.3.1 Особенности химического состава.....	31
1.3.2 Особенности структуры и свойств	35
Выводы по главе 1	38
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ	40
2.1. Объект исследования	40
2.2 Оборудование.....	40
2.3 Методики исследований	41
ГЛАВА 3 ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И УПРОЧНЕНИЕ ЖАРОПРОЧНОГО ДЕФОРМИРУЕМОГО СВАРИВАЕМОГО Ni-CO СПЛАВА ПРИ ВНУТРЕННЕМ АЗОТИРОВАНИИ.....	47
3.1 Исследование влияния параметров высокотемпературного внутреннего азотирования на структуру сплава ВЖ171	47
3.1.1 Влияние процесса внутреннего азотирования на фазовый состав.....	47
3.1.2 Химический состав нитридов	50
3.1.3 Кинетика структурных изменений в процессе внутреннего азотирования ...	54

3.2 Исследование влияния внутреннего азотирования на свойства сплава ВЖ171.	62
3.2.1 Температуры фазовых превращений	62
3.2.2 Влияние внутреннего азотирования на микротвердость	63
3.2.3 Влияние внутреннего азотирования на механические свойства.....	64
3.2.4 Влияние внутреннего азотирования на жаростойкость	65
3.3 Влияние вакуумного отжига после ХТО на структуру и свойства сплава ВЖ171	72
Выводы по главе 3	80
ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА СОСТАВА НОВОГО ЖАРОПРОЧНОГО ДЕФОРМИРУЕМОГО СВАРИВАЕМОГО СО-NI СПЛАВА С ПОВЫШЕННЫМИ СВОЙСТВАМИ.....	82
4.1 Выбор химического состава экспериментальных композиций.....	82
4.1.1 Выбор основы состава	82
4.1.2 Углерод в качестве легирующего элемента	86
4.1.2.1 Формирование структуры сплава с повышенным углеродом	87
4.1.2.2 Кинетика внутреннего азотирования	89
4.1.2.3 Влияние углерода на физико-механические свойства сплава типа ВЖ171	91
4.1.3 Выбор нитридообразующих элементов	92
4.1.4 Химический состав экспериментальных композиций, оценка фазовой стабильности.....	96
4.2 Закономерности формирования структуры экспериментальных композиций.	99
4.3 Исследование влияния легирующих элементов на физико-механические свойства экспериментальных композиций.....	106
4.3.1 Влияние на жаростойкость.....	106
4.3.2 Влияние на механические свойства	109
4.4 Определение технологичности экспериментальных композиций нового жаропрочного деформируемого свариваемого Со-Ni сплава.....	114
4.5 Построение регрессионной модели нового сплава.....	115
Выводы по главе 4.....	124
ГЛАВА 5 ОСВОЕНИЕ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ СПЛАВА, УПРОЧНЯЕМОГО ВНУТРЕННИМ АЗОТИРОВАНИЕМ	127

5.1 Разработка технологии производства холоднокатаного листа из высокожаропрочного деформируемого свариваемого сплава ВЖ171	127
5.2 Опробование технологии химико-термической обработки промышленных изделий из высокожаропрочного деформируемого свариваемого сплава ВЖ171	130
Выводы по главе 5.....	132
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	133
ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ	133
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	137

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Создание перспективных газотурбинных двигателей (ГТД) предполагает использование материалов с более высокими прочностными характеристиками и рабочей температурой для статорных деталей газоздушного тракта.

В настоящее время для жаровых труб, сопел, экранов и других тонкостенных высокотемпературных деталей и узлов ГТД серийно используются жаропрочные деформируемые свариваемые сплавы на никелевой и кобальтовой основах, гомогенные или упрочняемые интерметаллидными фазами. При этом их рабочая температура не превышает 1100 °С. Значительно поднять температуру работы и жаропрочность сплавов такого применения можно, используя в качестве основной упрочняющей фазы мелкодисперсные нитриды, сформировав их в процессе «внутреннего азотирования» – высокотемпературной химико-термической обработки (ХТО). В настоящее время разработаны три марки сплавов, в которых реализован этот новый тип упрочнения: ВЖ155 и ВЖ171 (НИЦ Курчатовский институт) - ВИАМ), и NS-163 (Haynes International, Inc.). Из них наиболее высокими характеристиками обладает сплав ВЖ171. При внутреннем азотировании заготовки толщиной до 2 мм по всему объему материала в твердом растворе формируются частицы нитридов титана, стабильные вплоть до температуры плавления матрицы. По сравнению с серийными материалами аналогичного применения сплав ВЖ171 имеет значительные преимущества: рабочая температура выше на 100–150 °С, длительная прочность в интервале температур от 900 до 1250 °С в 1,4–2,6 раза выше. Однако, закономерности формирования структуры и свойств внутренне азотируемых сплавов, необходимые для их промышленного освоения, не исследованы в полной мере, не изучены возможности легирования для повышения механических свойств.

В связи с вышесказанным, исследования жаропрочных деформируемых свариваемых сплавов, упрочняемых внутренним азотированием, результаты которых позволят разработать и использовать материалы с повышенными прочностными характеристиками и рабочей температурой для тонкостенных деталей ГТД летательных аппаратов, являются весьма актуальными.

Актуальность диссертационной работы также подтверждается ее выполнением в рамках НИР «Разработка материалов и комплексных энергоэффективных ресурсосберегающих технологий для неохлаждаемых конструкций основных деталей и узлов нового поколения авиационных ГТД с повышенными характеристиками удельной мощности и топливной экономичности» Федеральной целевой программы «Развитие гражданской авиационной техники России на 2002–2010 годы и на период до 2015 года» (№ госконтракта № 13411.13899.18.003 от 20.02.2013 г.), грантов Российского фонда фундаментальных исследований РФФИ (№№ 11-08-12095 и 18-02-00760).

Целью работы является разработка состава и химико-термической обработки нового жаропрочного деформируемого свариваемого Co-Ni сплава с рабочей температурой до 1250 °С и повышенными характеристиками длительной и кратковременной прочности для тонкостенных деталей газотурбинных двигателей.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

- Исследование влияния параметров высокотемпературной химико-термической и термической обработок на формирование структуры и фазового состава;
- Исследование кинетики процесса внутреннего азотирования;
- Определение влияния легирующих элементов (углерода, титана, ниобия, гафния, тантала, циркония, молибдена, вольфрама, кобальта) на структуру, фазовый состав и свойства (длительную и кратковременную прочность, жаростойкость);
- Изучение влияния внутреннего азотирования на свойства сплавов;

– Разработка состава сплава, упрочняемого внутренним азотированием, с более высокими по сравнению со сплавом ВЖ171 прочностными характеристиками;

– Разработка и опробование технологических процессов производства сплава, упрочняемого внутренним азотированием; производство заготовок и деталей камеры сгорания и управляемого сопла ГТД в условиях промышленного производства АО «ОДК-Климов» и филиала АО ОДК «ОДК-Салют».

Научная новизна

1 Установлены ранее не описанные кинетические зависимости образования нитридов титана и хрома в жаропрочном деформируемом свариваемом Ni-Co сплаве ВЖ171 при высокотемпературной химико-термической обработке в среде азота. Глубина зоны выделения и размер частиц нитридов пропорциональны времени азотирования в степени $1/2$ и $1/3$ соответственно, что объясняется диффузионным ростом частиц за счет градиента концентрации азота и последующей коалесценцией по теории Лифшица-Слезова;

2 Впервые для повышения длительной прочности и жаростойкости упрочняемых внутренним азотированием сплавов на основе Ni и Co использовано легирование углеродом (0,1–0,2 масс. %), приводящее к формированию дополнительной упрочняющей фазы – карбонитридов.

3 Впервые для сплавов на Co-Ni основе, упрочняемых внутренним азотированием, установлено синергическое влияние добавок переходных металлов 4 и 5 групп периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева – Ti, Hf, Ta – на значительное повышение длительной и кратковременной прочности.

4 На основе выявленных закономерностей влияния легирования на прочностные характеристики разработан состав нового жаропрочного деформируемого свариваемого Co-Ni сплава, упрочняемого внутренним азотированием, с рабочей температурой до 1250 °С, обеспечивающего более высокие по сравнению с материалами аналогичного применения характеристики:

$\sigma_B^{20} = 1003$ МПа, долговечность при температуре 1000 °С – 120 часов при напряжении $\sigma = 80$ МПа и 550 часов при $\sigma = 64$ МПа.

Практическая значимость работы

Для жаропрочного деформируемого свариваемого Ni-Co сплава ВЖ171 установлена зависимость, позволяющая прогнозировать толщину нитридного слоя и планировать оптимальные режимы обработки для получения требуемой структуры и свойств деталей и узлов с коротким и длительным ресурсом.

На основе полученных результатов разработан состав (патент RU 2601720) и технология производства нового жаропрочного деформируемого свариваемого Co-Ni сплава, упрочняемого внутренним азотированием, обеспечивающего рабочую температуру до 1250 °С и повышенные характеристики: $\sigma_B^{20} = 1003$ МПа, долговечность при температуре 1000 °С – 120 часов при напряжении $\sigma = 80$ МПа и 550 часов при $\sigma = 64$ МПа, что выше, чем у наиболее жаропрочного сплава аналогичного назначения – ВЖ171 – по кратковременной прочности на 19 % и долговечности при 1000 °С в 4 раза, и чем у серийных сплавов ВЖ145, ВЖ159 по длительной прочности на 200–300 %. Применение нового сплава для тонкостенных статорных деталей и узлов перспективных газотурбинных двигателей позволит повысить весовую отдачу и ресурс ГТД, снизить эмиссию.

По результатам исследований разработаны и опробованы технологии производства листового проката, химико-термической и термической обработок сварных узлов ГТД из сплава ВЖ171 (оформлены ТИ 1.595-3-730-2014 «Химико-термическая обработка (азотирование) сплава ВЖ171», изменение № 2 к ТР 1.595-3-833-2009 «Изготовление полуфабрикатов из свариваемого сплава типа ВЖ171-ВИ»), выпущена документация на поставку ТУ 1-595-3-781-2013 «Прокат листовой холоднокатаный из жаропрочного сплава марки ХН29К28ВМТ (ВЖ171)».

Методология и методы исследования

В работе проведено комплексное исследование влияния легирования и режимов внутреннего азотирования на структуру и свойства экспериментальных композиций на основе Co и Ni с переменным содержанием Cr, W, Mo, C, Ti, Hf, Zr, Nb, Ta. Влияние химико-термической обработки изучали также на жаропрочном деформируемом свариваемом никелевом сплаве марки ВЖ171. Слитки экспериментальных составов выплавляли вакуумно-индукционным методом, деформировали на сутунку, проводили горячую и холодную прокатку на лист толщиной 0,8–3,0 мм, отжиг после прокатки. Химико-термическую обработку (ХТО) осуществляли в потоке азота в камерной печи при температурах выше 1100 °С с подбором режимов для получения равномерного распределения нитридных фаз по всему объему материала. Отжиг после ХТО проводился в вакуумных электрических печах.

Для анализа микроструктуры применяли оптическую и электронную растровую и просвечивающую микроскопию.

Основные характеристики микроструктуры (форму, распределение и размеры нитридной фазы) исследовали с помощью специализированных программ количественного анализа изображений, а локальный химический состав частиц и матрицы – методом ЭЗМА. Температуры фазовых реакций определяли методом дифференциального термического анализа (ДТА) на дифференциальном сканирующем калориметре. Испытания на жаростойкость проводили по привесу массы в соответствии с ГОСТ 6130-71 на базе до 900 часов. После выдержки в камерной печи на воздухе в керамических тиглях при температурах 1000–1200 °С через каждые 25 часов (в случае больших выдержек – через каждые 100 часов) определяли массу образцов с точностью $\pm 0,0001$ г.

Испытания на кратковременную и длительную прочность проводили по стандартным методикам – ГОСТ 1497-84, ГОСТ 9651-84 и ГОСТ 10145-81, микротвердость измеряли методом Виккерса.

Технологичность экспериментальных составов определяли по испытаниям на штампуемость и свариваемость.

Положения, выносимые на защиту

1 Влияние параметров высокотемпературной химико-термической и термической обработок на формирование структуры и фазового состава Ni-Co сплава ВЖ171, упрочняемого внутренним азотированием;

2 Совместное упрочнение сплавов на основе Ni и Co частицами нитридов и карбонитридов, приводящее к повышению длительной прочности и жаростойкости;

3 Синергическое влияние добавок переходных металлов 4 и 5 групп периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева (Ti, Hf, Ta) на значительное повышение длительной и кратковременной прочности.

4 Состав нового жаропрочного деформируемого свариваемого Co-Ni сплава, упрочняемого внутренним азотированием, с рабочей температурой до 1250 °С и повышенными характеристиками: кратковременной прочностью $\sigma_{\text{в}}^{20} = 1003$ МПа, долговечностью при температуре 1000 °С – 120 часов при напряжении $\sigma = 80$ МПа и 550 часов при $\sigma = 64$ МПа.

Достоверность

Достоверность результатов проведенных исследований подтверждается использованием современных методов и приборов для анализа локального химического состава, микроструктуры, физико-химических свойств и структурно-фазовых характеристик сплавов, обработки экспериментальных данных, сертифицированного оборудования для проведения механических испытаний и значительным объемом выполненных экспериментов.

Личный вклад автора состоит в выполнении всех этапов диссертационного исследования, включающих анализ научно-технической литературы по теме работы, проведении исследований и оценке влияния параметров высокотемпературной химико-термической и термической обработок на формирование структуры и фазового состава сплавов на основе Co и Ni, обработку и анализ полученных экспериментальных данных, разработку состава

нового жаропрочного деформируемого свариваемого Co-Ni сплава, разработку научно-технической документации, написание статей и выступление на научных конференциях с докладами.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих научных конференциях:

1 XVIII международный симпозиум имени А.Г. Горшкова «Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред», 13–17 февраля 2012 г., г. Ярополец;

2 Всероссийская научно-техническая конференция «Студенческая научная весна 2012: Машиностроительные технологии», 4–6 апреля 2012 г., Москва;

3 Международная научно-техническая конференция «Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья – основа инновационного развития экономики России», 25–27 июня 2012 г., Москва;

4 Всероссийская научно-техническая конференция «Современные технологии химико-термической обработки конструкционных материалов», 30 января 2013 г., Москва;

5 Всероссийская научно-техническая конференция молодых ученых и специалистов «Новые решения и технологии в газотурбостроении», 26–28 мая 2015 г., Москва;

6 Конференция «Современные жаропрочные деформируемые никелевые и интерметаллидные сплавы, методы их обработки», 13 ноября 2015 г., Москва;

7 Всероссийская научно-техническая конференция «АВИАДВИГАТЕЛИ XXI ВЕКА», 24–27 ноября 2015 г., Москва;

8 Девятая Всероссийская конференция молодых ученых и специалистов «Будущее машиностроения России», 05–08 октября 2016 г., Москва;

9 Научно-техническая конференция «Климовские чтения – 2016: перспективные направления развития авиадвигателестроения», 20 октября 2016 г., Москва;

10 VII Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов», 07–10 ноября 2017 г., Москва;

11 XXV международный симпозиум имени А.Г. Горшкова «Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред», 18–22 марта 2019 г., г. Ярополец;

12 Всероссийская научно-техническая конференция «Современные жаропрочные никелевые деформируемые сплавы и технологии их производства», 24 сентября 2021 г., Москва.

Публикации

По результатам диссертационной работы опубликовано 20 научных работ, из которых 7 включены в перечень ВАК при Минобрнауки России, отражающих основное содержание работы, 12 работ в сборниках трудов научных конференций и получен 1 патент Российской Федерации.

Соответствие паспорту специальности

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 2.6.1. «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов» пунктам:

– п. 1. «Изучение взаимосвязи химического и фазового составов (характеризуемых различными типами диаграмм, в том числе диаграммами состояния) с физическими, механическими, химическими и другими свойствами сплавов»;

– п. 2. «Теоретические и экспериментальные исследования фазовых и структурных превращений в металлах и сплавах, происходящих при различных внешних воздействиях, включая технологические воздействия, и влияние сварочного цикла на металл зоны термического влияния, их моделирование и прогнозирование»;

– п. б. «Разработка новых и совершенствование существующих технологических процессов объемной и поверхностной термической, химикотермической, термомеханической и других видов обработок, связанных с термическим или термомеханическим воздействием, цифровизация и автоматизация процессов, а также разработка информационных технологий систем сквозного управления технологическим циклом, специализированного оборудования».

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы, включающего 121 источник. Диссертация изложена на 148 страницах и содержит 24 таблицы, 63 рисунка.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Современные жаропрочные деформируемые свариваемые сплавы для высокотемпературных узлов газотурбинных двигателей летательных аппаратов

Для статорных теплонагруженных деталей и узлов газоздушного тракта авиационных ГТД, таких как жаровая труба, кожухи, экраны, крепежные элементы, части сопла и форсажной камеры, и других, работающих непосредственно в газовом потоке при температурах выше 850 °С, применяются жаропрочные деформируемые свариваемые сплавы на никелевой или кобальтовой основах. Такие материалы имеют высокую технологичность при производстве из них разных полуфабрикатов: горяче- и холоднокатаных листов, поковок, штамповок, колец; обладают высокой пластичностью, хорошей штампуемостью листового проката, позволяющей получать детали сложной формы обработкой давлением; обладают хорошей свариваемостью разными видами сварки. Для применения сплавов рассматриваемого класса в перспективных авиационных газотурбинных двигателях определяющими являются высокие предельная рабочая температура (более 1000 °С) и длительная прочность. Также чрезвычайно важна жаростойкость, сопротивление термической усталости, кратковременная и циклическая прочность, структурная и фазовая стабильность [1–3].

1.1.1 Типы жаропрочных деформируемых свариваемых сплавов для статорных высокотемпературных узлов ГТД, особенности их химического и фазового состава

В России и за рубежом основой сплавов для статорных узлов ГТД, работающих при температурах выше 850 °С, являются системы Ni-Cr, Ni-Co-Cr, Co-Ni-Cr с добавками тугоплавких элементов – молибдена и/или вольфрама – таблица 1 [4–9]. Эти металлы формируют ГЦК γ -твердый раствор. Добавка углерода образует карбиды (M_3C , M_6C , $M_{23}C_6$), бора – бориды (M_3B_2 , M_5B_3),

выделяющиеся внутри и по границам зерен. Кроме этого, возможны добавки алюминия, титана и ниобия, образующие интерметаллидные фазы. По типу упрочнения жаропрочные деформируемые свариваемые сплавы для статорных высокотемпературных узлов ГТД можно разделить на три группы.

Таблица 1 – Химический состав жаропрочных сплавов для статорных узлов ГТД, работающих при температурах выше 850 °С

Сплав	Разработчик	Максимальная рабочая темпер., °С	Содержание основных компонентов (среднее значение), масс. %								
			Ni	Fe	Co	Cr	Mo	W	Al	Ti	Nb
Hastelloy X	Haynes Inc. (США)	1050	осн.	18,0	1,5	22,0	9,0	0,6	-	-	-
ВЖ98	ВИАМ (Россия)	1000	осн.	-	-	25,0	-	14,5	-	0,5	-
ВЖ145	ВИАМ (Россия)	1100	осн.	-	28,0	21,5	-	14,5	0,5	-	-
Haynes 188	Haynes Inc. (США)	1095	22,0	2,0	осн.	22,0	-	14,0	-	-	-
ВЖ159	ВИАМ (Россия)	1000	осн.	-	-	27,0	7,4	-	1,4	-	3,1
Haynes 282	Haynes Inc. (США)	927	осн.	-	10,0	19,5	8,5	-	1,5	2,1	-
Haynes 214	Haynes Inc. (США)	1100	осн.	3	< 2	16	-	-	4,5	-	-
ВЖ155	ВИАМ (Россия)	1200	осн.	-	14,0	25,0	-	10,0	-	2,0	-
ВЖ171	ВИАМ (Россия)	1250	осн.	-	28,0	27,0	1,0	10,0	-	2,0	-
NS-163	Haynes Inc. (США)	1204	8,0	21,0	осн.	28,0	-	-	< 0,5	1,3	1,0

Примечание – «-» – компонент в составе отсутствует.

Для части сплавов, так называемых гомогенных, основное упрочнение обеспечивается за счет легирования твердого раствора на основе никеля или кобальта. Кроме тугоплавких элементов, в составе может присутствовать небольшое количество (0,5 масс. %) алюминия или титана, но на упрочнение при рабочих температурах эти элементы практически не влияют. Это, например, такие марки, как Hastelloy X, ВЖ98, ВЖ145 на никелевой основе и Haynes 188 на кобальтовой. Их температура работы наиболее высокая среди серийных сплавов – до 1100 °С [3, 5, 7]. В сплавах такого типа фактическое отсутствие γ' -фазы и

выделение по границам зерен карбидов $M_{23}C_6$ предотвращает межкристаллитную коррозию [10]. Высокая пластичность и технологичность делают гомогенные сплавы незаменимыми при производстве сварных узлов из листов.

Другая группа сплавов, так называемые слабостареющие, содержит больше алюминия, титана или ниобия. Благодаря этому они дополнительно упрочнены интерметаллидной ГЦК γ' -фазой на основе Ni_3Al . К этой группе относятся, например, сплавы марок ЭП648, ВЖ159, Haynes 282. При температурах выше $1000\text{ }^\circ\text{C}$ из-за растворения γ' -фазы эти сплавы теряют свои преимущества по прочности [3]. Более высокое содержание алюминия, наряду с хромом, например в Haynes 214, за счет формирования на поверхности плотных оксидных пленок Al_2O_3 и Cr_2O с хорошей адгезией, обеспечивает исключительно высокий уровень коррозионной стойкости вплоть до $1150\text{ }^\circ\text{C}$ [6, 11].

Третью группу составляют сплавы, упрочняемые внутренним азотированием. Известно 3 марки: ВЖ155, ВЖ171 (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ) и NS-163 (Haynes International, Inc.). Сплавы данного типа работоспособны до температуры $1200\text{--}1250\text{ }^\circ\text{C}$ [1, 3, 12]. Известно, что сплав ВЖ171 проходил опробование в конструкции ГТД [13]. Однако сведения об использовании в газотурбинных двигателях материалов, упрочняемых внутренним азотированием, в литературе отсутствуют, в связи с чем их можно считать экспериментальными.

В исходном состоянии эти сплавы высокотехнологичны, выплавляются в серийном производстве, прекрасно деформируются разными видами обработки давлением, свариваются [14–17]. В процессе химико-термической обработки (ХТО) – высокотемпературного азотирования – формируются дисперсные выделения нитридов (TiN , NbN) по всему объему металла (или значительной его части), стабильные вплоть до температуры плавления γ матрицы, что позволяет сохранять упрочняющий эффект при температурах менее чем на $150\text{ }^\circ\text{C}$ ниже солидуса. Для формирования сбалансированного фазового состава и достижения заданных свойств решающее значение имеет режим ХТО.

Для обеспечения высокой фазовой, структурной стабильности и технологичности при обработке давлением и сварке, содержание легирующих элементов в жаропрочных никелевых сплавах должно быть оптимизировано. Например, анализ рисунка 1 [18, 19] показывает необходимость ограничения содержания легирующих элементов (алюминия, титана, ниобия, тантала), формирующих интерметаллидные упрочняющие фазы, из-за снижения свариваемости сплавов.

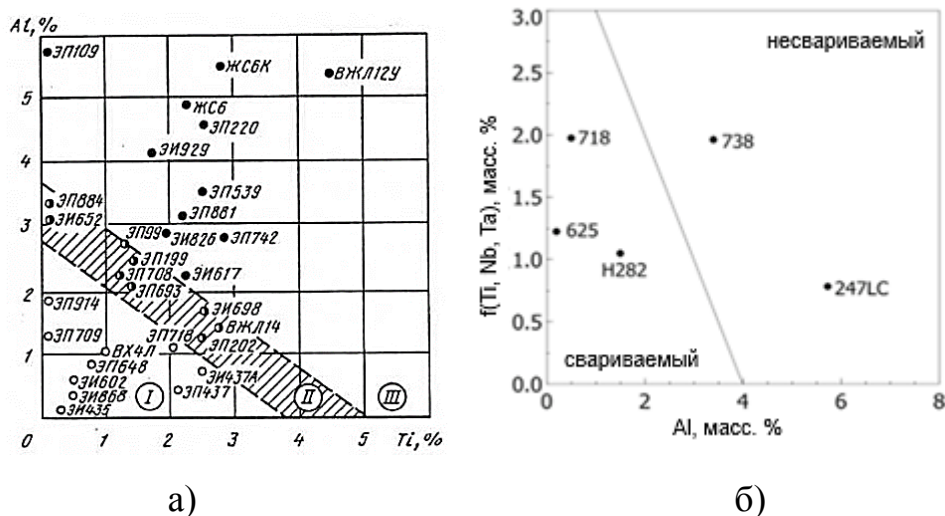


Рисунок 1 – Свариваемость жаропрочных никелевых сплавов: а) в зависимости от содержания Al и Ti (I – свариваемые, II – ограниченно свариваемые, III – несвариваемые сплавы); б) в зависимости от содержания суммы (Ti, Nb, Ta) и Al

1.1.2 Свойства жаропрочных сплавов для тонкостенных деталей ГТД

Сравнительные характеристики жаропрочных деформируемых свариваемых сплавов для высокотемпературных статорных узлов авиационных двигателей представлены в таблицах 2 и 3 (холоднокатаный лист, средние значения) [5, 6, 8, 9, 12, 20].

Таблица 2 – Кратковременная прочность жаропрочных сплавов

Тип сплава	Сплав	Кратковременная прочность σ_b , МПа, при температуре, °С					
		20	800/760*	900/871*	1000/982*	1100/1093*	1200
гомогенные	ВЖ98	740	430	280	160	-	47
	ВЖ145	880	540	295	165	78	34
	Hastelloy X	767	463	310	177	97	-
	Haynes 188	982	563	324	175	85	-
слабостареющие	ВЖ159	1000	580	-	120	59	-
	Haynes 282	1132	-	-	169	-	-
	Haynes 214	975	608	341	68	38	22
упрочняемые внутренним азотированием	ВЖ155	620	-	-	165	105	69
	ВЖ171	870	-	380	235	-	80
	NS-163	940	-	-	217	-	-

П р и м е ч а н и я

1 * – указана температура испытаний зарубежных сплавов;

2 «-» – данные отсутствуют.

Таблица 3 – Длительная прочность жаропрочных сплавов

Тип сплава	Сплав	Длительная прочность σ_{100} , МПа, при температуре, °С				
		800/816*	900/927*	1000/982*	1100/1093*	1200
гомогенные	ВЖ98	100	50	25	-	-
	ВЖ145	155	80	40	20	5
	Hastelloy X	-	-	26	8	-
	Haynes 188	-	63	37	14	-
слабостареющие	ВЖ159	175	-	26	10	-
	Haynes 282	225	83	38	-	-
	Haynes 214	138	39	19	10	5
упрочняемые внутренним азотированием	ВЖ155	-	-	55	35	15
	ВЖ171	-	130	70	45	23
	NS-163	-	-	67	-	-

П р и м е ч а н и я

1 * – указана температура испытаний зарубежных сплавов;

2 «-» – данные отсутствуют.

На рисунке 2 визуально представлено сравнение жаропрочных деформируемых свариваемых сплавов для высокотемпературных деталей статора ГТД по длительной прочности.

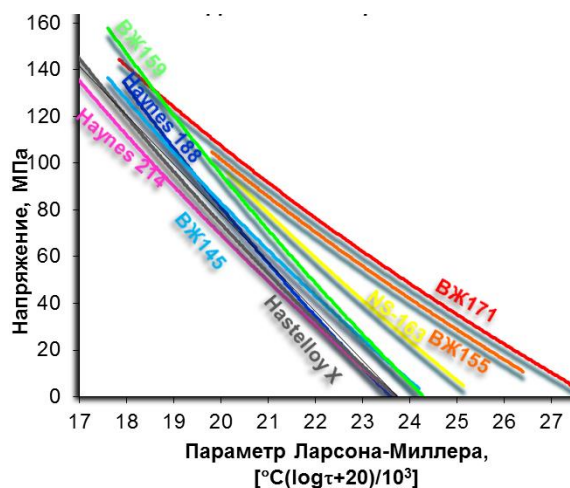


Рисунок 2 – Значения параметра Ларсона–Миллера жаропрочных деформируемых свариваемых сплавов

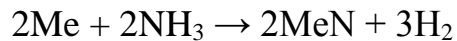
Сравнение сплавов трех групп в целом и марок с наиболее высокими свойствами (ВЖ145, ВЖ159 и ВЖ171) показывает, что гомогенные и азотируемые сплавы проигрывают слабостареющим по кратковременной прочности при температурах ниже 1000 °С. Длительная прочность при температурах до 900 °С выше у слабостареющих сплавов по сравнению с гомогенными и примерно на одном уровне с упрочняемыми нитридами. При более высоких температурах сплавы с нитридным упрочнением (ВЖ155, ВЖ171, NS-163) в разы опережают гомогенные и слабостареющие. Видно, что примерно одинаковые значения длительной прочности обеспечиваются ими при температурах на 100–150 °С выше. График зависимости напряжения разрушения от параметра Ларсона–Миллера подтверждает абсолютное преимущество по жаропрочности азотируемых сплавов (рисунок 2). Необходимо отметить, что, в основном, серийные слабостареющие сплавы, по сравнению с гомогенными и азотируемыми, имеют несколько меньшую плотность за счет легирования алюминием, титаном и молибденом вместо вольфрама.

1.2 Процесс внутреннего азотирования

1.2.1 Особенности процесса внутреннего азотирования

Азотирование является одним из распространенных методов ХТО с целью повышения эксплуатационных характеристик деталей из сталей и сплавов. Этот процесс широко используется для повышения твердости, износостойкости, усталостной прочности, а также коррозионной стойкости различных инструментальных, коррозионностойких и жаропрочных материалов [21, 22].

В промышленности наибольшее распространение для сталей получило низкотемпературное азотирование (до 900 °С), при котором обработку осуществляют в атмосфере аммиака или его смесей с водородом. Этот режим характерен для упрочнения поверхности изделий. Аммиак разлагается с образованием активного атомарного азота, диффундирующего в поверхностный слой металла и образующего там нитриды по реакции:



При этом наблюдается формирование поверхностных нитридных слоев толщиной, как правило, до 0,1–0,5 мм, с частицами нитридов железа, хрома и других легирующих элементов. Атомы азота, образующиеся при диссоциации аммиака, имеют высокую реакционную способность, а водород восстанавливает оксиды [23, 24]. Существенной проблемой азотирования в аммиаке никелевых сплавов, содержащих хром, является выделение частиц нитрида CrN, которое приводит к обеднению матрицы по хрому, что негативно влияет на коррозионную стойкость материала. Кроме того, вследствие возможного последующего растворения CrN при температурах выше 500–530 °С [25] в структуре могут возникать поры, снижающие механические свойства.

Варьирование температуры и продолжительности азотирования позволяет регулировать структуру диффузионной зоны и, следовательно, получать разный уровень характеристик материала.

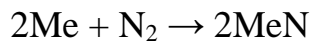
Концепция высокотемпературного, так называемого внутреннего, азотирования кардинально отличается от классических подходов. Его цель –

модификация структуры и свойств всего объема материала за счет диффузионного насыщения азотом.

Теоретический фундамент этого физико-химического процесса был заложен в работах профессора Ю.М. Лахтина [26]. В последующих исследованиях были установлены закономерности процесса диффузионного насыщения [26–33]. Под научным руководством Ю.М. Лахтина, С.С. Кипарисова и Ю.В. Левинского были развиты и систематизированы методы азотирования, отличающиеся по ключевым технологическим параметрам: составу насыщающей среды, температурным режимам и длительности процесса [26, 34].

Работы Л.Г. Петровой, L.E. Kindlimann и S.K. Srivastava позволили перейти от эмпирического подбора режимов к научному прогнозированию структуры и свойств, построить кинетические модели ХТО многокомпонентных жаропрочных никелевых сплавов [35–37].

Для жаропрочных никелевых сплавов процесс внутреннего азотирования осуществляется при температурах 1000–1200 °С преимущественно в атмосфере чистого азота или в смеси с аргоном, где основной реакцией является взаимодействие азота с металлом в твердом растворе [34]:



Диффузия азота позволяет получать равномерно распределенные дисперсные выделения нитридных фаз по толщине детали.

Схема процесса включает адсорбцию молекул азота на поверхности металла, их диссоциацию на атомы, диффузию в объем металла и реакцию с легирующими элементами. Процессом, определяющим кинетику внутреннего азотирования, является диффузия азота в твердом растворе [34].

1.2.2 Термодинамика внутреннего азотирования

Возможность образования нитридов в сплаве, их термическая стабильность зависят в первую очередь от свободной энергии (энергии Гиббса) образования соединений компонентов сплава с азотом – рисунок 3 [38, 39].

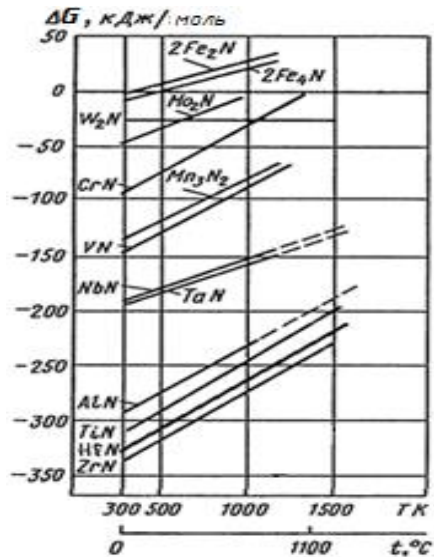


Рисунок 3 – Диаграмма Эллингема образования нитридов с компонентами жаропрочных никелевых сплавов

Видно, что для нитридов титана, циркония и гафния значение ΔG самое низкое, что говорит об их наибольшей стабильности с точки зрения термодинамики.

Важную роль при формировании нитридной упрочняющей фазы играют основа сплава, легирующие элементы и их количество, а также параметры процесса обработки.

В качестве основы сплава для эффективного упрочнения внутренним азотированием могут быть выбраны металлы, не образующие устойчивые нитриды, например: Ag, Pt, Pd, Cu, Fe, Co, Ni, Cr, Mo, W, Re [40]. Наибольший практический интерес представляют сплавы на основе никеля и железа благодаря их востребованности в авиации и энергетике. Хромовые, вольфрамовые и молибденовые сплавы также могут использоваться. Кроме того, хром, вольфрам и молибден могут входить в состав сплавов на никелевой основе. Некоторые физико-химические параметры взаимодействия с азотом этих металлов приведены в таблице 4 [41].

Таблица 4 – Параметры взаимодействия с азотом металлов – основы сплавов, упрочняемых внутренним азотированием

Элемент	Молибден	Вольфрам	Хром	Железо	Никель
Формула низшего нитрида	Mo ₂ N	W ₂ N	Cr ₂ N	Fe ₄ N	Ni ₃ N
Температуры внутреннего азотирования, °С: – максимальная T ₁ – минимальная T ₂	2000 1100	2500 1300	1500 900	1200 700	1200 700
Свободная энергия образования нитрида ΔG°, кДж/моль: – при T ₁ – при T ₂	<0 <0	<0 <0	4,2 29,7	<0 <0	<0 <0
Растворимость азота, % (масс.): – при T ₁ – при T ₂	0,01 0,001	0,01 -	1,3 0,01	- 0,1	<0,07 <0,07
Равновесное давление азота над нитридом, атм. – при T ₁ – при T ₂	> 1 > 1	> 1 > 1	0,1 10 ⁻⁴	> 1 > 1	> 1 > 1

Примечание: «-» – данные отсутствуют.

В качестве нитридообразующих выбирают элементы, которые образуют твердый раствор с металлом – основой сплава – и наиболее стабильные нитриды. Для сплавов на основе никеля или железа это могут быть металлы: Ti, Zr, Hf, Nb, Ta или Al. Они образуют нитриды (например, HfN) при гораздо более низком потенциале азота, чем основные легирующие элементы, такие как хром.

В азотируемых сплавах на основе железа или никеля могут выделяться несколько нитридных фаз. Например, в сплавах системы Fe-Ni-Cr частицы разных типов нитридов CrN и Cr₂N могут присутствовать в структуре по отдельности или совместно [42].

Нитриды переходных металлов часто имеют широкую область гомогенности и отклонения от стехиометрического состава, на что влияют, в том числе, и условия их образования [43]. Например, ширина области гомогенности кубических нитридов TiN, HfN и ZrN составляет 28–50, 42,6–52,5 и 40–50 ат. % N соответственно, гексагонального Cr₂N – 23,3–32,8 ат. % N [44, 45].

В жаропрочных никелевых сплавах, упрочняемых внутренним азотированием, встречаются и многокомпонентные нитриды, содержащие в своем составе несколько металлов. Например, в сплаве Ni–33Cr–10W–1,8Ti обнаружен

кубический нитрид – π -фаза состава $(\text{Cr}_{0,48-0,50}, \text{W}_{0,12-0,13}, \text{Ni}_{0,38-0,40})\text{N}$ [35]. В сплаве NS-163 выявлены нитриды $(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Cr})\text{N}$ [12]. По физическим и механическим свойствам они могут существенно отличаться от моонитридов. Например, добавки алюминия и молибдена в состав покрытия TiN привели к значительному повышению его износо- и жаростойкости [46]. Исследования покрытий составов $(\text{Ti}_{0,7-0,9}\text{Hf}_{0,1-0,3})\text{N}$ в области гомогенности показали, что максимальные твердость и модуль упругости обеспечивает композиция $(\text{Ti}_{0,8-0,85}, \text{Hf}_{0,15-0,2})\text{N}$. Добавка кремния в соединения $(\text{Ti}, \text{Hf})\text{N}$ и $(\text{Zr}, \text{Ti})\text{N}$ увеличивает их твердость и улучшает триботехнические характеристики [47]. Многокомпонентные нитриды также могут иметь широкую область гомогенности. В покрытиях, осажденных на режущий инструмент, формируется нитрид $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ переменного состава с $0,36 < x < 0,70$, представляющий собой твердый раствор TiN-CrN [48]. Аналогичные стабильные комплексные нитриды формируются в Ni-Cr сплавах, легированных азотом при выплавке [49, 50]. Добавление в никель-хромовые сплавы вольфрама (5 масс. %) или молибдена (4–8 масс. %) приводит к их вхождению в состав нитрида (π -фазы), повышая температуру его растворения [49]. Многокомпонентные нитриды образуются и в азотируемых сталях: $(\text{Cr}, \text{Al})\text{N}$, $(\text{Cr}, \text{Ti})\text{N}$, $(\text{Cr}_x\text{V}_y\text{Mo}_{1-x-y})\text{N}$ и др. [51, 52].

В рамках термодинамического анализа многокомпонентных систем на основе никеля при высокотемпературном азотировании температура и химический состав сплава определяют фазовое равновесие [40]. При разработке технологических процессов диаграммы фазового равновесия строят обычно при атмосферном давлении. Считается, что небольшие изменения давления газа мало влияют на границы существования фаз и на скорость диффузии азота.

При значительном росте эффективного парциального давления изменяется механизм процесса. Повышается термодинамическая активность азота на межфазной границе газ – твердое тело (рисунок 4) [53, 54]. Когда активность достигает уровня, достаточного для образования стабильных нитридов на поверхности, процесс переходит от внутреннего азотирования к росту сплошного

внешнего слоя нитридов. Этот слой обладает низкой проницаемостью для атомов азота и блокирует его движение внутрь сплава (рисунок 5) [54].

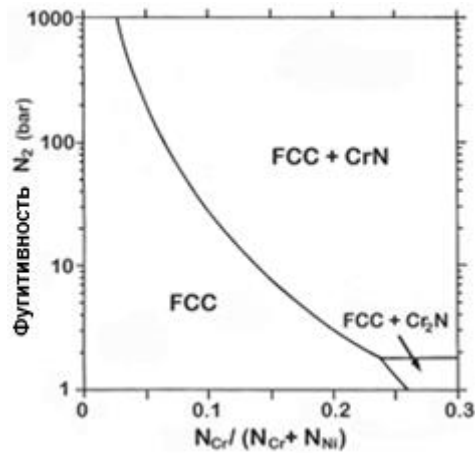


Рисунок 4 – Диаграмма термодинамической стабильности нитридов хрома в сплавах на основе Ni-Cr в зависимости от эффективного парциального давления (фугитивности) азота при 1125 °С

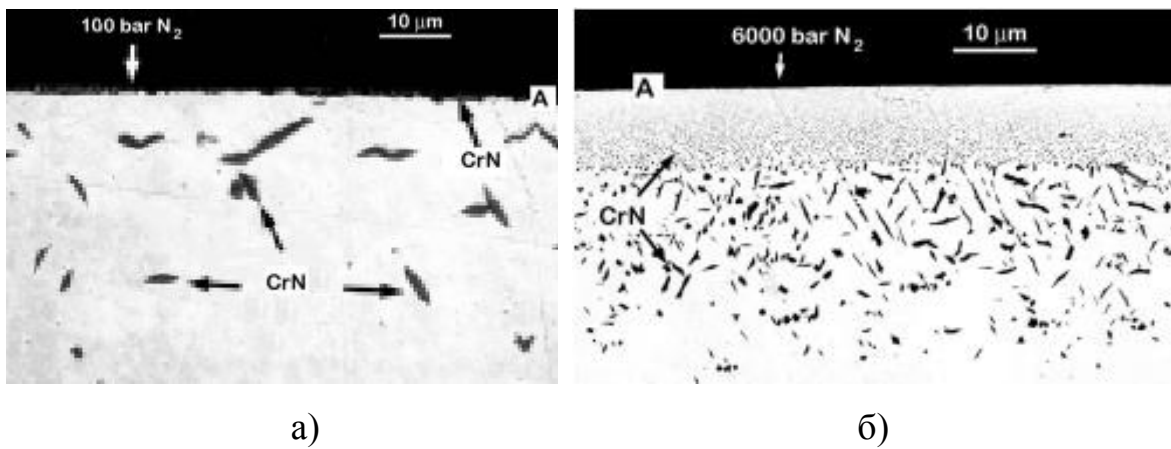


Рисунок 5 – Нитридная зона в никелевом сплаве с 10 % хрома после ХТО при 1125 °С в течение 4 ч: а) 100 бар, б) 6000 бар

Поэтому в процессе внутреннего азотирования величина давления должна быть такой, чтобы создавать достаточный градиент концентрации для диффузии азота вглубь материала, но оставаться ниже уровня, при котором образуется труднопроницаемый нитридный слой на поверхности. Это позволяет управлять фазообразованием и упрочнением в объеме материала.

Исследование микроструктуры сплава ВЖ171 после азотирования выявило наличие нитридов различных форм – тонкие пластины, округлые и ограненные частицы одиночные и из нескольких соединенных между собой, в том числе наноразмерные, распределенные, как внутри зерен, так и на их границах [55, 56]. После ХТО граница между областью исходного и азотированного металла хорошо видна. Проводятся исследования структурообразования жаропрочных никелевых и других азотируемых сплавов [57, 58].

Формирование нитридных фаз в процессе азотирования может не происходить из-за недостаточного притока азота к поверхности металла [34] или при наличии на поверхности барьера для диффузии, например оксидной пленки.

1.2.3 Кинетика внутреннего азотирования

Модель, предложенная Карлом Вагнером, изначально разработанная для описания внутреннего окисления, с успехом применяется и для анализа процесса внутреннего азотирования в никелевых сплавах [40, 53]. Она описывает процесс, при котором атомы насыщающего элемента (в данном случае, азота) диффундируют вглубь металлической матрицы и реагируют «in-situ» с атомами легирующего элемента (например, титана, алюминия), образуя дисперсные частицы нитридов [59].

Ключевое условие применимости этой модели – отсутствие сплошной нитридной пленки на поверхности. То есть концентрация азота и легирующего элемента на поверхности такова, что не происходит образования барьерного слоя, и азот может беспрепятственно проникать вглубь сплава.

Процесс, согласно модели, контролируется диффузией, а граница зоны внутреннего азотирования (фронт реакции) продвигается вглубь материала по параболическому закону, что является признаком диффузионно-контролируемого процесса. Зависимость глубины зоны внутреннего азотирования (ξ) от времени (τ) описывается формулой

$$\xi^2 = 2 \cdot (D_N \cdot N_N^s) / (v \cdot N_B^0) \cdot \tau, \quad (1)$$

где ξ – глубина зоны азотирования (расстояние от поверхности до фронта реакции);

τ – время (продолжительность) процесса азотирования;

D_N – коэффициент диффузии азота в твердом растворе (матрице сплава);

N_N^s – растворимость (концентрация) азота в матрице на поверхности образца;

N_B^0 – начальная концентрация (атомная доля) легирующего элемента, образующего нитрид (например, Ti);

ν – стехиометрический коэффициент, показывающий отношение числа атомов металла к числу атомов азота в образующемся нитриде (например, для TiN $\nu=1$; для Cr₂N $\nu=2$).

Такой подход позволяет учитывать объемное распределение концентрации азота и кинетику формирования фаз при диффузионном насыщении, прогнозировать характер выделения нитридов в объеме сплава. Данная теория хорошо описывает экспериментальные результаты.

Азот является более быстрым диффундирующим элементом по сравнению с атомами металла, и его транспортировка к фронту реакции определяет скорость роста нитридного слоя. Скорость проникновения зависит от концентрации и времени выдержки: градиент концентрации азота между поверхностью и фронтом реакции является движущей силой диффузии. Соответственно, чем выше градиент и дольше время выдержки (при прочих равных условиях), тем глубже проникает азот и тем толще сформированный азотированный слой.

В рамках данной модели толщина азотированного слоя пропорциональна квадратному корню из времени процесса ($x \sim \tau^{1/2}$), что отражает снижение скорости насыщения по мере увеличения глубины проникновения азота. Параболическая кинетика подтверждена экспериментально для различных композиций сплавов и сталей [42, 60, 61].

Температура не присутствует в формуле Вагнера (1) в явном виде. Однако два ключевых параметра зависят от температуры экспоненциально. Это коэффициент диффузии, подчиняющийся закону Аррениуса ($D = D_N \cdot e^{(-Q/RT)}$), где T –

абсолютная температура), и растворимость азота (N_N^s) в твердом растворе на поверхности металла. Это увеличивает «движущую силу» процесса – градиент концентрации азота между поверхностью и фронтом реакции. Таким образом, при повышении температуры, оба множителя в формуле Вагнера (D_N и N_N^s) резко возрастают. Их произведение, а, следовательно, и общая скорость роста слоя (квадрат глубины за единицу времени), увеличивается экспоненциально [34, 62].

Химический состав материала оказывает значительное влияние на глубину формирования слоя нитридов. В многокомпонентном сплаве, где присутствуют легирующие элементы с разным сродством к азоту, выделение нитридов при внутреннем азотировании происходит последовательно, в зависимости от способности компонентов реагировать с азотом – от высокого к более низкому.

Схема процесса азотирования представлена L.E. Kindlimann для сплавов системы Fe-Cr-Ni-Ti [37] – рисунок 6. Пунктирные линии – расстояние от поверхности для слоев нитридов: титана (X), и хрома (Y); сплошные линии – концентрация азота и титана в сплаве. Видно, что последовательность образования фаз зависит от термодинамической стабильности нитридов. Первыми формируются нитриды титана (TiN), что обусловлено значительной отрицательной величиной свободной энергии их образования (так называемый первичный фронт). За ним следуют нитриды хрома (CrN и/или Cr₂N) – вторичный фронт.

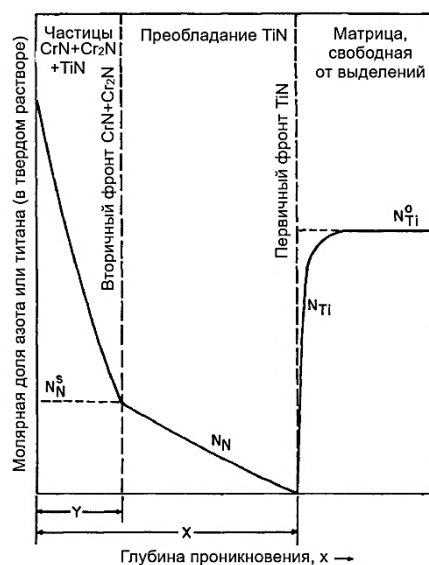


Рисунок 6 – Схема процесса внутреннего азотирования

Многие исследования подтверждают приведенную выше схему. Так, в многокомпонентных сплавах системы Ni-Cr-Ti также формируются две зоны азотирования – внешняя нитридов хрома и внутренняя – нитридов титана [35]. В сплаве на основе системы Co-Cr-Fe, легированном Ti и Nb, также наблюдаются две зоны, только с выделениями TiN и NbN; нитриды хрома образуются в последнюю очередь [36]. В сплавах системы Ni-Cr-Al-Ti после азотирования при температурах 800–1100 °C формируются две зоны, содержащие нитриды TiN и AlN, без нитридов хрома [63].

Наличие в составе хрома способствует ускорению азотирования, а повышение количества сильного нитридообразующего элемента процесс замедляет [64].

Если в сплаве присутствует нескольких элементов с сильным сродством к азоту, скорость роста нитридных зон также снижается. Возможно, при одновременном образовании нескольких стабильных нитридов, например TiN и AlN, подход, разработанный Вагнером для внутреннего окисления, не применим [64].

Содержание в сплаве малых добавок бора, кремния снижает интенсивность процесса азотирования [34]. Концентрация углерода выше примесной (~0,02 масс. %) также приводит к изменению кинетики [42, 65], причем уравнение меняет вид с ($x \sim \tau^{1/2}$) на ($x \sim \tau^n$) [62].

Влияние комплексного легирования на кинетику внутреннего азотирования изучено недостаточно. Отдельные публикации не позволяют сформировать полное представление о рассматриваемом процессе.

После азотирования на всю глубину образца (сквозного азотирования) процесс насыщения металла азотом существенно замедляется [36, 66, 67]. При сквозном азотировании после достижения определенной концентрации азота, зависящей от химического состава сплава, дальнейшее увеличение его содержания в металле практически не происходит. Например, в сплавах на основе железа с содержанием (масс.) 17 % и 25 % Cr концентрация азота достигает 0,7 % и 1,8 % соответственно и при продолжении процесса дальнейшего насыщения не происходит [66]. В сплавах на основе никеля и кобальта при сквозном азотировании концентрация азота составляет ~0,75 масс. % за 10 ч (при образце

толщиной 0,5 мм), а максимальная концентрация 1,05 масс. % при продолжении процесса достигается за 48 часов [36].

1.2.4 Технологические режимы внутреннего азотирования

Высокотемпературное азотирование никелевых сплавов в аммиаке при определенных условиях протекает несколько быстрее, чем в чистом азоте. Однако вследствие поглощения водорода хрупкость изделий в первом случае значительно выше, чем во втором, что отрицательно влияет на жаропрочность и пластичность сплавов [34] (рисунок 7).

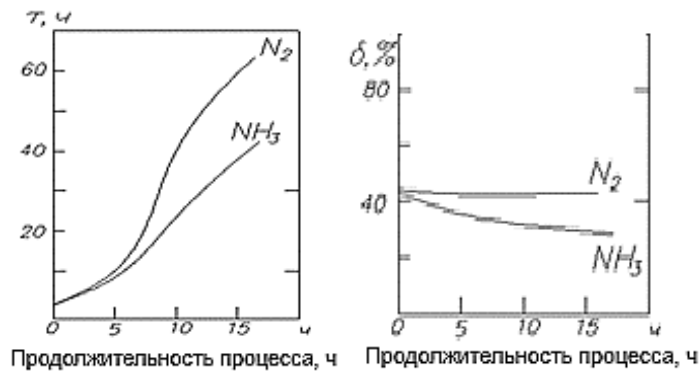


Рисунок 7 – Влияние времени азотирования в чистом азоте и аммиаке при 1200 °С на время до разрушения τ и относительное удлинение при 1100 °С и $\sigma = 40$ МПа

В связи с этим для жаропрочных никелевых сплавов лучшие результаты дает высокотемпературное азотирование в атмосфере азота или азота, разбавленного инертными газами, при температурах выше 1000 °С [34]. Наиболее вероятно, это связано с диссоциацией чистого азота на атомы и более легким проникновением вглубь сплава при высоких температурах, в то время как аммиак диссоциирует на азот и водород, и последний препятствует проникновению азота внутрь и, к тому же, охрупчивает сплав. При более низких температурах чистый азот не диссоциирует, а водород не реагирует с поверхностью сплава.

Технологические параметры азотирования, в основном, температура нагрева и время выдержки, зависят от того, какие свойства необходимо получить

в готовых изделиях. В связи с этим режимы азотирования одного и того же сплава могут быть существенно различными [68, 69]. Изменение давления насыщающей среды (азота, аммиака или смеси азота с водородом), как было показано выше, может привести к изменению морфологии и фазовому составу выделений только при больших значениях [53, 54]. В промышленных печах такое давление получить затруднительно.

Азотирование никелевых и кобальтовых сплавов целесообразно проводить при температурах выше 1050 °С [27, 70]. В этом случае образуются некогерентно связанные с матрицей нитриды титана, размером более 10 нм, которые упрочняют материал сильнее, чем когерентные частицы [71]. В диапазоне 1000–1200 °С с увеличением температуры количество нитридов хрома уменьшается. Их наличие в сплаве приводит к снижению пластичности, уменьшению количества свободного хрома и к снижению его коррозионной стойкости [27, 35]. Для разложения нитридов хрома применяют отжиг в атмосфере сухого водорода [37], одно- и двухступенчатый вакуумный отжиг [66] или в среде аргона [72].

Необходимо учитывать, что снижение градиента механических свойств по сечению деталей, применяемых в горячих узлах ГТД, возможно при получении сквозного азотированного слоя. Это накладывает ограничения на толщину материала, упрочняемого внутренним азотированием. Например, если проводить ХТО при температурах ниже 1000 °С сплошной нитридный слой в листе можно получить только при времени обработки ~750 часов [60, 62].

1.3 Жаропрочные сплавы, упрочняемые внутренним азотированием, для высокотемпературного применения

1.3.1 Особенности химического состава

Стабильность фазового состава, сбалансированность легирования, особенно для материалов, работающих при высоких температурах, имеет большое значение. С целью предотвращения выделений охрупчивающих фаз химический состав сплава, в том числе упрочняемого внутренним азотированием, должен быть оптимизирован. Для этого проводятся расчеты по разным алгоритмам [73–

77]. New-PHACOMP, основанный на определении среднего значения электронной концентрации (Md), позволяет оценить устойчивость γ твердого раствора к образованию ТПУ фаз (σ , μ , Laves). Также фазовую стабильность можно рассчитать по методике Г.И. Морозовой, СНИР. Для термодинамических расчетов используют методику CALPHAD.

Никель, хром, железо, образующие нестойкие нитриды, – лучшие элементы для основы азотируемых сплавов [27, 40]. А перспективными добавками являются элементы, имеющие большое сродство к азоту, например, ниобий, тантал, алюминий, титан, гафний, цирконий (рисунок 3).

Повышенное содержание хрома увеличивает как растворимость азота [35, 57, 60], так и коэффициент диффузии в матрице сплава, что приводит к более глубоким зонам выделения нитридов [60, 63]. Содержание 5–30 масс. % хрома благоприятно влияет на толщину получаемого нитридного слоя и снижает требуемое время для сквозного азотирования [35, 42, 58, 60, 67]. Если хрома выше 30 масс. %, возможно образование плотной нитридной пленки на поверхности, что останавливает процесс азотирования [78], или выделение ТПУ фаз на основе хрома в процессе эксплуатации материала, что приводит к резкому снижению свойств [79].

Кобальт упрочняет твердый раствор, основная его доля растворяется в γ твердом растворе. Он способствует снижению скорости диффузионных процессов при высоких температурах, несколько повышает температуру плавления матрицы, что способствует увеличению жаропрочности никелевых сплавов. Благоприятное влияние кобальта состоит также в повышении пластичности и вязкости [80].

Вольфрам, находясь в твердом растворе, тормозит развитие диффузионных процессов и поэтому повышает жаропрочность никелевых сплавов. Молибден тоже входит в состав матрицы и эффективно упрочняет твердый раствор. Чрезмерно высокое содержание вольфрама и молибдена приводит к образованию ТПУ фаз и снижению механических характеристик [81, 82]. Поэтому сплавы, в том числе экспериментальные, с нитридным упрочнением суммарно легируют молибденом и вольфрамом в количестве примерно до 13 масс. % [1, 3, 7, 49].

Известно, что в никелевых сплавах с высокой рабочей температурой железо ухудшает механические характеристики и провоцирует выделение ТПУ (в первую очередь σ фаз), и его содержание не должно превышать 2–4 масс. % [83–85].

Алюминий сильно повышает жаропрочные свойства никель-хромовых сплавов за счет формирования упрочняющей γ' -фазы (Ni_3Al). В сплавах, содержащих алюминий, в процессе высокотемпературного азотирования [86] или эксплуатации в атмосфере, загрязненной азотом [87], растворяется γ' -фаза и образуются игольчатые нитриды алюминия, которые значительно ухудшают свойства ползучести и стойкость к окислению. В некоторых случаях, в сплавах, содержащих 10–16 масс. % хрома и 4–5 масс. % алюминия, азотирование приводит к образованию сплошного нитридного слоя AlN на поверхности, и внутреннего азотирования не происходит [88, 89].

Титан в Ni-Cr сплавах, легированных алюминием, входит в состав γ' -фазы, что вызывает повышение длительной прочности. В азотируемых сплавах добавка титана обеспечивает процесс упрочнения за счет образования нитридов [60]. Внутреннее азотирование с образованием дисперсных частиц нитридов титана, повышает как длительную прочность, так и рабочую температуру, и температуру плавления. Однако избыточное количество титана может привести к образованию крупных нитридных фаз и даже формированию пленки TiN на поверхности [60].

Углерод добавляют в жаропрочные деформируемые никелевые сплавы в количестве 0,02–0,18 % масс. для образования карбидов и повышения характеристик ползучести и длительной прочности [90]. Выделяются первичные карбиды типа MC в процессе охлаждения расплава и вторичные типа M_6C и M_{23}C_6 при 760–1090 °C при термической или термомеханической обработке [84, 85, 91]. Образующие карбиды металлы – Ti, Ta, Hf, Zr, Nb, V, Cr, Mo и W.

По аналогии с диаграммой образования нитридов (рисунок 3) существует и диаграмма Эллингема образования карбидов (рисунок 8) – чем ниже свободная энергия Гиббса, тем легче образуется соединение.

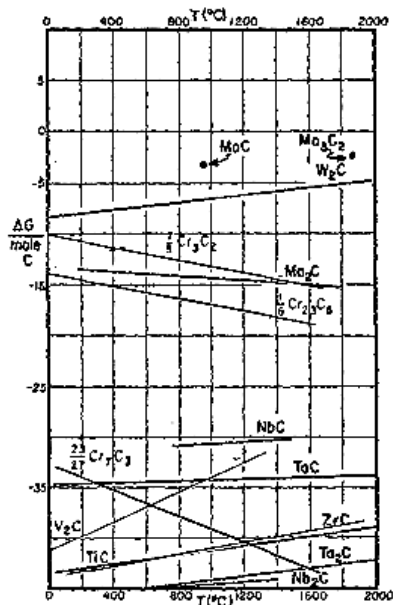


Рисунок 8 – Диаграмма Эллингема образования карбидов с компонентами жаропрочных никелевых сплавов [92]

Видно, что образование карбидов термодинамически более выгодно для тех же химических элементов, которые являются сильными нитридообразователями.

В доступной литературе не обнаружены данные о влиянии углерода на свойства азотируемых никелевых сплавов. При легировании углеродом нужно учитывать возможность полного связывания этих элементов в термодинамически стабильные карбиды и неучастия в образовании нитридов [66].

Ванадий, ниобий и тантал вводят в никелевые сплавы для легирования γ' -фазы, упрочнения γ раствора и формирования карбидов. В литературе обнаружены лишь отдельные сообщения о раздельном влиянии этих легирующих элементов на свойства, структуру и состав фаз азотируемых сплавов [27, 36, 71].

Гафний известен своей способностью сегрегировать на границах зерен. Также, обладая большим сродством к кислороду, углероду и азоту, может образовывать с этими элементами тугоплавкие соединения. Микродобавки гафния, в отличие от формирования крупных карбидов титаном или хромом, способствуют формированию более мелких, дисперсных и равномерно распределенных карбидов [85]. Эти частицы служат центрами зарождения для других фаз и зерен, что приводит к созданию более однородной и мелкозернистой

структуры. В литературе влиянию гафния, как легирующего элемента упрочняемых внутренним азотированием сплавах, уделено ограниченное внимание [27].

Азот в промышленных жаропрочных сплавах на никелевой основе присутствует в виде примеси. Он усиливает микросегрегацию легирующих элементов (Ti, Nb, Al, Cr) в междендритных областях, что способствует образованию крупных TiN и (Ti, Nb)(C, N) включений при затвердевании расплава. В деформируемых сплавах такие первичные нитриды и карбонитриды затрудняют рекристаллизацию, сужают диапазон температур и скоростей деформации, при которых обеспечивается стабильное течение и отсутствие трещинообразования. Крупные нитриды вызывают полосчатость, снижение пластичности и повышенную склонность к зарождению трещин по направлению прокатки [85].

В качестве микродобавок используются магний, лантан, бор, церий и скандий, обеспечивающие снижение концентрации вредных примесей после выплавки и увеличение механических свойств [90].

1.3.2 Особенности структуры и свойств

Азотирование никелевых сплавов и сталей формирует комплекс физико-механических свойств, существенно влияющих на их эксплуатационные характеристики в высокотемпературных деталях и узлах [93]. Структура азотированного слоя состоит из поверхностной зоны и зоны внутреннего азотирования. За счет выделения нитридов при ХТО значительно повышается твердость материала [58]. Наличие этих частиц вызывает локальные упругие искажения кристаллической решетки. Упрочнение достигается благодаря формированию множества эффективных препятствий для движения дислокаций [64]. Наибольшая твердость соответствует образованию нитридов когерентно связанных с матрицей. При увеличении температуры или длительности выдержки частицы укрупняются, когерентность нарушается, а твердость слоя снижается [94].

Варьирование режимов азотирования позволяет получать различную микроструктуру и распределение нитридных выделений. Легирование несколькими нитридообразующими элементами приводит к увеличению степени искажения матрицы, что сопровождается ростом твердости; повышается также растворимость азота [57].

После азотирования твердость сплава повышается в два–три раза вне зависимости от типа выделяющихся в процессе ХТО нитридов и никелевой или железной основы сплава [34, 37, 66, 95–98]. Градиент же по глубине (от большего значения на поверхности до меньшего к центральной зоне) наблюдается до тех пор, пока азотирование не пройдет по всему объему материала [98].

Большинство исследований по влиянию высокотемпературного азотирования на сплавы посвящены кинетике и получаемой структуре металла, и гораздо меньше – влиянию на высокотемпературные механические свойства [37, 40, 48–50, 57, 66, 80]. Отмечено существенное повышение температуры начала рекристаллизации зоны внутреннего азотирования: атомы азота в твердом растворе замедляют образование и рост центров рекристаллизации благодаря упругим взаимодействиям с примесными атомами, а дисперсные нитридные частицы тормозят движение границ зерен. Механизм повышения длительной прочности связан как со стабилизацией матрицы (за счет удерживания дислокаций), так и с торможением частицами межзеренного скольжения [39].

При азотировании сплавов, легирующие элементы которых образуют стойкие нитриды, наблюдается значительное повышение времени до разрушения образцов при повышенных температурах, улучшается жаростойкость [99, 100].

Экспериментальный сплав состава Ni – 25 % Cr – 10 % W – 15 % Co – 2,1 % Ti (масс. %) после выдержки в среде азота показывает повышение временного сопротивления при кратковременном растяжении в 1,5–2 раза ($\sigma_B^{1100} = 120$ МПа, $\delta^{1100} = 60$ % и $\sigma_{100}^{1100} = 40$ МПа) и длительную сточасовую прочность при температурах 1000–1200 °С в 2–3,5 раза [58].

Для жаропрочных никелевых сплавов, предназначенных для эксплуатации в воздухе или агрессивных газовых средах при температурах выше 850 °С, высокая жаростойкость является важнейшим условием работоспособности.

Наиболее эффективная стратегия защиты жаропрочных никелевых сплавов заключается в легировании элементами, способными к образованию стабильных оксидов: хромом, алюминием и кремнием [11]. Вступая в реакцию с кислородом, они формируют на поверхности тонкий, плотный и прочный барьерный слой из тугоплавких оксидов: Cr_2O_3 , Al_2O_3 и SiO_2 . Чтобы эта защита была эффективной, формирующаяся оксидная пленка должна обладать комплексом свойств: быть сплошной (без пор и трещин), химически инертной, обладать высокой адгезией к металлической основе и, что крайне важно, иметь низкую скорость собственного роста с течением времени.

В составе сплава ВЖ171, упрочняемого внутренним азотированием, учитывая специфику нитридного упрочнения, из легирующих элементов, повышающих жаростойкость, есть только хром. В процессе азотирования алюминий и кремний были бы «израсходованы» на формирование нитридов (AlN , Si_3N_4) в объеме материала, а не защитного оксидного слоя на его поверхности.

Использование жаропрочных никелевых сплавов, упрочняемых внутренним азотированием, для статорных деталей горячих узлов ГТД поможет решить одну из проблем при работе в условиях циклического воздействия высоких температур (нагрев – охлаждение) в смеси топлива и воздушной среды: скалывание или отслоение оксидного слоя из-за разницы температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) окалины и основного материала. Под окалиной помимо зон внутреннего окисления в жаропрочных никелевых сплавах могут формироваться нитридные выделения ($\text{CrN}/\text{Cr}_2\text{N}$, AlN , TiN и др.), что ускоряет истощение приповерхностных областей по Cr, Al и др. элементам [79, 87, 101, 102]. Следовательно, в насыщенном азотом сплаве с частицами нитридами процессы диффузии будут идти медленнее, обеднение матрицы легирующими элементами будет замедляться.

Попытки разработки и внедрения в промышленность сплавов со сквозным азотированием начались с 70-х годов двадцатого века [94, 103, 104] и продолжились в двадцать первом [49, 50]. В России были оформлены патенты на сплавы марки ВЖ155 и ВЖ171 [105, 106] и проведена их общая квалификация (паспортизация). В 2011 году Haynes Int. запатентовала сплав с зарегистрированным названием NS-163 [107] – железохромокобальтовый сплав, обладающий высокими механическими характеристиками, но проигрывающий сплаву ВЖ171, возможно по причине высокого содержания в сплаве железа.

Выводы по главе 1

Анализ литературы показывает, что жаропрочные деформируемые свариваемые сплавы для высокотемпературных статорных деталей и узлов ГТД совершенствуются в направлениях: повышения рабочей температуры, кратковременной и длительной прочности, фазовой и структурной стабильности, жаростойкости, сохранения приемлемой технологичности при производстве полуфабрикатов и сварке.

Жаропрочные деформируемые свариваемые никелевые сплавы, упрочняемые в процессе ХТО – внутреннего азотирования – распределенными по всему объему металла дисперсными нитридными частицами, обеспечивают наиболее высокую длительную прочность и температуру работы материала вплоть до 1250 °С; сплав марки ВЖ171 самый жаропрочный среди материалов рассматриваемого класса.

Разработаны модели и выявлены закономерности формирования структуры жаропрочных никелевых сплавов при внутреннем азотировании. В литературе нет сведений о промышленном применении таких материалов. Закономерности влияния химического и фазового состава, технологии ХТО на свойства упрочняемых внутренним азотированием никелевых и кобальтовых сплавов изучены недостаточно полно. Недостаточно систематических исследований по комплексному влиянию на свойства азотируемых сплавов переходных металлов

4 и 5 групп периодической системы Д.И. Менделеева (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) с высоким сродством к азоту и углероду.

В ряде работ сведения противоречивы, либо не полно подтверждены экспериментами; составы сплавов не всегда оптимизированы для упрочнения внутренним азотированием.

Таким образом, обзор литературы подтвердил актуальность и перспективность темы диссертации и явился основанием для определения ее задач. При разработке состава и химико-термической обработки нового жаропрочного деформируемого свариваемого сплава для тонкостенных деталей газотурбинных двигателей в качестве индикаторов выбраны характеристики кратковременной прочности при 20 и 1000 °С, длительной прочности при 1000 и 1200 °С при сохранении на уровне материалов-аналогов жаростойкости и технологичности при деформации и сварке.

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Объект исследования

Для определения закономерностей влияния химического состава, параметров химико-термической и термической обработок на структуру, фазовый состав и свойства упрочняемых внутренним азотированием жаропрочных деформируемых свариваемых сплавов исследовали экспериментальные композиции на основе Co и Ni , легированные хромом, вольфрамом, молибденом, углеродом, а также нитридообразующими элементами: гафнием, титаном, ниобием, цирконием и танталом. За основу для исследований был выбран азотируемый никелевый высокожаропрочный деформируемый свариваемый сплав ВЖ171, разработанный в НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ. Содержание основных компонентов в сплаве указано в таблице 1, среднее содержание углерода масс. 0,02 %. Содержание азота во всех исследуемых составах до ХТО – не более масс. 0,005 %.

В качестве шихтовых материалов использовали: никель Н1У, кобальт К1АУ, хром металлический Х99Н4, молибден МШ1, вольфрам ШВВ, цирконий иодидный, лигатура никель – гафний ГФН-10, ниобий НБШ-1, тантал ТВЧ, графит кусковой, титан ВТ1-0, лигатура никель – бор 16,9 %, лигатура никель – магний 4,2 %, лигатура никель – лантан 33,6 %.

2.2 Оборудование

Выплавку экспериментальных образцов исследуемых составов проводили в вакуумно-индукционной печи с тиглем 10 кг в НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ с разливкой в конусные металлические изложницы. Вакуум в плавильной камере печи поддерживали на уровне 0,133 Па. От слитков отрезали донную и прибыльную части, обтачивали до устранения литейных дефектов.

С помощью компьютерного моделирования выбирали параметры деформации слитков. Рассчитывали температурное поле, накопленную

деформацию, усилие деформирования; оценивали влияние скорости деформации (2–4 мм/с) на ее равномерность для получения бездефектной поверхности. Для выбора оптимальных режимов горячей прокатки определяли скорость, сопротивление деформации и усилие по методике А.И. Целикова [108] для плоского напряженного состояния с учетом охлаждения на воздухе и деформационного разогрева. Для холодной прокатки аналогично рассчитывали усилие, жесткость валков стана, поперечную разнотолщинность листовой заготовки; учитывали упругое смятие валков.

На гидравлическом прессе 1600 тс, оснащенном установкой индукционного нагрева штампов для реализации изотермических условий при обработке давлением из обрезанных и обточенных слитков получали сутунки размером 35×170×100–200 мм. Все поверхности обрабатывали «как чисто».

Горячую прокатку сутунок выполняли до толщины 3,5–4,0 мм с промежуточными отжигами на стане дуо и холодную до 0,8–3,0 мм на стане кварто. Листовые заготовки после прокатки отжигали в камерной печи и охлаждали на воздухе.

Высокотемпературное азотирование проводили в среде газообразного азота особой чистоты (ГОСТ 9293-74). Сам процесс азотирования проводили в камерной печи электросопротивления с максимальной рабочей температурой не менее 1250 °С.

Образцы находились в рабочей зоне печи в герметичном коробе из листового проката сплава ВЖ98 (ХН60ВТ). В коробе были сделаны приспособления для подачи азота через герметичный клапан и отвода азота через водяной створ, а также отверстие для размещения термопары вблизи садки.

Отжиг проводился в вакуумных электрических печах с максимальной температурой нагрева 1600 °С и давлением 101,3 Па.

2.3 Методики исследований

Химический состав экспериментальных композиций определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре и газовым

анализом на газоанализаторах по методикам НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ.

Микроструктуру изучали на оптическом (увеличение от $\times 50$ до $\times 1000$) и электронных (увеличение от $\times 1000$ до $\times 50000$) микроскопах.

Размер микрзерна определяли по ГОСТ 5639-82 «Стали и сплавы. Методы выявления и определения величины зерна» методом измерения длин хорд с помощью специализированной компьютерной программы.

Для выявления микроструктуры после азотирования шлифы травили в смеси кислот 450 мл HCl + 50 мл HNO_3 + 500 мл H_2O с нагревом. Травление контролировали по времени для равномерности.

Толщину азотированного слоя рассчитывали как половину среднего значения суммы слоев с двух поверхностей образца; при азотировании всего объема металла – половину толщины образца. Пример микроструктуры образцов после обработки 10 и 16 ч представлен на рисунке 9.

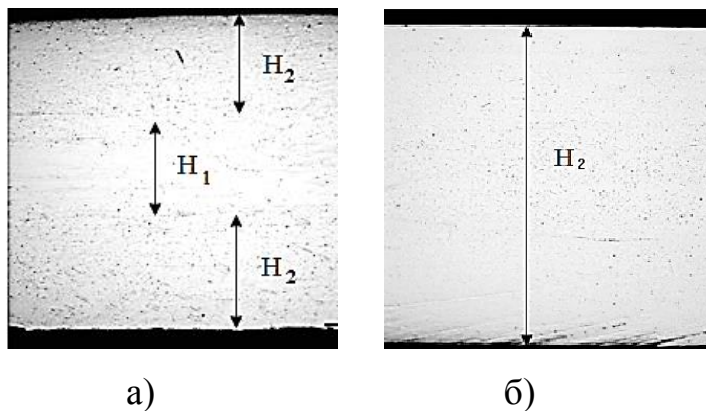


Рисунок 9 – Микроструктура образцов толщиной 1,2 мм из сплава ВЖ171 после азотирования 10 (а) и 16 (б) часов, $\times 100$; H_1 – толщина неазотированного слоя, H_2 – толщина азотированного слоя

Для определения характеристик частиц нитридов проводили подготовку и измерение размера, формы, доли фазы в зависимости от расстояния от поверхности с помощью специализированной программы компьютерной

обработки и анализа изображений. Пример обработанных изображений показан на рисунке 10.

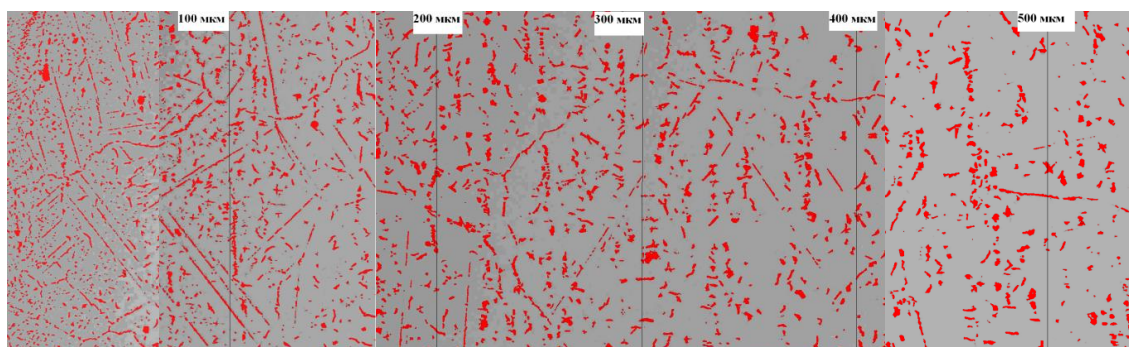


Рисунок 10 – Структура сплава (x2500) после обработки изображения (шлиф по всей толщине листа, числа на рисунках – расстояние от поверхности)

Для набора достаточного количества данных проводили измерения с более чем трех образцов. Для каждой точки считали от 150 до 300 частиц. Ошибка средних размеров не превышала 10 % при доверительном интервале 95 %.

Электронномикроскопические исследования сплавов проводили на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) на приборе с кремниевым дрейфовым детектором (ускоряющее напряжение 200 кВ, локальность 3 нм, включая сканирующую просвечивающую электронную микроскопию STEM) и на автоэмиссионных высокоразрешающих растровых электронных микроскопах (РЭМ) при ускоряющих напряжениях 20 и 30 кВ. Локальный химический состав образцов определяли количественным ЭЗМА с энергодисперсионным анализатором. Диапазон регистрируемых микроанализатором элементов для количественного анализа – от Na до U, локальность 1 мкм², глубина 1 мкм. Изображения в режиме СОМРО формировались обратноотраженными электронами; контраст зависел от среднего атомного номера фазы.

Температуры фазовых превращений определяли методом дифференциального термического анализа (ДТА) на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК): цилиндры диаметром 4 мм и высотой 1 мм

нагревали и охлаждали с постоянной скоростью 20 °С/мин в атмосфере гелия. Средние значения температур определяли по результатам испытаний 3 образцов.

Жаростойкость исследовали до 100 ч для экспериментальных сплавов и до 900 ч для ВЖ171 по ГОСТ 6130-71 «Методы определения жаростойкости» при 1000–1200 °С. Каждый образец для взвешивания вынимался из печи сначала через каждые 25 часов, а при достижении в сумме 100 ч – через каждые 100 ч.

Параллельно с взвешиванием на отдельном контрольном образце изучали микроструктуру. Глубину коррозионного слоя ($H_{к.с.}$) рассчитывали как половину разности между средними значениями толщины неповрежденного металла (H_1 и H_2 на рисунке 11) и исходной толщиной образца.

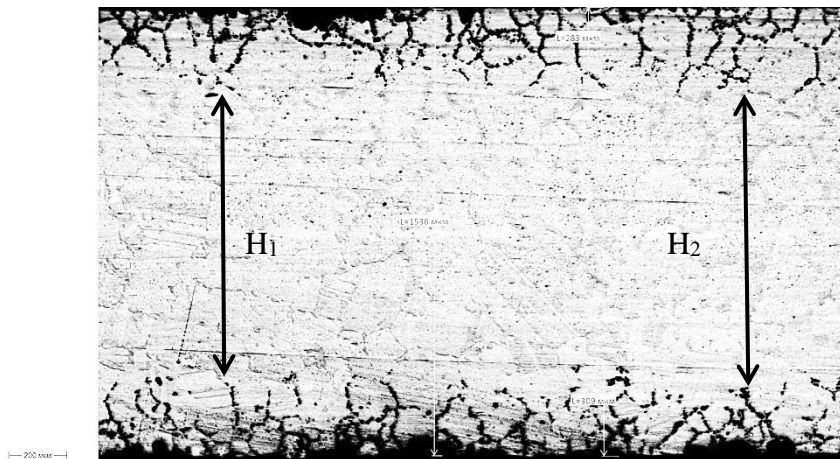


Рисунок 11 – Микроструктура образца сплава ВЖ171 после выдержки при 1100 °С, 900 ч, x100 (H_1 , H_2 – толщина неповрежденного металла)

Кратковременные свойства (предел прочности σ_b , относительное удлинение δ , условный предел текучести $\sigma_{0,2}$) определяли при растяжении при температурах 20 и 1000 °С по ГОСТ 1497-84 «Металлы. Методы испытаний на растяжение», ГОСТ 9651-84 «Металлы. Методы испытаний на растяжение при повышенных температурах». Прочность сварных образцов (прочность металла шва), выполненных АрДЭС, определяли в варианте со снятым проплавом и выпуклостью.

Испытания на длительную прочность проводили по ГОСТ 10145-81 «Металлы. Метод испытания на длительную прочность» на компьютеризированных стендах при 1000–1200 °С. Машины предусматривают испытание образцов в диапазоне нагрузок от 18 до 400 МПа. Испытания на растяжение и длительную прочность проводились на плоских образцах толщиной 1,2–1,5 мм с шириной рабочей части 10 мм (рисунок 12).

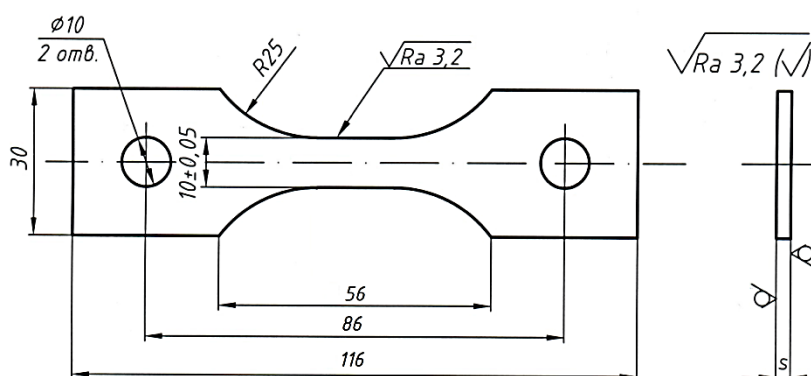


Рисунок 12 – Образец для испытаний на растяжение (s – толщина образца)

Доверительные интервалы для средних значений механических свойств рассчитывались по уравнению Стьюдента [109] при доверительной вероятности $\alpha = 0,95$.

После высокотемпературных обработок (отжиг после прокатки, азотирование, изотермическая выдержка) микротвердость по Виккерсу (с индентором 0,98 Н) измеряли на поперечных шлифах. Предел погрешности при измерении не превышал 2 % от среднего значения при доверительном уровне 95 %.

Штампуемость материала оценивали в соответствии с требованиями ГОСТ 17040-80 «Элементы штампуемых деталей». Коэффициент выдавки определяли по формуле

$$K_{\text{выд}} = H_{\text{к}} / D_{\text{м}} - S, \quad (2)$$

где $H_{\text{к}}$ – высота купола, мм;

$D_{\text{м}}$ – диаметр матрицы, мм;

S – толщина листа, мм.

Предельно допустимое значение коэффициента устанавливали, исходя из максимального отношения высоты купола к диаметру пуансона при условии, что заготовки не разрушались, а качество поверхности оставалось удовлетворительным.

Испытания на гибку выполняли с применением матрицы с углом 90° на прямоугольных образцах размером 40×80 мм. Диапазон степеней деформации составлял 17–50 %, относительные радиусыгиба варьировались в пределах $(0,5-2,5) \cdot S$. По результатам испытаний определяли минимальный относительный радиусгиба, при котором в листовой заготовке не возникало трещин.

Склонность экспериментальных композиций к образованию горячих трещин при сварке исследовали без присадочного материала на образцах в состоянии поставки – после прокатки и отжига. Испытания проводили на установке ЛТП1-6 по методике, разработанной в МГТУ им. Н. Э. Баумана [110, 111]: в ходе сварки металл шва подвергается деформации растяжением. Критерием оценки служила максимальная (критическая) скорость деформации $V_{кр}$, при которой трещинообразование в образце еще не наступает.

ГЛАВА 3 ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И УПРОЧНЕНИЕ ЖАРОПРОЧНОГО ДЕФОРМИРУЕМОГО СВАРИВАЕМОГО NI-CO СПЛАВА ПРИ ВНУТРЕННЕМ АЗОТИРОВАНИИ

Анализ литературы показал недостаточность знаний в области кинетики структурообразования и упрочнения при внутреннем азотировании, необходимых для создания промышленных технологий обработки жаропрочных никелевых сплавов. В связи с тем, что жаропрочный деформируемый свариваемый упрочненный нитридами Ni-Co сплав марки ВЖ171 имеет преимущества по комплексу свойств перед всеми известными материалами исследуемого класса, закономерности формирования структуры при внутреннем азотировании в данной работе были изучены на этом сплаве.

3.1 Исследование влияния параметров высокотемпературного внутреннего азотирования на структуру сплава ВЖ171

3.1.1 Влияние процесса внутреннего азотирования на фазовый состав

На образцах листового проката толщиной 1,3 мм сплава ВЖ171 в состоянии после прокатки и рекристаллизационного отжига исследовали фазовый состав и структуру сплава. Микроструктура сплава состоит из зерен размером 10–25 мкм. По границам зерен наблюдаются частицы карбидов типа M_6C на основе вольфрама и хрома размером от 0,5 до 6 мкм, равномерно распределенные по объему металла, однако суммарная доля выделений невелика – рисунок 13.

Содержание азота в сплаве по данным химического анализа 0,0014 масс. %.

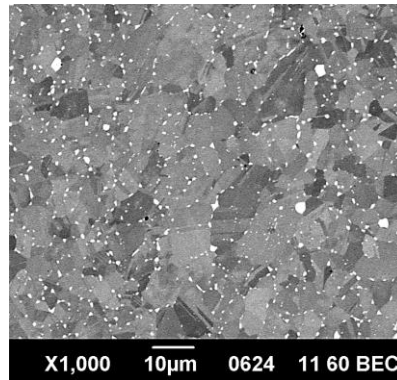


Рисунок 13 – Микроструктура листа из сплава ВЖ171 после прокатки и отжига, x1000

Для исследования нитридных фаз была проведена ХТО образцов в атмосфере азота с выдержкой в течение от 5 до 28 часов. Температура обработки – стандартная для сплава ВЖ171, указанная в паспорте на сплав и в действующей на тот момент технологической инструкции ТР 1.595-3-892-2010: на 150–200 °С ниже начала плавления (далее – стандартная температура).

На рисунке 14 представлена микроструктура сплава ВЖ171 после внутреннего азотирования при выделении нитридов по всему объему материала. В зависимости от расстояния от поверхности структура азотированного металла различается. Можно выделить три зоны: поверхностную, центральную, и переходную между ними (рисунок 14 (*а, в, б* соответственно)). На рисунке 14 *а* сплошная линия показывает условную границу поверхностной и переходной зоны. У поверхности зеренная структура и нитриды наиболее мелкие, по границам зерен присутствуют вытянутые выделения; в переходной зоне нитриды и зерна матрицы значительно крупнее; наиболее удаленная от поверхности зона отличается нитридами большего размера и компактной формы, а также практически отсутствием вытянутых частиц по границам зерен. Согласно ранее проведенным исследованиям сплава ВЖ171 [55], вблизи поверхности формируются нитриды на основе Cr_2N и TiN , редко $(\text{W}, \text{Mo})_2\text{N}$, а в центральной зоне в подавляющем большинстве на основе TiN с растворенным в них хромом. Нитриды $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{N}$ имеют ГЦК решетку, как и матрица сплава. При большем увеличении видно, что нитриды могут быть различной формы: вытянутые,

кубической, состоящие из частиц, также встречаются округлые частицы и в виде дендритов – рисунок 15.

Если времени ХТО недостаточно для прохождения азотирования до центра образца, уменьшается протяженность обозначенных зон, однако особенности микроструктуры и фазового состава сохраняются.

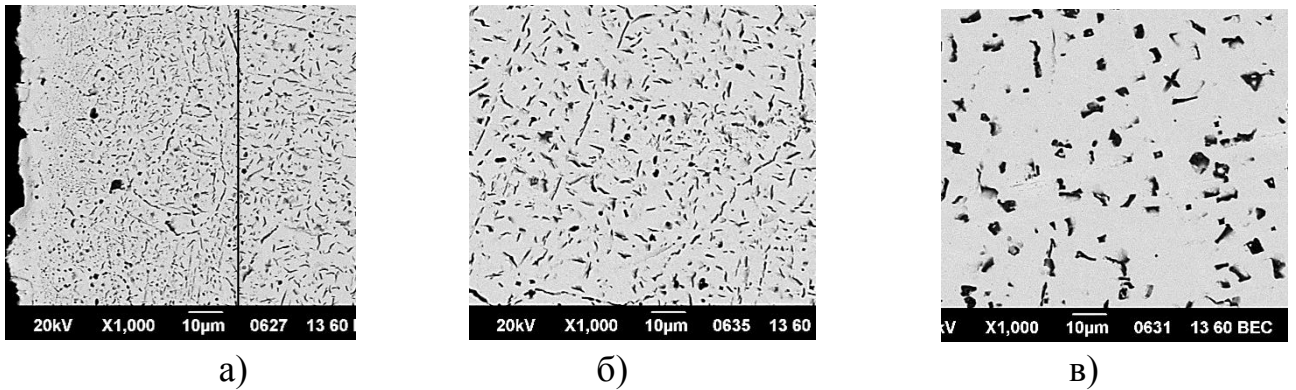


Рисунок 14 – Микроструктура сплава ВЖ171 после азотирования, x1000, РЭМ:

а) зона около поверхности образца, б) переходная зона, в) центральная зона

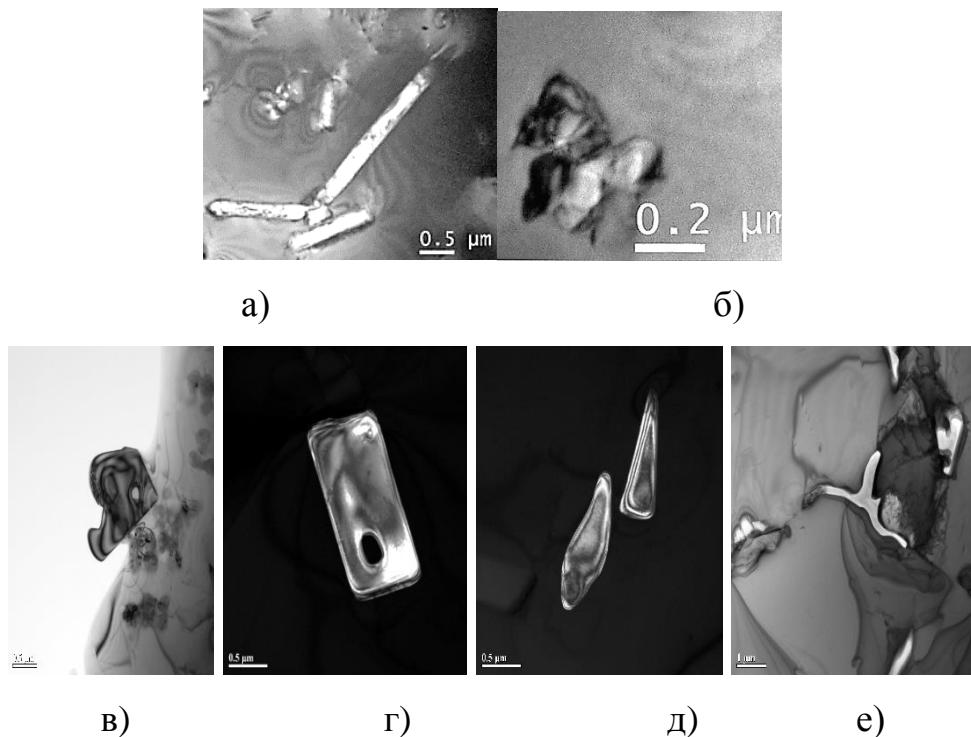


Рисунок 15 – Частицы нитридов разной формы в сплаве ВЖ171, ПЭМ

3.1.2 Химический состав нитридов

На образцах после ХТО на растровом и просвечивающем электронных микроскопах провели ЭЗМА более 170 частиц нитридов размером не менее 1 мкм.

Установлено, что химический состав нитридов меняется от частицы к частице. Помимо азота и титана, в них выявляются никель, хром, кобальт, вольфрам и молибден. В таблице 5 приведены минимальные и максимальные концентрации этих элементов, полученные ЭЗМА на РЭМ нитридов из поверхностной зоны глубиной до 70 мкм и из центральной части образца после азотирования на всю толщину металла в течение 16 часов. Видно, что в центре образца по сравнению с зоной около поверхности почти вдвое снижается содержание хрома и увеличивается титана, в то время как количество остальных элементов меняется незначительно.

Таблица 5 – Концентрация химических элементов в нитридах в сплаве ВЖ171 после азотирования, РЭМ

Место анализа	Интервал содержания в нитридах, масс. %					
	Ti	Cr	Co	Ni	Mo	W
Поверхностная зона	3,9÷33,5	20,0÷41,3	2,2÷21,7	2,5÷23,4	0,4÷0,7	0,5÷6,6
Центр образца	8,5÷50,2	10,9÷26,1	3,9÷22,1	4,1÷23,1	0,3÷1,4	1,0÷7,1

Такой состав нитридов можно объяснить растворением легирующих элементов сплава в нитридах титана или хрома с пропорциональным их замещением. Различия в составах нитридов между поверхностной и центральной зонами обусловлены ходом процесса внутреннего азотирования – формированию в поверхностном слое нитридов на основе хрома или с его повышенным содержанием. Результаты ЭЗМА двух частиц нитридов на ПЭМ показаны на рисунке 16.

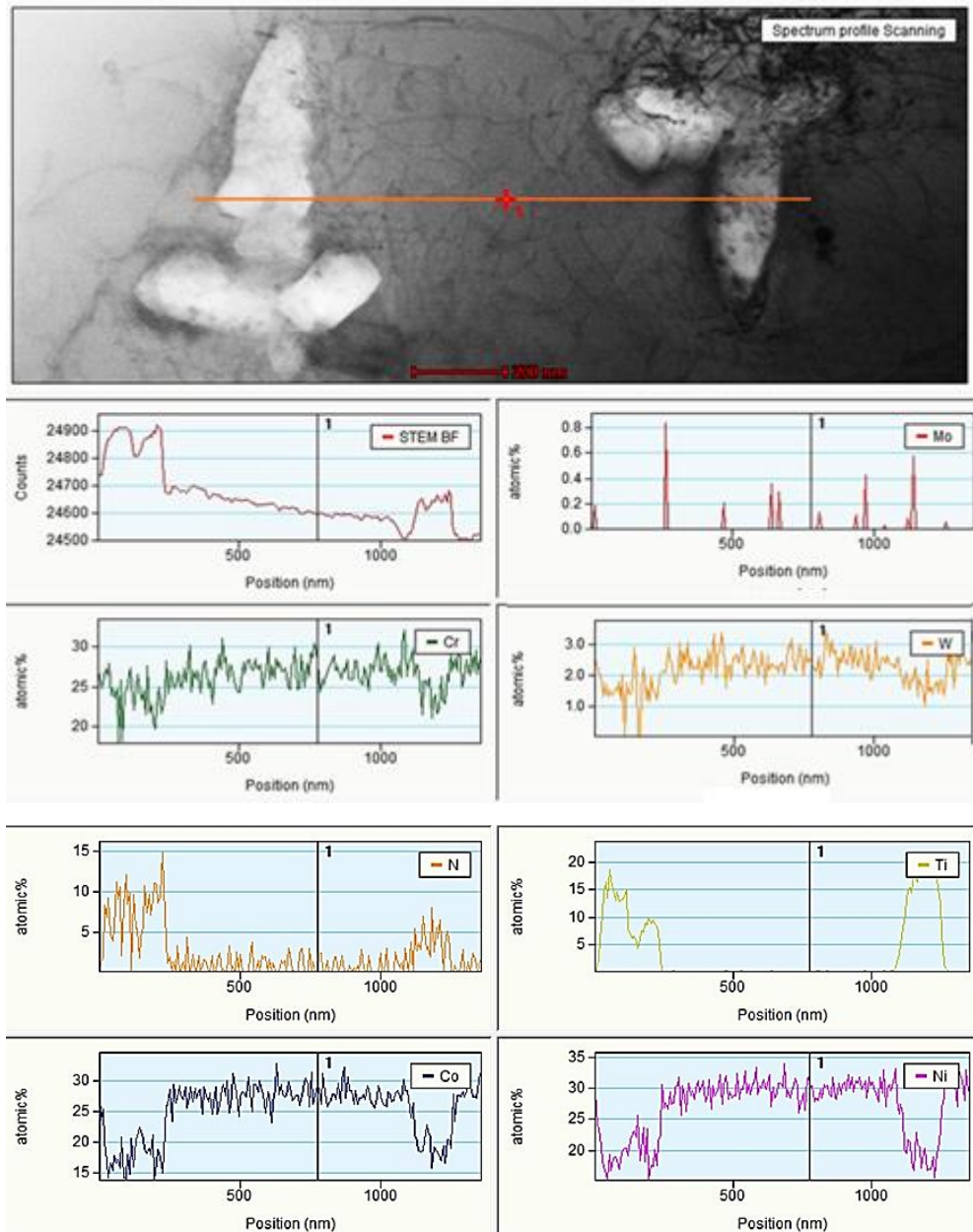


Рисунок 16 – ЭЗМА нитридов в сплаве ВЖ171, ПЭМ

После обработки данных были выявлены линейные зависимости между содержанием легирующих элементов в нитридах – рисунок 17. В центральной зоне количество титана обратно пропорционально концентрации компонентов сплава (хрома, никеля, кобальта, вольфрама). Около поверхности, где содержание азота повышено, наблюдается большой разброс данных. Содержание титана и хрома обратно пропорционально друг другу.

Исследование сплава при других режимах ХТО показало, что продолжительность обработки не меняет характер зависимостей.

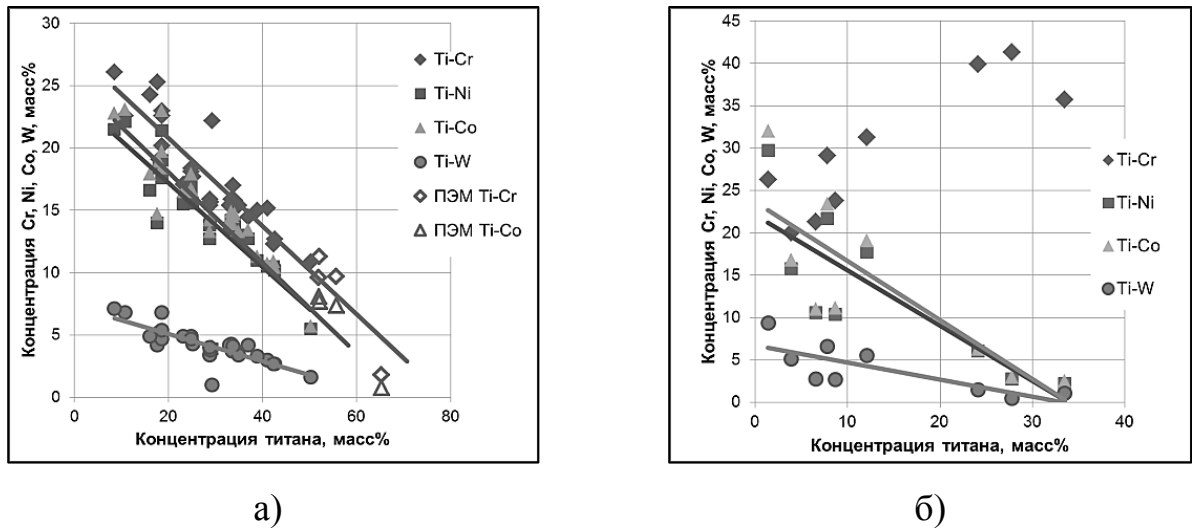


Рисунок 17 – Соотношение легирующих элементов сплава в нитридах при азотировании в течение 16 часов: а) в центре образца; б) в поверхностном слое

Выявленное наличие в нитридах значительных количеств компонентов сплава может быть объяснено разными причинами. В литературном обзоре показано, что нитриды титана и хрома обладают широкой областью гомогенности, могут образовывать друг с другом твердые растворы и содержать в себе другие компоненты сплава. Однако необходимо учитывать, что при ЭЗМА, в случае близости размера анализируемой частицы и разрешающей способности метода, возможны ошибки по причине попадания вещества матрицы в анализируемый объем. Это может быть связано как с размером частицы в плоскости шлифа, так и с недостаточной ее толщиной. Кроме того, наличие материала матрицы в нитриде возможны по причинам захвата твердого раствора кристаллом нитрида в процессе его роста. Например, на рисунке 15 *в, г* заметны дефекты в прямоугольных частицах, представляющие собой включения иной фазы, в том числе матрицы, или конгломерат из разных фаз (рисунок 15 *е*).

ЭЗМА на РЭМ в данной работе определяли состав частиц размером более 1 мкм. Для оценки ошибки в результатах исследования химического состава нитридов, связанной с захватом матрицы сплава, были проанализированы зависимости содержания компонентов – титана, вольфрама и никеля от размера частиц на шлифе – рисунок 18. Видно, что связь между этими величинами отсутствует.

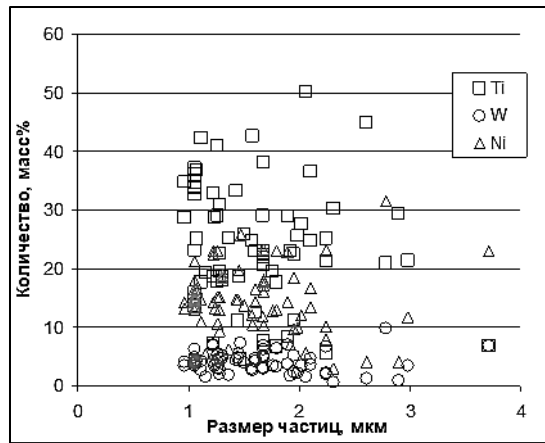


Рисунок 18 – Содержание титана, никеля и вольфрама в нитридах разных размеров в сплаве ВЖ171 (данные ЭЗМА на РЭМ)

Исследование¹⁾ образцов сплава ВЖ171 после азотирования с более высокой (<10 нм) локальностью, было проведено на ПЭМ, на просвет, с толщиной исследуемой зоны не больше 100 нм – таблица 6. Видно, что и в этом случае в нитридах титана присутствуют хром, кобальт и никель.

Таблица 6 – Содержание легирующих элементов в нитридах в сплаве ВЖ171, ПЭМ

Анализируемая частица	Содержание компонентов сплава в нитридах, масс. %				
	Ti	Cr	Co	Ni	N
Рисунок 15 в	65,3	1,81	0,77	2,11	30
Рисунок 15 г	55,7	9,7	7,4	12,6	14,5
Рисунок 15 д	52,1	11,3	7,7	15,8	13,1
Рисунок 15 е	51,9	9,6	8,1	11,3	19

Нанесение полученных данных на рисунок 17 а показывает их соответствие обсуждавшимся выше результатам ЭЗМА на РЭМ.

Полученные данные позволяют проследить эволюцию нитридных фаз в процессе внутреннего азотирования: от поверхностных слоев к центральным

¹⁾ Анализ химического состава и микроструктуры на просвечивающем электронном микроскопе проведен Манохиным С.С. (Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия)

областям образца. В сплаве ВЖ171 на ранних стадиях обработки формируются частицы нитридов титана. При продолжении азотирования после выделения нитридов по всему объему металла, отмечается повышение содержания хрома и во всех зонах образца. Далее проходят процессы образования нитридов на основе хрома, в первую очередь в поверхностной зоне.

3.1.3 Кинетика структурных изменений в процессе внутреннего азотирования

Использование упрочняемых внутренним азотированием сплавов в качестве материала для деталей ГТД во многих случаях связана с необходимостью проводить ХТО на тонкостенных деталях разной толщины, составляющих один узел. Например, жаровая труба камеры сгорания ГТД, для которой, в первую очередь, выгодно использовать азотируемые сплавы, может состоять в зависимости от конструкции, из сваренных между собой деталей толщиной от 0,8 до 1,2 мм. Кроме того, в некоторых случаях необходимо обрабатывать детали бóльшего сечения, в том числе, получая слой нитридов заданной глубины. Для правильного выбора режимов обработки необходимо подробно изучить кинетику процесса внутреннего азотирования.

Как отмечалось в главе 1, толщина слоя в наибольшей степени зависит от температуры азотирования, а затем от времени выдержки. Для определения кинетики процесса азотирования были исследованы листовые образцы сплава ВЖ171 толщиной 1,2–2,8 мм. Обработка проводилась при температурах: 1100 °С, стандартной для сплава ВЖ171, на 20 °С выше стандартной в течение 10–40 ч. Микроструктура после ХТО в течение 40 ч представлена на рисунке 19.

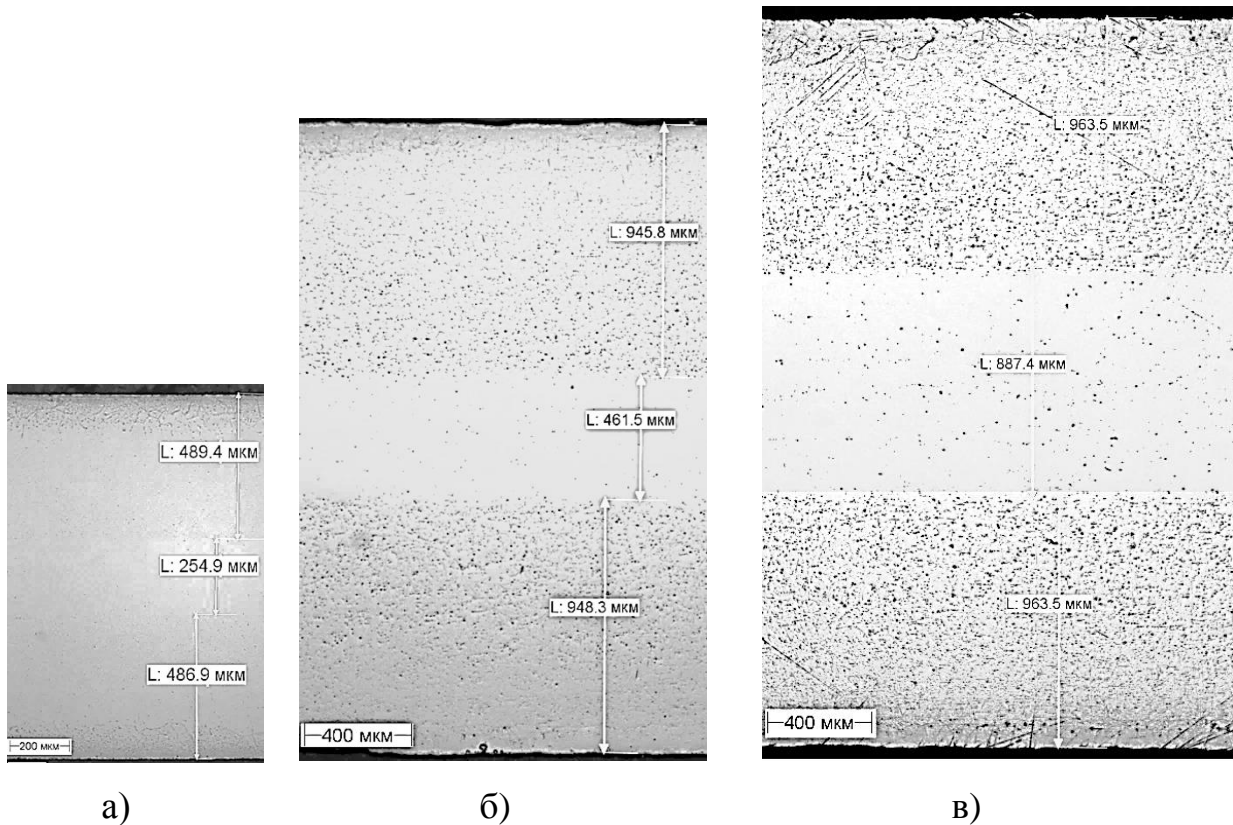


Рисунок 19 – Микроструктура листов из сплава ВЖ171 после 40 ч азотирования при температурах: а) 1100 °С (1,2 мм), x100; б) стандартной (2,3 мм), x50; в) стандартной +20 °С (2,8 мм), x50

После выдержки 40 ч при температуре 1100 °С средняя толщина азотированного слоя составила 0,49 мм, при стандартной – 0,95 мм, а при стандартной +20 °С – 0,96 мм. Азотирование же в течение 15 часов образцов толщиной 1,2 мм обеспечивает выделение нитридных частиц практически по всему объему металла при вышеуказанных температурах, в то время как при 1100 °С для этого требуется больше 40 ч.

Коэффициент диффузии, по закону Аррениуса, зависит от температуры экспоненциально, то есть при повышении температуры диффузия азота в сплаве значительно ускоряется. Эксперимент показал, что повышение температуры почти на 100 °С увеличивает толщину нитридного слоя почти в два раза при том же времени обработки. Увеличение температуры на 20 °С не приводит к значительному утолщению слоя.

Полученные данные говорят о возможности производства деталей из сплава ВЖ171 толщиной до 2 мм с азотированием по всему объему металла при разумных сроках обработки (до 45 часов) при промышленном производстве.

Анализ результатов показал, что дальнейшее исследование кинетики внутреннего азотирования целесообразно проводить при стандартной для сплава ВЖ171 температуре. Время выдержки варьировали от 5 до 72 ч, толщину образцов от 1,2 до 3,0 мм.

Установлено, что изменение толщины поверхностной и суммы поверхностной и переходной зон (расстояние от поверхности до центральной зоны) выделения нитридов, а также размера частиц в зависимости от времени азотирования хорошо (с коэффициентом детерминации $R^2 > 0,92$) описывается степенными функциями. Зависимости показаны на рисунках 20–21, где видно, что толщина поверхностной и расстояние от поверхности до центральной зоны расширяются пропорционально времени азотирования в степени $\sim 0,5$ ($H_{п.з.} = 8,48\tau^{0,52}$, $H_{ц.з.} = 45,40\tau^{0,51}$) при этом размер нитридов увеличивается пропорционально времени в степени $\sim 0,3$ ($L_{п.з.} = 0,26\tau^{0,30}$, $L_{ц.з.} = 0,49\tau^{0,36}$).

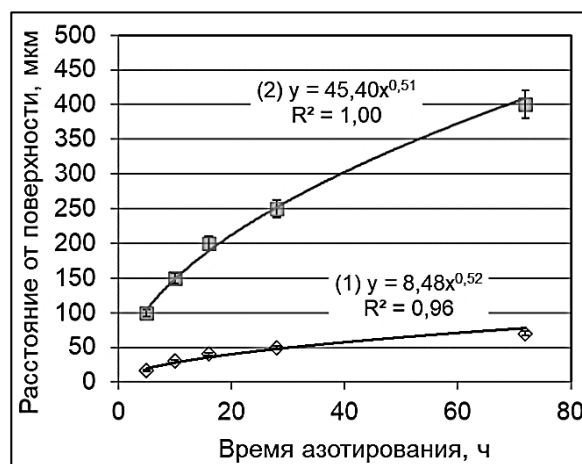


Рисунок 20 – Влияние времени азотирования на размер зон: 1 – граница поверхностной зоны, 2 – граница переходной и центральной зоны

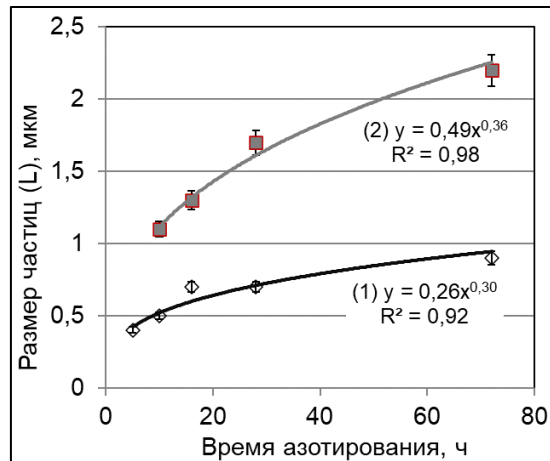


Рисунок 21 – Влияние времени азотирования на размер нитридов: 1 – в зоне у поверхности, 2 – в центральной зоне (в зоне ближе к центру)

При этом количество нитридной фазы при сквозном азотировании снижается от ~10,5 % с края образца до ~5,5 % в центре – рисунок 22.

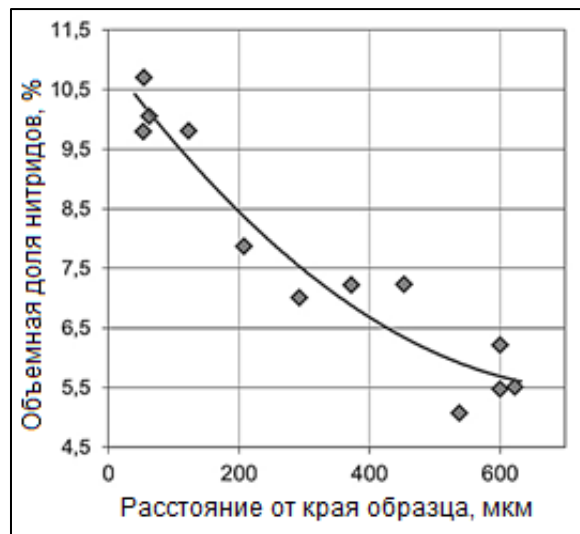


Рисунок 22 – Объемная доля нитридов в зависимости от расстояния от поверхности образца

Далее рассматривали процесс формирования всего слоя нитридов. Среднюю толщину азотированного слоя с учетом значений с одной и с другой стороны от поверхности измеряли на образцах толщиной 1,2 мм после выдержек в течение 5, 8, 10 и 16 часов. При большем времени обработки – 28, 40 и 48 часов, из-за

смыкания слоев нитридов с двух сторон, исследования проводили на образцах толщиной 3 мм.

Анализ полученных результатов показал, что толщина всего азотированного слоя, также как и зон в этом слое (рисунок 20), прямо пропорциональна квадратному корню из времени обработки (рисунок 23). Это подтверждает предположение о диффузионной природе процесса высокотемпературного азотирования.

Полученные результаты можно оценить количественно.

В простейшем варианте толщина слоя растущей фазы может быть рассчитана на основании решения второго уравнения Фика по формуле

$$H = (2 \cdot D_N \cdot \tau)^{1/2} \quad (3)$$

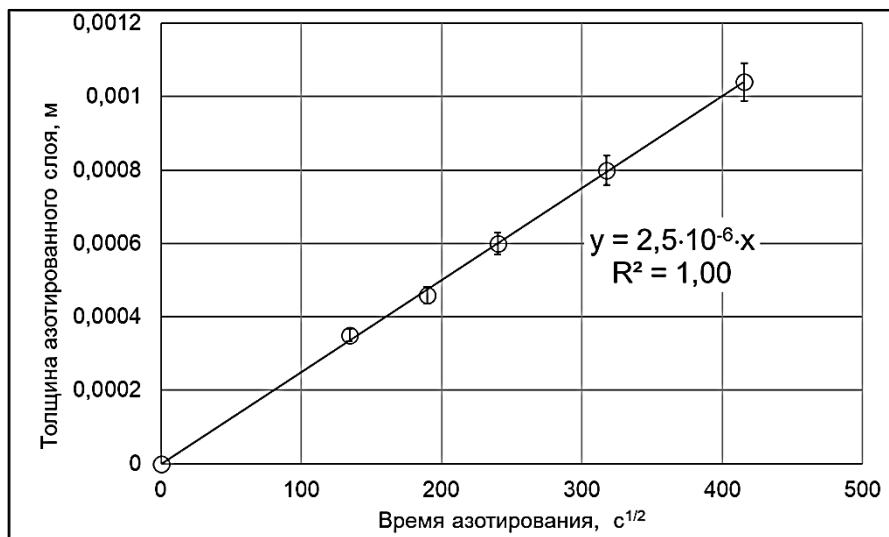


Рисунок 23 – Зависимость толщины азотированного слоя от времени ХТО в степени $\frac{1}{2}$

Это уравнение подходит для одинарных и бинарных систем. Анализ опубликованных данных показал возможность ряда допущений при исследовании многокомпонентных сплавов. Например, можно рассматривать азотируемые материалы, как псевдобинарные, с гомогенной матрицей, нейтральной к азоту, с растворенными в ней нитридообразующими элементами [79, 112].

Используя экспериментальный результат – толщину слоя, равную 460 мкм, после 10 часов обработки (рисунок 23), получим: $D_N = 2,9 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$.

Это значение с учетом химического состава исследуемого сплава близко к опубликованным значениям коэффициента диффузии азота при температуре 1100 °С: $1 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ для сплава Ni – 20 % Cr – 2 % Ti (масс. %) [60], $0,96 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ для Ni – 25 % Cr – 15 % Co – 10 % W – 2 % Ti (масс. %) [35].

По теории Вагнера [59] более точный расчет толщины слоя нитридной фазы Н дает преобразование формулы (1) с учетом поправочного множителя γ , зависящего от концентраций азота в нитридах и матрице, и растворенных нитридообразующих элементов

$$H = (2 \cdot \gamma \cdot D_N \cdot \tau)^{1/2} = k_N \cdot \tau^{1/2}, \quad (4)$$

где k_N – константа скорости параболического роста.

Для представленной на рисунке 23 зависимости для времени в секундах получаем

$$H = 2,5 \cdot 10^{-6} \cdot (\tau)^{1/2} \quad (5)$$

В нашем случае для сплава $k_N = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}/\text{с}^{1/2}$, что сопоставимо с опубликованными данными работ [37, 60] для никелевого сплава, содержащего (масс.) 20 % Cr и 2 % Ti (при температурах 1040 °С и 1100 °С k_N равна $0,3 \cdot 10^{-6} \text{ м}/\text{с}^{1/2}$ и $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}/\text{с}^{1/2}$ соответственно). Для сплава NS-163 системы Co-Fe-Cr-Ni-Ti, упрочняемого внутренним азотированием, при температуре 1093 °С константа k_N равна $1,41 \cdot 10^{-6} \text{ м}/\text{с}^{1/2}$ [36].

Для верификации установленной закономерности были проведены шесть процессов высокотемпературного азотирования со временем выдержки от 5 до 40 часов заготовок из сплава ВЖ171 различной толщины. Соотношение экспериментальных и рассчитанных значений с $R^2=0,99$ (рисунок 24) подтверждает возможность использования для расчетов формулу (5).

Таким образом, полученная зависимость позволяет корректно прогнозировать конечную толщину нитридного слоя в деталях и планировать оптимальные режимы обработки для получения требуемой структуры изделия разной геометрии.

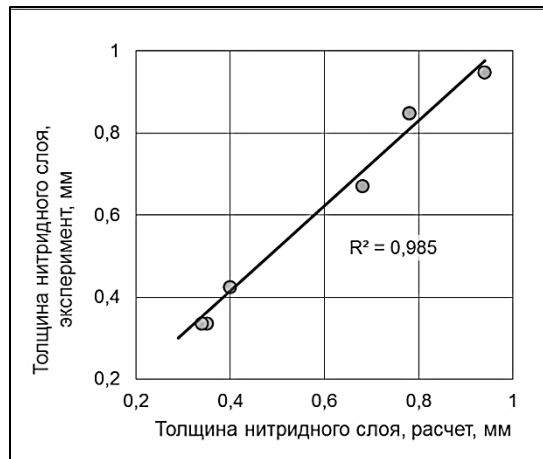


Рисунок 24 – Толщина азотированного слоя: рассчитанная и экспериментальная

Содержание азота в образцах толщиной 1,2 мм после ХТО приведено в таблице 7. При времени выдержки более 16 часов встречные фронты образования нитридов смыкаются, поэтому толщина азотированного слоя принималась равной половине толщины образца, то есть 0,6 мм. Такой подход обеспечивает корректное сопоставление результатов по азотному насыщению при различной продолжительности ХТО. График изменения количества азота в азотированном слое в зависимости от времени выдержки приведен на рисунке 25.

Таблица 7 – Количество азота в образцах сплава ВЖ171 толщиной 1,2 мм после ХТО

Время обработки, ч	Количество азота в образце, % масс.	Толщина азотированного слоя, Н, мм
0	0,0014	0
5	0,48	0,33
10	0,69	0,46
16	0,83	0,60
28	1,23	
72	1,30	

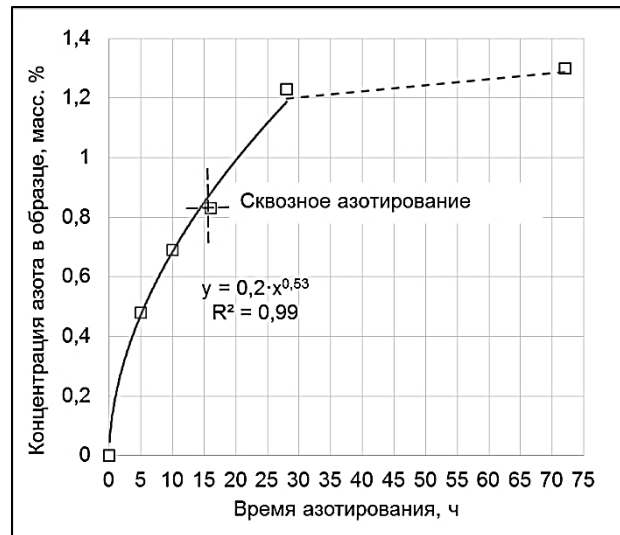


Рисунок 25 – Зависимость количества азота в азотированном слое от времени обработки образца толщиной 1,2 мм

Видно, что концентрация азота на начальных стадиях процесса растет по степенному закону от времени обработки до выделения нитридов по всему объему металла. Однако примерно через 8 часов после встречи фронтов образования нитридов с противоположных сторон образца, скорость роста концентрации заметно падает (в ~ 27 раз). Данный эффект указывает на взаимодействие азота уже только с менее активными нитридообразующими компонентами, в нашем случае с хромом. Похожая закономерность наблюдается для сплава NS-163 системы Co-Fe-Cr, легированного титаном и ниобием, при испытаниях образцов толщиной 1 мм [36].

Проведем анализ кинетики роста нитридных частиц при азотировании. Если рассматривать этот процесс только в рамках диффузионной модели, с упрощениями (сферическая форма частиц, отсутствие их взаимодействия и постоянство градиента концентрации [113]) расчетные размеры существенно превышают наблюдаемые. Так, уже после 10 часов выдержки расчет дает величину около 460 мкм, что на два порядка превышает экспериментальные значения (рисунок 21). Это свидетельствует о недостаточности простого диффузионного подхода для описания реальной кинетики роста нитридных выделений.

В нашем случае средний размер частиц прямо пропорционален времени обработки в степени 1/3. Это соответствует теории Лифшица-Слезова (ЛС-теории), которая предполагает, что после кратковременной диффузионной стадии система переходит в фазу коалесценции. Тогда размер частиц можно рассчитать [114] по уравнению:

$$r^3 = r_0^3 + 4/9 \cdot D_N \cdot \gamma \cdot \tau, \quad (6)$$

где

$$\gamma = \frac{2 \cdot C_\infty \cdot \sigma \cdot \Omega}{R \cdot T}, \quad (7)$$

где C_∞ – растворимость азота в сплаве;

σ – поверхностное натяжение;

Ω – мольный объем;

R – универсальная газовая постоянная.

Если принять ($D_N = 2,9 \cdot 10^{-12}$ м²/с (экспериментально установленный), $C_\infty = 0,01$, $\sigma = 2$ Дж/м², $\Omega = 10^{-5}$ м³/моль) для длительности азотирования 5 часов средний размер нитридов составляет около 0,9 мкм, а после 72 часов достигает примерно 2,2 мкм. Такие результаты хорошо согласуются с экспериментальными наблюдениями.

Количественное согласование расчетной модели с реальными измерениями подтверждает применимость ЛС-теории для описания изменения размера нитридных фаз при проведении внутреннего азотирования.

3.2 Исследование влияния внутреннего азотирования на свойства сплава ВЖ171

3.2.1 Температуры фазовых превращений

На рисунке 26 представлены результаты ДСК сплава ВЖ171 до и после азотирования.

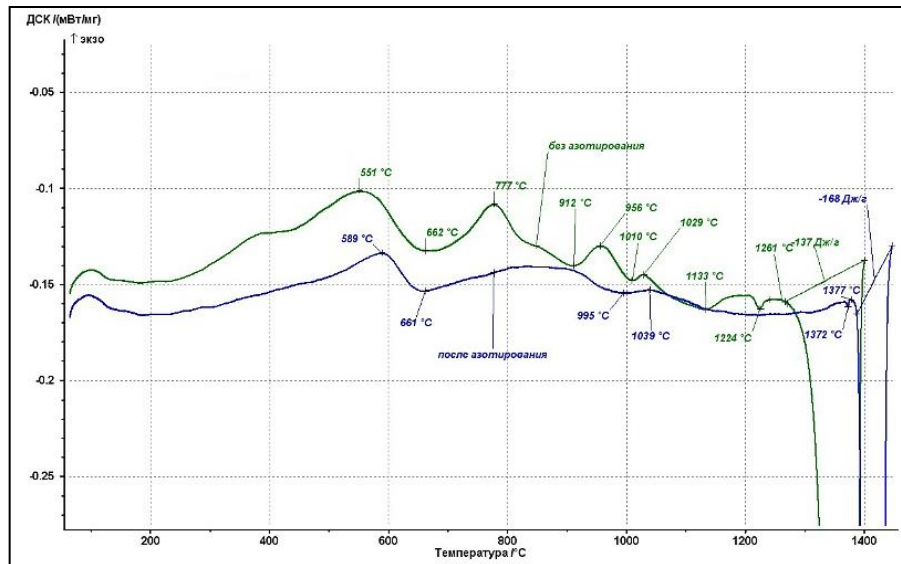


Рисунок 26 – ДСК сплава ВЖ171 до и после азотирования

Графики для двух состояний при температурах выше 700 °С сильно различаются из-за разного химического состава сплава – наличия азота. В исходном состоянии происходит растворение фаз. После азотирования тепловых эффектов значительно меньше, сплав показывает большую фазовую стабильность при повышенных температурах. Видно, что ХТО повышает температуру солидуса более чем на 100 градусов (с 1261 до 1377 °С) из-за образования нитридных фаз, которые забирают из матрицы весь титан.

Упрочнение нитридами напрямую расширяет температурный диапазон работоспособности материала, повышая температуру плавления. Таким образом, примененную обработку можно назвать инструментом создания более теплонагруженных материалов, что является одной из ключевых задач при разработке перспективных жаропрочных сплавов.

3.2.2 Влияние внутреннего азотирования на микротвердость

Микротвердость листовых образцов сплава ВЖ171 была исследована до и после ХТО с выдержкой 20 и 40 часов при стандартной температуре (рисунок 27). После азотирования по данным режимам происходит выделение нитридов по всему объему металла.

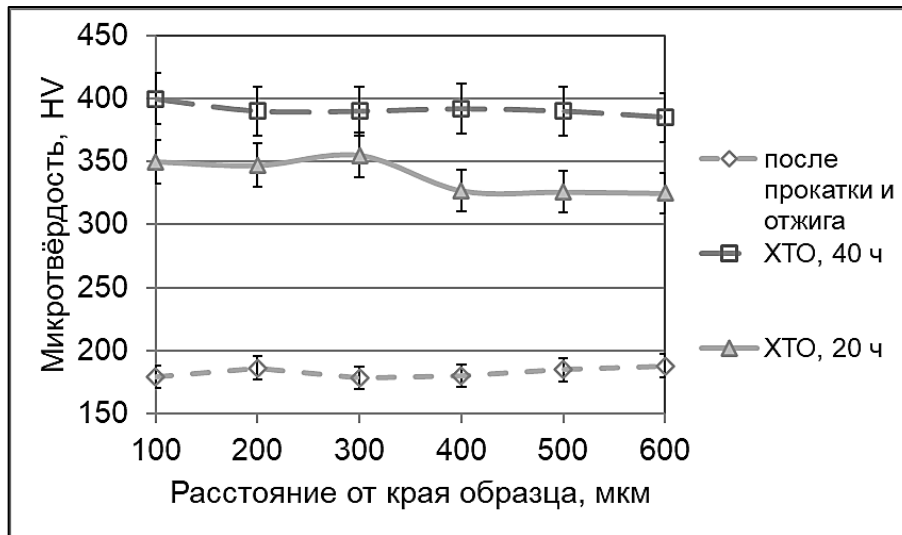


Рисунок 27 – Изменение микротвердости по толщине (от края до середины) листа до и после ХТО за 20 и 40 ч

До ХТО значение твердости одинаково по всей толщине листа и составляло 183 HV. После ХТО наблюдается заметный рост: через 20 часов средняя микротвердость увеличивается в 1,8 раза (до 338 HV), а после 40 часов – в 2,1 раза (до 391 HV). Распределение твердости по образцу остается достаточно однородным: у края значения немного выше, чем в центральной части, но разница не превышает 10%. Подобная картина подтверждает более высокую концентрацию азота у поверхности и его диффузию вглубь материала.

Для получения большей однородности микроструктуры требуется более 20 часов выдержки. Таким образом, при выборе обработки, превышающей по времени сквозное азотирование, может быть достигнуто не только повышение твердости, но и бóльшая однородность структуры и свойств по сечению металла.

3.2.3 Влияние внутреннего азотирования на механические свойства

В таблице 8 представлены результаты механических испытаний листовых образцов толщиной 1,2 мм из сплава ВЖ171 после проведения азотирования в течение от 5 до 72 ч при стандартной температуре.

Таблица 8 – Механические свойства и размер частиц нитридов сплава ВЖ171
(средние значения)

Время азотирования	σ_B^{20}	δ^{20}	σ_B^{1000}	δ^{1000}	τ при $\sigma^{1000}=64$ МПа	$\delta_{\text{длит.}}^{1000}$
ч	МПа	%	МПа	%	ч	%
0	835	90,0	-		1,5	115
5	624	9,7	171	38	29	33,5
10	711	10,0	189	31	81	25,0
16*	812	11,4	206	28	142	20,0
28*	842	9,1	231	32	121	22,5
40*	845	8,4	225	13	59	21,0
72*	770	4,8	229	20	80	20,0

* Сквозное азотирование получено на образце толщиной 1,2 мм

Примечание – «-» – данные отсутствуют.

Видно, что на коротких выдержках при ХТО происходит снижение показателей кратковременной прочности и пластичности, однако значительно возрастает длительная прочность. По мере увеличения времени выдержки до определенного момента наблюдается рост характеристик: σ_B^{20} , σ_B^{1000} , τ^{1000} со снижением удлинения.

После получения сквозного азотирования дополнительные выдержки приводят к незначительному увеличению кратковременной прочности при снижении пластичности и длительной прочности. При слишком длительной выдержке наблюдается ухудшение всех механических свойств, что связано с укрупнением и повышением количества нитридных фаз, в том числе, на основе хрома. Таким образом, оптимальные механические свойства образцов толщиной 1,2 мм из сплава ВЖ171 получаются при времени выдержки 16–20 часов при ХТО.

3.2.4 Влияние внутреннего азотирования на жаростойкость

Стойкость против коррозии в окислительной среде (жаростойкость) – обязательное требование для жаропрочных сплавов, использующихся для деталей

статора наиболее горячих зон газотурбинных двигателей, даже если на материал нанесено защитное покрытие. Разрушение покрытия во время эксплуатации, скол или трещина приводят к проникновению кислорода и деградации материала, и высокая жаростойкость в этих ситуациях позволит дольше проработать детали до разрушения.

На образцах сплава ВЖ171 проводилась изотермическая выдержка на воздухе при температурах 1000 и 1200 °С в течение 100 ч, при 1100 °С – в течение 900 ч.

Зависимости привеса массы образцов до и после ХТО от времени выдержки (до 100 ч) при температуре 1000 °С показаны на рисунке 28.

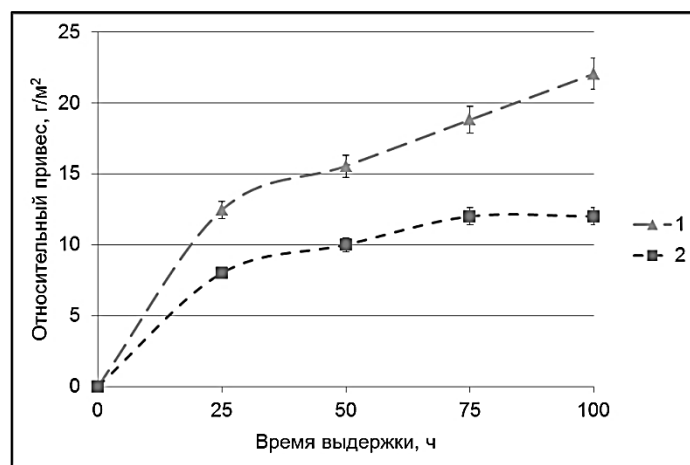


Рисунок 28 – Зависимость привеса массы от выдержки на воздухе при 1000 °С:

1 – до ХТО (после прокатки и отжига); 2 – после ХТО

Видно, что формирование нитридов в процессе ХТО значительно повышает сопротивление окислению, снижая привес массы более чем в два раза, при этом формируется плотный оксидный слой, защищающий материал от дальнейшей коррозии. Это хорошо согласуется с литературными данными [99]. Предположительно, данный эффект связан со снижением интенсивности диффузии кислорода вглубь материала вследствие наличия растворенного азота в матрице и дисперсных нитридных выделений.

При повышении температуры до 1200 °С за 100 ч наступает разрушение поверхностного слоя металла вследствие интенсивного окисления, что может негативно сказаться на долговечности деталей и узлов (рисунок 29).

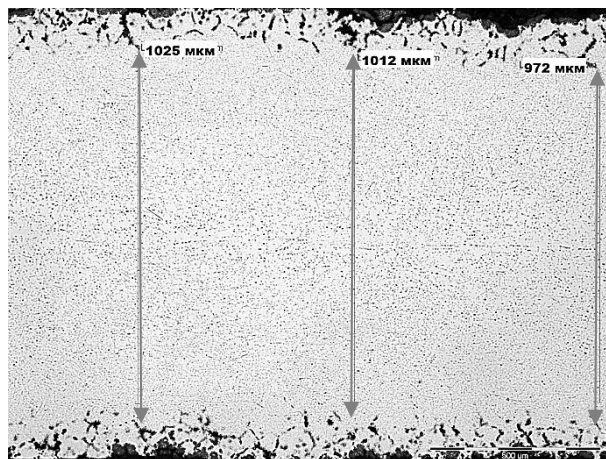


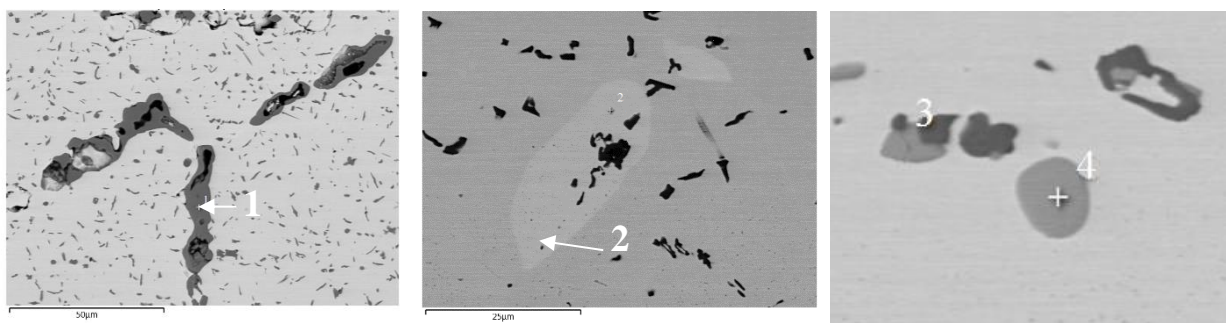
Рисунок 29 – Глубина коррозионных повреждений сплава ВЖ171 после выдержки при 1200 °С в течение 100 ч, x100

На образце толщиной 1,18 мм зона максимальных коррозионных повреждений после 100 часов при 1200 °С составила 104 мкм. Полученные результаты говорят о возможности использования сплава ВЖ171 для коротких ресурсов при температурах до 1200 °С без защитного покрытия.

Для оценки возможности длительной эксплуатации деталей из сплава ВЖ171, упрочняемого внутренним азотированием, выбрана температура 1100 °С.

Также после 900 ч выдержки проводили анализ микроструктуры на растровом электронном микроскопе (рисунок 30).

Состав фаз в сплаве ВЖ171, полученный ЭЗМА, приведен также в таблице 9. В приповерхностной зоне формируются оксиды Cr_2O_3 с незначительным количеством титана в составе (рисунок 30 а, фаза 1 в таблице 9). Фаза 3 – нитрид титана, образовавшийся в процессе ХТО (рисунок 30 в); в его составе определяются легирующие элементы сплава, при этом их содержание изменяется от частицы к частице. Установлено, что после 200 ч выдержки образуются фазы, обогащенные хромом (фазы 2 и 4 на рисунках 30 б, 30 в).



а) x500

б) x1000

в) x2000

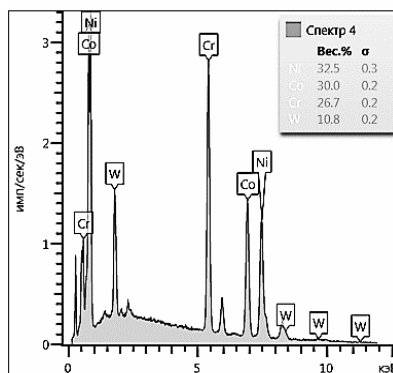
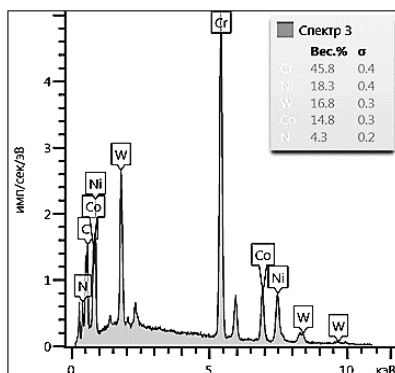
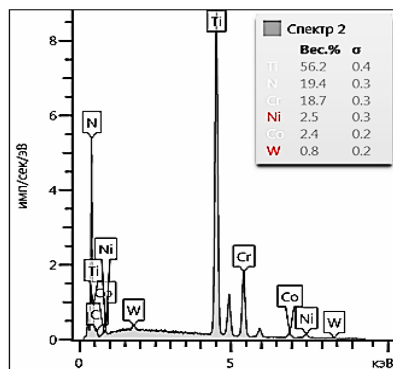
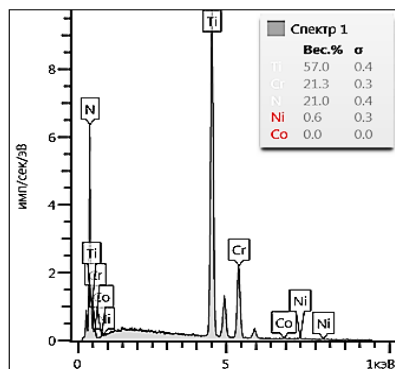


Рисунок 30 – Микроструктура и результаты ЭЗМА образца после выдержки 900 ч (а – край, б, в – центр образца), точки – места ЭЗМА

Таблица 9 – Химический состав фаз в образце после выдержки 900 ч

Фаза на рисунке 30	Химический состав фаз, масс. %						
	Ti	Cr	O	Ni	W	Co	N
1	10	53	32	-	-	-	0
2	-	46	-	18	17	18	4
3	63	7		4	1	4	20
4	-	81		-	3	1,5	9

Примечание – «-» – элементы не обнаружены.

Фаза 4 – комплексный нитрид хрома, появляющийся как отдельное включение по всему объему или в соединении с нитридом титана (рисунок 30 в). Фаза 2, вероятно, π -фаза, ранее выявленная рядом авторов в многокомпонентных никелевых сплавах [35, 60]; в сплаве ВЖ171 в исходном состоянии и после ХТО она отсутствует.

Содержание азота в сплаве (масс. %) при выдержке в воздушной атмосфере растет: в исходном образце 0,8 %, после 100 ч – 0,82 %, после 900 ч – 1,16 %. Это могло способствовать появлению избыточной фазы.

Изменение толщины коррозионного слоя и жаростойкость образцов при 1100 °С за 500 ч приведена на рисунках 31–32.

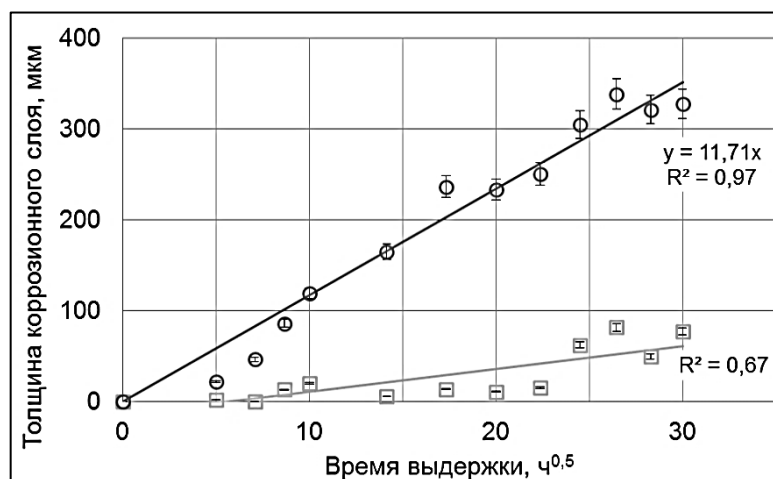


Рисунок 31 – Изменение толщины коррозионного слоя при 1100 °С: \circ 1 – с учетом отслоившейся окалины; \square 2 – толщина отслоившейся окалины

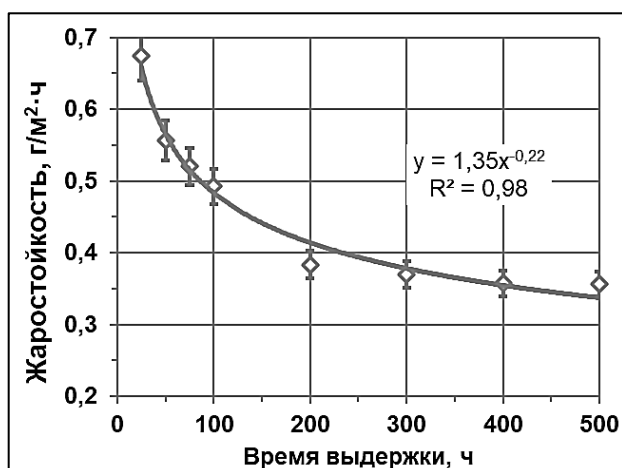


Рисунок 32 – Жаростойкость (скорость окисления) при 1100 °С

Установлено, что зависимость толщины коррозионного слоя от времени выдержки в часах с коэффициентом корреляции, близким к единице, может быть описана формулой

$$H_{\text{к.с.}} = 11,71 \cdot (\tau)^{1/2} \quad (8)$$

Известно, что окисление контролируется диффузией кислорода [85, 115]. Для ВЖ171 с примерно 28 масс. % Cr образующаяся окалина преимущественно представляет собой соединение Cr_2O_3 . Тогда глубину окисления $H_{\text{к.с.}}$ можно выразить как

$$H_{\text{к.с.}}(\tau) = (2 \cdot C_{\text{O}}^0 \cdot D_{\text{O}} \cdot \tau / C_{\text{Cr}}^0)^{1/2}, \quad (9)$$

где C_{O}^0 – концентрация растворенного кислорода в сплаве, ат. %;

D_{O} – коэффициент диффузии кислорода в сплаве, $\text{м}^2/\text{с}$;

C_{Cr}^0 – исходная концентрация хрома в сплаве, ат. %.

Уравнения (8) и (9) фактически совпадают и соответствуют теории внутреннего окисления Вагнера, где глубина оксидного слоя δ является параболической функцией времени [85, 115]:

$$\delta = 2 \cdot \gamma \cdot (D_{\text{O}} \cdot \tau)^{1/2} = k_{\text{O}} \cdot \tau^{1/2}, \quad (10)$$

где γ – поправочный множитель;

k_{O} – константа скорости параболического роста.

По результатам измерения скорости окисления сплава ВЖ171 (рисунок 32) можно сказать, что в течение начального периода (~200 ч) формируется защитный оксидный слой, когда скорость окисления уменьшается от значений 0,67 до 0,36 $\text{г}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$, а затем выходит на квазистационарный уровень вплоть до 500 часов. Локальные ускорения процесса связаны с эпизодами отслоения окалины, характерными для высокотемпературной выдержки в воздушной атмосфере (рисунок 31, нижний график).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что процесс окисления сплава ВЖ171 происходит стабильно и прогнозируемо. Жаростойкость при 1100 °C после 100 ч имеет значение 0,49 $\text{г}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$, после 500 ч – 0,36 $\text{г}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$, что соответствует среднему значению жаропрочных деформируемых свариваемых никелевых сплавов аналогичного применения (рисунок 33).

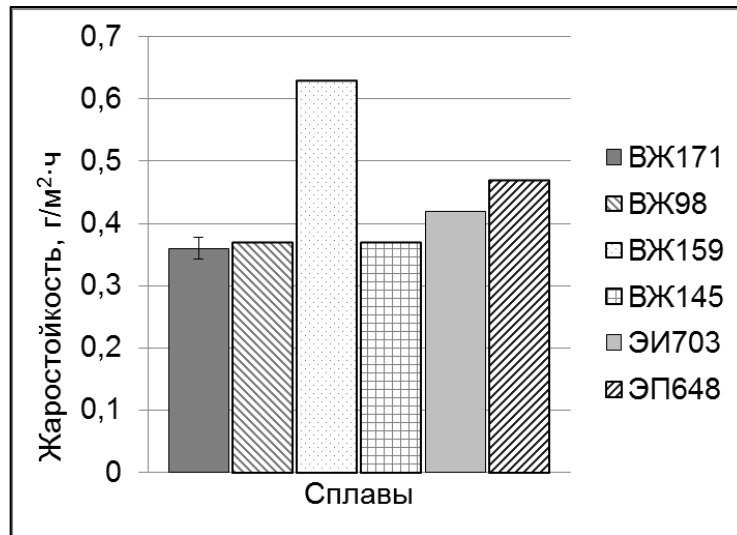


Рисунок 33 – Жаростойкость при температуре 1100 °С жаропрочных никелевых сплавов, применяющихся для горячих узлов ГТД ([20, 116])

Полученные результаты толщины коррозионного слоя можно сравнить со значениями при изотермической выдержке ~1000 часов при 1093 °С, для сплавов фирмы Haynes International Inc., серийных аналогов по применению, упрочняемых за счет твердого раствора, и сплава NS-163, упрочняемого внутренним азотированием, – рисунок 34 [11]. Значение средней толщины слоя аппроксимировали по формуле (8) до времени выдержки 1000 часов при 1100 °С. Видно, что сплавы с нитридным упрочнением – NS-163 и ВЖ171 – имеют практически одинаковую толщину коррозионного слоя, которая почти в 4 раза больше, чем у гомогенных Haynes 230 и Haynes 188. Это говорит о необходимости применения защитных покрытий для азотированных сплавов, работающих длительное время при высоких температурах.

Окисление азотированного ВЖ171 в атмосфере воздуха при 1100 °С до 900 ч следует общим закономерностям для жаропрочных никелевых сплавов. Работоспособность изделий из сплава ВЖ171 при этой температуре подтверждается умеренным ростом толщины оксидной пленки без чрезмерного разрушения металлической основы. После выдержки в течение 900 ч ТПУ (σ , μ) фаз не обнаружено, что связано, скорее всего, с его включением в состав многокомпонентных нитридов элементов их образующих.

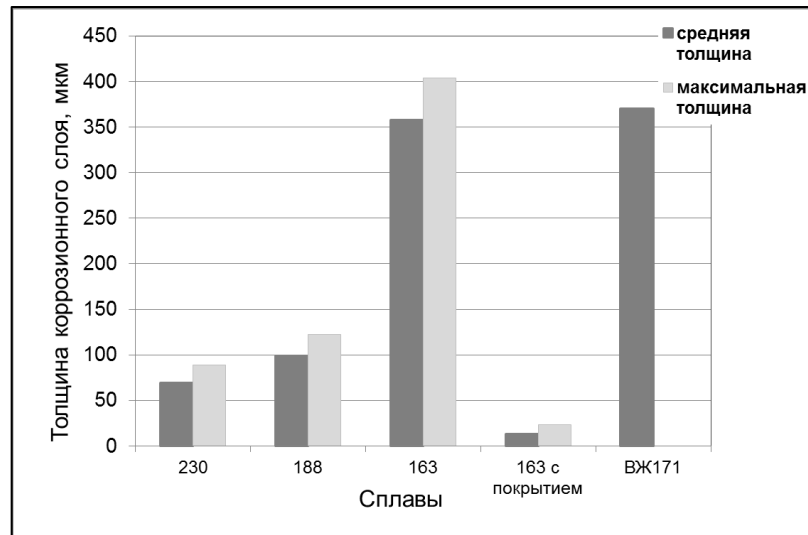


Рисунок 34 – Толщина коррозионного слоя для разных марок сплавов выдержанных 1000 часов при температуре 1093 °С (Haynes 230, Haynes 188, NS-163) и при 1100 °С сплава ВЖ171

Толщина коррозионного слоя растет пропорционально квадратному корню из времени выдержки. Зависимость $N_{к.с.} = 11,71 \cdot \tau^{1/2}$ применима для оценки деградации сплава ВЖ171.

3.3 Влияние вакуумного отжига после ХТО на структуру и свойства сплава ВЖ171

После высокотемпературного азотирования структура сплава находится в неравновесном состоянии. С одной стороны, для обеспечения оптимального уровня механических свойств образцов из сплава ВЖ171 толщиной 1,2 мм необходима выдержка продолжительностью 16–20 ч. С другой стороны, для достижения большей однородности микроструктуры и снижения градиента твердости по сечению требуется выдержка свыше 20 ч. При этом установлено, что при выдержке на воздухе сплав продолжает поглощать азот, даже если его исходное содержание составляет 0,8 масс. %. То есть не удастся одновременно обеспечить требуемый комплекс механических свойств и достаточную структурную и фазовую однородность по всему объему образца.

Установлено, что отжиг в вакууме в течение 6 часов повышает содержание титана в нитридах (у поверхности в 2 раза, в центре образца на 25 %) и снижает количество хрома на 15–25 % – рисунок 36. Перераспределение титана и хрома в нитридах происходит из-за снижения концентрации азота в сплаве одновременно с растворением менее стабильных нитридов на основе хрома. Также происходит рост частиц нитридов на основе титана: с краю образца – в 2 раза, в центре – до 40 %. При более продолжительном отжиге количество нитридной фазы и средний размер ее частиц уменьшается за счет высвобождения хрома из нитридов на основе титана – рисунок 37.

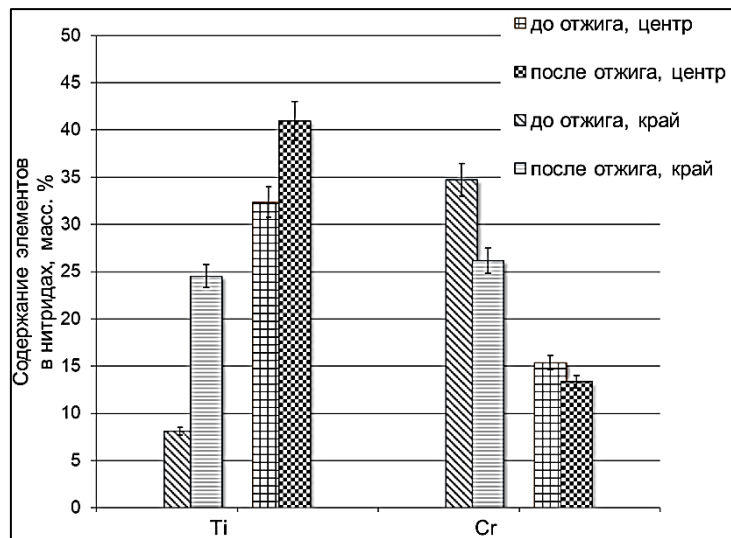


Рисунок 36 – Изменение химического состава нитридов сплава ВЖ171 при вакуумном отжиге в течение 6 часов после азотирования

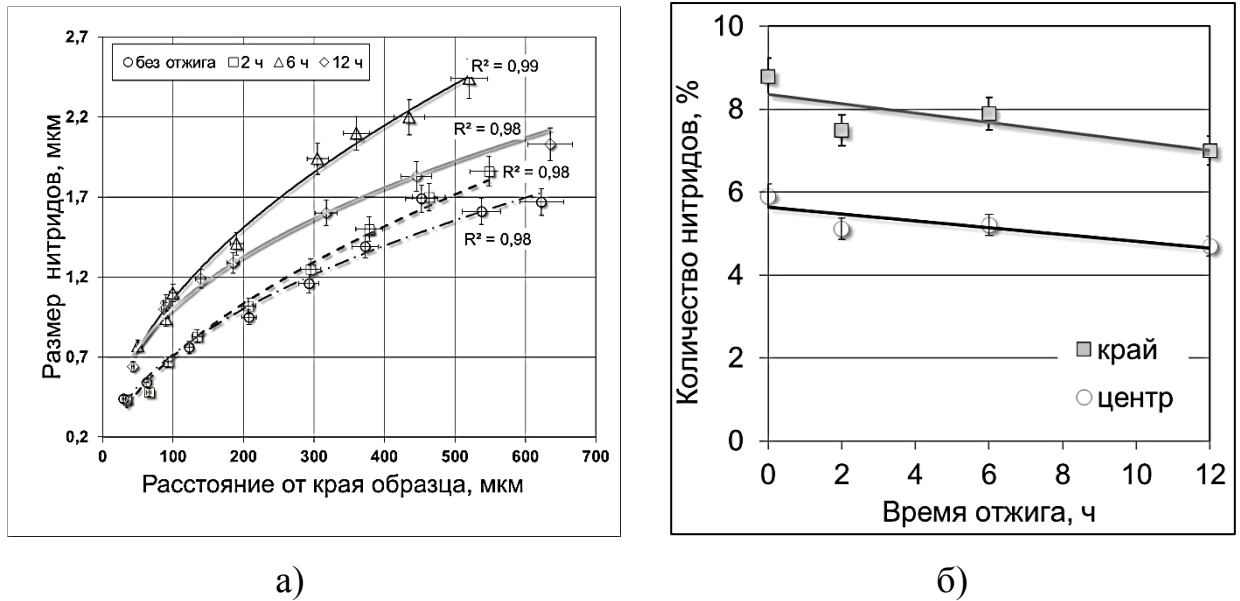


Рисунок 37 – Зависимость размера (а) и количества (б) частиц нитридов от расстояния от поверхности образца и времени отжига

На рисунке 38 представлены результаты соотношения Ti и Cr в нитридных фазах после вакуумного отжига при температуре азотирования по данным ЭЗМА.

Видно сужение диапазона концентраций элементов и сближение составов нитридных фаз разных зон образца – на поверхности и в центре, что говорит о выравнивании химического состава по сечению материала.

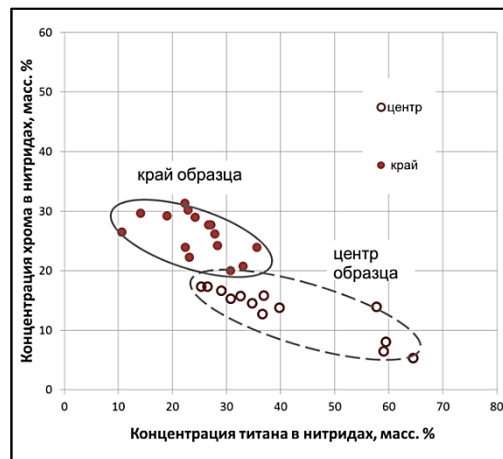


Рисунок 38 – Соотношения между Ti и Cr в нитридах сплава ВЖ171 после азотирования 28 часов и отжига в вакууме

Влияние вакуумного отжига после внутреннего азотирования на механические характеристики сплава ВЖ171 можно проследить на рисунке 39. Вакуумный отжиг в течение 12 часов приводит к значительному (в два раза) росту пластичности сплава при комнатной температуре (рисунок 39 а). При этом, отжиг продолжительностью до 6 часов приводит к увеличению времени до разрушения при 1000 °С на ~30 % (рисунок 39 б), дальнейшее увеличение выдержки способствует снижению долговечности и предела текучести.

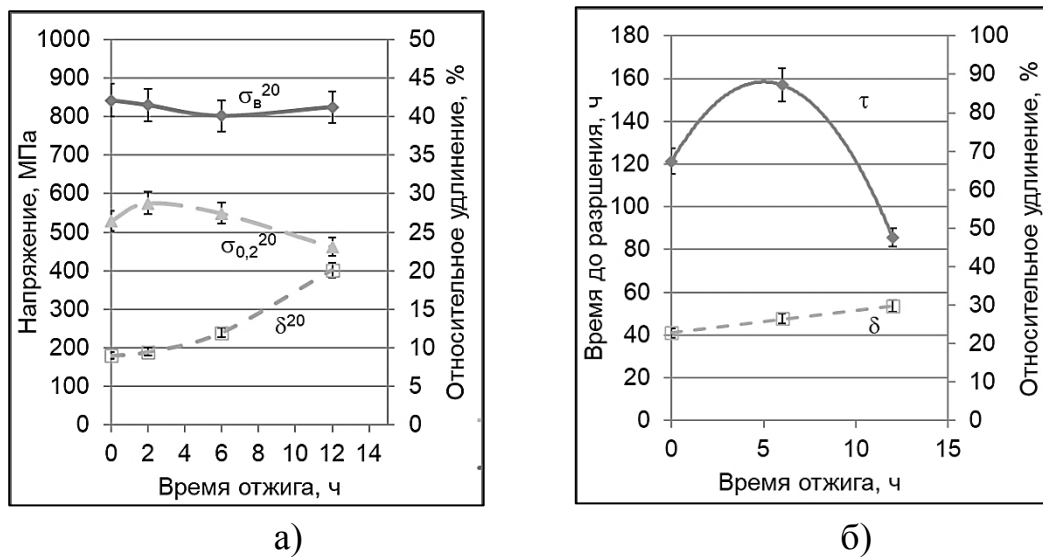
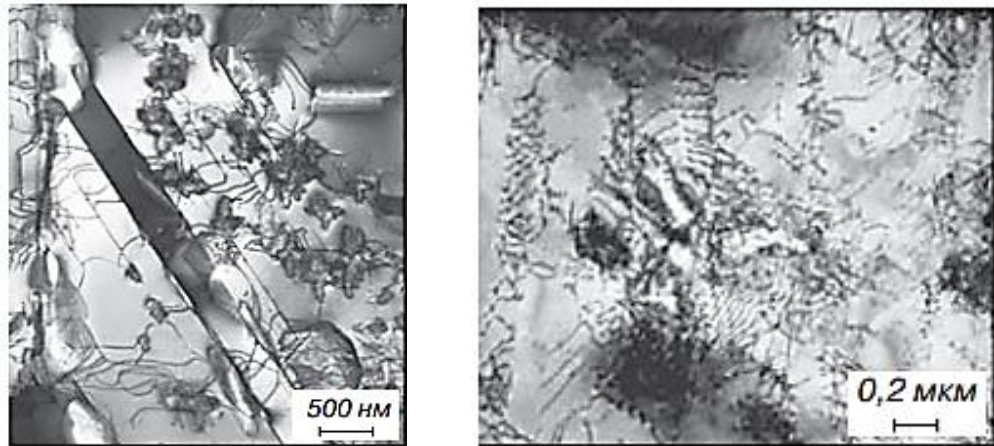


Рисунок 39 – Влияние вакуумного отжига после азотирования на свойства сплава ВЖ171: а) при кратковременном растяжении; б) при испытаниях на длительную прочность при 1000 °С и $\sigma = 64$ МПа

Методом просвечивающей электронной микроскопии впервые для сплавов данного класса были выявлены²⁾ существенные структурные изменения нитридных частиц, происходящие в процессе вакуумного отжига (рисунок 40).

²⁾ Исследования микроструктуры на просвечивающем электронном микроскопе проведены Лукиной Е.А. (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)



а)

б)

Рисунок 40 – Светлопольные изображения частиц нитридов и дислокационной структуры образцов: а) после ХТО и растяжения при 20 °С; б) после ХТО, вакуумного отжига и растяжения при 20 °С

После ХТО и испытаний при комнатной температуре по всему исследованному объему материала выявлена развитая дислокационная структура, характерная для холоднодеформированного металла. Наблюдаются скопления дислокаций; вблизи нитридных частиц расстояние между дислокациями в таких скоплениях уменьшается (рисунок 40 а), что указывает на их взаимодействие с частицами и связано с торможением движения дислокаций.

После ХТО с последующим отжигом при растяжении при 20 °С дислокационная структура становится более равномерной, скопления дислокаций не выявлены; вблизи нитридных частиц характер дислокационных образований в ходе деформации заметно не изменяется (рисунок 40 б).

После отжига на поверхности крупных частиц размером 0,5–1 мкм формируются многочисленные выделения размером 10–20 нм (рисунок 41).

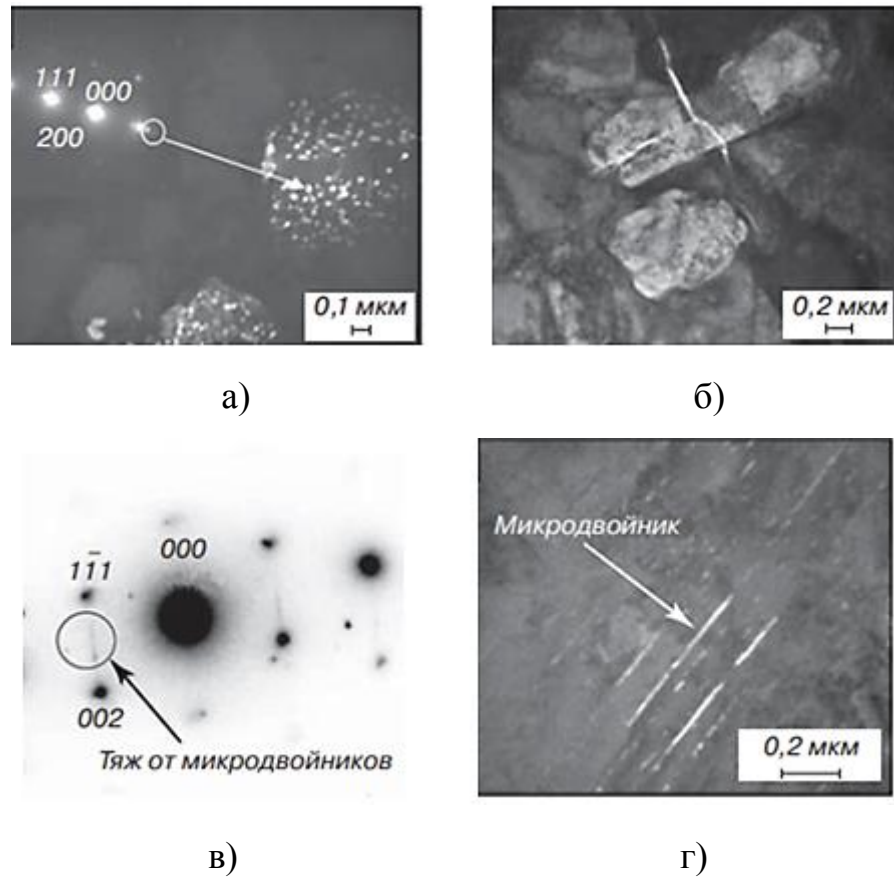


Рисунок 41 – Изображение нитридов после ХТО, вакуумного отжига и испытаний при 20 °С: а) темнопольное изображение в фазовом рефлексе; б) светлопольное изображение; в) дифракционная картина, ось зоны с тяжами от микродвойников; г) темнопольное изображение микродвойников

Вероятно, это связано с распадом пересыщенного твердого раствора и образованием наноразмерных нитридов вблизи крупных нитридных частиц при охлаждении после азотирования и последующего вакуумного отжига.

Дифракционные исследования образцов после вакуумного отжига показали наличие тонких тяжей, пересекающих матричные рефлексы (рисунок 41 в), что свидетельствует о наличии микродвойников. Формирование микродвойников наблюдается вблизи нитридов, обогащенных хромом.

Проведенные исследования образцов сплава ВЖ171 с применением ПЭМ позволяют определить механизмы упрочнения. Частицы более 100 нм, некогерентно связанные с матрицей, огибаются дислокациями. Выделения размером менее 20 нм, образовавшиеся рядом с границами крупных нитридов,

вероятно, способствуют релаксации напряжений, что обеспечивает равномерное и упорядоченное движение дислокаций в материале и вместе с образованием микродвойников способствует улучшению комплекса механических свойств сплава.

На основе полученных результатов разработаны режимы химико-термической и вакуумной термической обработки сплава ВЖ171 и выпущена технологическая инструкция ТИ 1.595-3-730-2014 «Химико-термическая обработка (азотирование) сплава ВЖ171».

Представленные в данной части работы результаты исследований опубликованы в следующих статьях:

– Ахмедзянов М.В., Овсепян С.В., Родин А.О., Ломберг Б.С., Расторгуева О.И. Кинетика высокотемпературного азотирования и свойства сплава системы Ni-Co-Cr-W-Ti // *Металловедение и термическая обработка металлов*, 2022. № 4. С. 45–49. (№167).

– Овсепян С.В., Колобов Ю.Р., Ахмедзянов М.В., Манохин С.С., Филонова Е.В. Исследование нитридной фазы в жаропрочном сплаве системы Ni-Co-Cr-W-Ti, упрочняемом внутренним азотированием // *Физика и химия обработки материалов*. 2021. № 2. С. 63–71;

– Лукина Е.А., Овсепян С.В., Давыдова Е.А., Ахмедзянов М.В. Структурные особенности жаропрочного сплава на Ni-Co-Cr основе, упрочняемого внутренним азотированием // *Цветные металлы*. 2016. № 7. С. 76–82. DOI 10.17580/tsm.2016.07.10;

– Овсепян С.В., Бокштейн Б.С., Ахмедзянов М.В., Родин А.О., Мазалов И.С. Кинетика роста частиц нитридов в процессе высокотемпературного объемного азотирования деформируемого сплава системы Ni-Co-Cr-W-Ti // *Материаловедение*. 2014. №6. С. 21–25.

Выводы по главе 3

1 Проведены комплексные исследования формирования упрочняющей нитридной фазы в процессе внутреннего азотирования в Ni-Co сплаве ВЖ171.

Установлено, что в процессе азотирования в объеме материала образуются нитридные частицы размером до 4 мкм. По толщине листа различаются три зоны, отличающиеся по морфологии, размеру и составу нитридов, которые зависят от продолжительности азотирования и удаленности от поверхности образца. Количество нитридной фазы меняется от 10,5 % с края образца до 5,5 % в центре.

Построена кинетическая модель процесса внутреннего азотирования сплава ВЖ171, согласно которой на первом этапе преобладает гетерогенное зарождение, увеличение численности частиц нитридов; диффузионный рост нитридов пропорционален времени обработки в степени $\frac{1}{2}$. Далее реализуется диффузионная коалесценция, где рост размеров частиц соответствует времени обработки в степени $\frac{1}{3}$.

Показано, что концентрация азота в сплаве при ХТО на начальных стадиях процесса растет по степенному закону от времени обработки до выделения нитридов по всему объему металла. Примерно через 8 часов после встречи фронтов образования нитридов с противоположных сторон образца, скорость роста концентрации азота значительно, в ~ 27 раз, замедляется.

Для сплава ВЖ171 определена зависимость толщины нитридного слоя от времени азотирования: $H = 2,5 \cdot 10^{-6} (\tau)^{1/2}$, что позволяет планировать оптимальные режимы обработки для получения требуемой структуры изделия разной геометрии.

Установлено, что высокотемпературное азотирование повышает температуру солидуса сплава ВЖ171 более чем на 100 °С (до 1377 °С), что расширяет температурный диапазон работоспособности материала.

2 Установлено, что оптимальные механические свойства сплава ВЖ171 получаются при времени выдержки 16–20 часов при ХТО. После получения сквозного азотирования дополнительные выдержки приводят к незначительному увеличению кратковременной прочности при снижении пластичности и

длительной прочности. При слишком длительной выдержке наблюдается ухудшение всех механических свойств, что связано с укрупнением и повышением количества нитридных фаз, в том числе, на основе хрома.

3 Установлено положительное влияние внутреннего азотирования на жаростойкость сплава ВЖ171: при 1000 °С привес массы снижается более чем в два раза. Жаростойкость при 1000 и 1100 °С соответствует среднему значению жаропрочных деформируемых свариваемых никелевых сплавов аналогичного применения. При температурах до 1200 °С для деталей с коротким ресурсом возможно использование сплава ВЖ171 без защитного покрытия, однако для длительного применения требуется нанесение покрытия. Для оценки деградации сплава ВЖ171 применима зависимость толщины коррозионного слоя от времени работы: $N_{к.с.} = 11,71 \cdot \tau^{1/2}$.

4 Установлено влияния отжига в вакууме после азотирования на структуру и свойства сплава ВЖ171. Отжиг способствует росту частиц нитридов: после 6 часов выдержки с краю образца – в 2 раза, в центре – до 40 %, выделяются мелкодисперсные, размером 10–20 нм, нитриды; в частицах повышается количество титана и снижается хрома. В структуре сплава после отжига выравнивается распределение напряжений, появляются микродвойники, движение дислокаций при растяжении становится более равномерным. Применение отжига позволило повысить пластичность сплава в 1,2–2 раза и время до разрушения при 1000 °С и напряжении 64 МПа на 30 %.

5 Разработан технологический процесс химико-термической обработки, обеспечивающий выделение нитридных частиц по всему объему заготовок тонкостенных, толщиной до 2 мм, деталей из сплава ВЖ171, включающий высокотемпературное азотирование и вакуумный отжиг (ТИ 1.595-3-730-2014). Данная технология внедрена в опытно-промышленное производство НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ и обеспечивает показатели длительной прочности при температурах до 1250 °С, превосходящие лучшие отечественные и зарубежные аналоги.

ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА СОСТАВА НОВОГО ЖАРОПРОЧНОГО ДЕФОРМИРУЕМОГО СВАРИВАЕМОГО СО-НИ СПЛАВА С ПОВЫШЕННЫМИ СВОЙСТВАМИ

4.1 Выбор химического состава экспериментальных композиций

Разработка состава нового жаропрочного деформируемого свариваемого сплава, упрочняемого внутренним азотированием, с повышенным уровнем кратковременной и длительной прочности проводилась на основе литературных данных, экспериментов и опыта создания материалов в лаборатории жаропрочных никелевых сплавов НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ. Решалась задача многокритериальной оптимизации содержания легирующих элементов с учетом требований к механическим свойствам, жаростойкости, технологичности (свариваемости и деформируемости), стабильности фазового состава, а также особенностей формирования структуры на стадиях обработки материала: при получении листового проката, в процессе термической и химико-термической обработок. Отобранные композиции составили базу эксперимента для построения модели состава нового сплава.

4.1.1 Выбор основы состава

По литературным источникам (глава 1, раздел 1.1.1) в качестве основы жаропрочных деформируемых свариваемых сплавов для высокотемпературных деталей статора ГТД используют элементы, формирующие и упрочняющие твердый раствор: никель, кобальт, или наиболее часто никель совместно с кобальтом с добавками хрома, вольфрама и молибдена. Учитывая то, что сплав ВЖ171 имеет наиболее высокие значения жаропрочности из всех известных в настоящее время, для основы экспериментальных составов была выбрана система легирования этого сплава: Ni-Co-Cr-W-Mo.

Хром является важным компонентом в сплавах данного класса. Он повышает прочность, за счет формирования защитной оксидной пленки

жаростойкость, а также обеспечивает нужную интенсивность процесса внутреннего азотирования твердого раствора. В безалюминиевых сплавах для тонкостенных элементов горячей части ГТД содержание хрома, как правило, составляет не менее 22 масс. % (таблица 1). Верхний предел количества этого элемента целесообразно ограничить уровнем в 30 %, в связи с возможным образованием при ХТО нитридной пленки на поверхности [78] и выделением ТПУ фаз (σ , μ) [79, 85]. Вольфрам и молибден повышают жаропрочность за счет твердорастворного упрочнения, однако их суммарное содержание более 10–15 масс. % в сплавах с высоким содержанием хрома (>20 масс. %) может привести к выделению ТПУ фаз, снижающих механические свойства [75, 82]. Кобальт улучшает технологичность при обработке давлением и свариваемость, повышает температуру солидуса и сопротивление ползучести. В сплавах на основе кобальта его содержание достигает 64 % [117]. Сравнение состава и свойств сплава ВЖ171 и его прототипа ВЖ155 показывает, что, в основном, дополнительная добавка 14 масс. % кобальта позволила повысить длительную прочность во всем диапазоне рабочих температур с увеличением максимальной температуры на 50 °С. В связи с этим, за нижнюю границу в экспериментальных составах было принято 25 масс. % Со, как и в сплаве ВЖ171. Содержание никеля считали как «остальное».

Для предварительного отбора составов и оценки склонности к образованию нежелательных фаз провели термодинамические расчеты с использованием метода CALPHAD. Также фазовую стабильность экспериментальных композиций оценивали с помощью New-PhaseCOMP Md.

Методы CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) широко применяются при разработке жаропрочных сплавов и позволяют рассчитывать равновесные фазовые диаграммы, температуры фазовых превращений и состав фаз. Это снижает стоимость и трудоемкость экспериментальных работ при оптимизации химического состава сплава. Вместе с тем необходимо учитывать, что в данном методе моделируются равновесные состояния, тогда как внутреннее азотирование является преимущественно неравновесным процессом.

В связи с тем, что за основу экспериментальных композиций был взят сплав ВЖ171, проведен термодинамический расчет по его составу без учета азота в специализированной программе на основе метода CALPHAD. При этом титан также был исключен из расчетов на стадии анализа основы, поскольку экспериментально установлено (глава 3), что после ХТО он полностью связывается в нитриды и отсутствует в матрице. Результат расчетов представлен на рисунке 42.

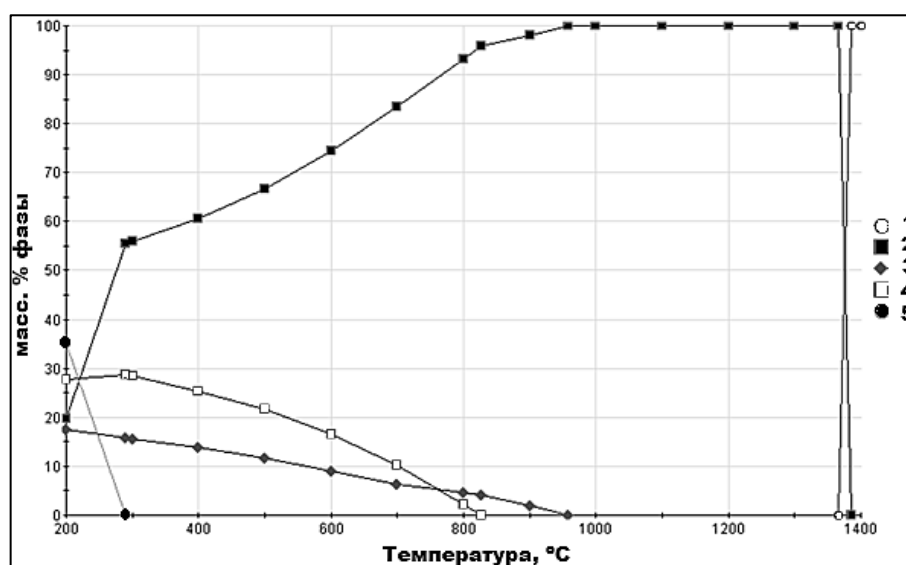


Рисунок 42 – Фазовый состав сплава ВЖ171 до ХТО по расчету CALPHAD: 1 – жидкость, 2 – γ твердый раствор, 3 – μ -фаза, 4 – σ -фаза, 5 – интерметаллид на основе Ni-Cr

Видно потенциальную возможность образования σ -фазы, μ -фазы, а также интерметаллидных соединений на основе Ni-Cr. Температуры растворения указанных фаз лежат в интервале 300–1000 °C. Выше 1000 °C стабилен только γ твердый раствор. Однако экспериментальные исследования микроструктуры сплава ВЖ171 (глава 3) не выявили присутствия ТПУ фаз ни до ХТО, ни после длительной выдержки при 1100 °C.

Для уточнения склонности к образованию ТПУ фаз для составов, выбранных на основе литературных данных, дополнительно проведена оценка по методу New-PHACOMP (таблица 10).

Таблица 10 – параметры Md, рассчитанные для составов, выбранных на основе литературных данных

Номер варианта	Md	Особенности состава, масс. %			
		Cr	Mo	W	Co
1	0,925	28	0	15	28
2	0,912	28	0	12	28
3	0,948	28	15	0	28
4	0,930	28	12	0	28
5	0,912	28	9	0	28
6	0,909	28	1	10	28
7	0,897	22	0	15	28
8	0,921	22	15	0	28
9	0,903	22	12	0	28
10	0,881	22	1	10	28
11	0,917	25	12	0	28
12	0,902	26	5	5	28
13	0,887	22	1	10	38
14	0,901	25	1	10	38
15	0,916	28	1	10	38
16	0,922	28	1	10	48
17	0,928	28	1	10	58
18	0,919	25	1	10	64

При варьировании содержания W и Mo установлено, что увеличение их суммарной концентрации выше, чем 12 масс. %, приводит к росту параметра Md и, соответственно, повышению вероятности образования σ - и μ -фаз. Аналогичный эффект наблюдается при увеличении Cr. У составов с высоким Co, Cr, суммой Mo и W значение Md выше максимально допустимого 0,915 [75]. В результате уточнены верхние пределы содержания масс. %: (W + Mo = 12 %), Co (38 %) и Cr (26 %).

Таким образом, элементы основы сплава выбраны и представлены на рисунке 43.

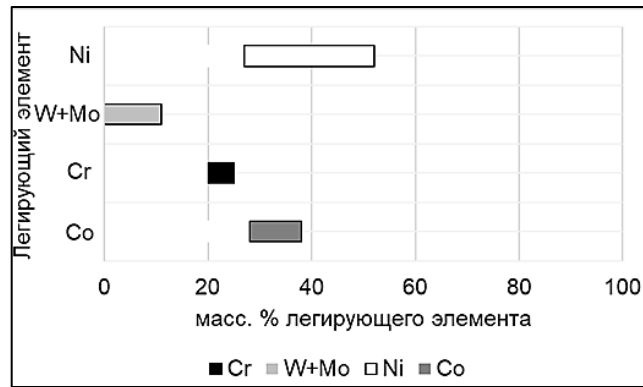


Рисунок 43 – Выбранные диапазоны содержания легирующих элементов основы сплава

4.1.2 Углерод в качестве легирующего элемента

Как показывают ранее проведенные эксперименты и составы известных марок сплавов (ВЖ155, ВЖ171, NS-163), для упрочнения внутренним азотированием наиболее эффективно легирование нитридообразующими элементами (Ti, Ti+Nb) в количестве не выше 2,3 масс. %. При большем их содержании снижается технологичность сплава при производстве листового проката и сварке, в том числе за счет образования интерметаллидных фаз. Использование же компонентов основы сплава, например хрома, для образования дополнительного количества нитридов не может быть успешно из-за их низкой термической устойчивости, что было показано в главе 3.

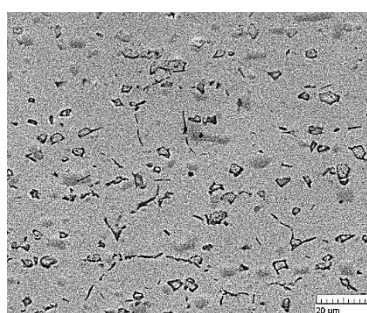
В данной работе в качестве средства повышения характеристик азотируемых сплавов были использованы карбиды. По диаграммам Эллингема видно, что одни и те же элементы, например Ti, Ta, Zr, Hf, Nb, имеют сильное сродство как к азоту, так и к углероду. Также известно, что они могут образовывать стабильные карбонитриды при высокой температуре. Это позволяет предположить, что добавка углерода с пропорциональным увеличением содержания нитридообразующих элементов будет способствовать росту объема стабильных фаз, упрочняющих сплав, а значит и повышению механических свойств. Важно выбрать такое содержание и соотношение легирующих элементов, чтобы после образования карбидов в процессе изготовления конечного полуфабриката они оставались в матрице для последующего образования нитридов.

Для проверки данной гипотезы был выплавлен сплав ВЖ171 с более высоким содержанием (масс. %): С (0,2 % вместо 0,02 %) и Ti (3 % вместо 2 %).

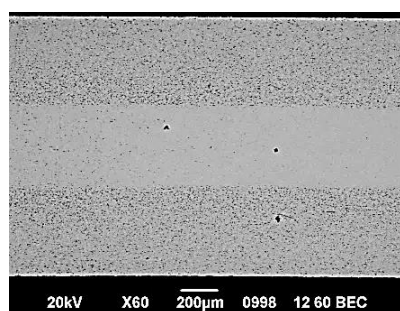
4.1.2.1 Формирование структуры сплава с повышенным углеродом

Микроструктура образца сплава после прокатки на толщину 1,3 мм и отжига показана на рисунке 44 а. Средний размер рекристаллизованных зерен – 6–25 мкм. Интерметаллидных и ТПУ фаз не обнаружено. Основной особенностью микроструктуры являются многочисленные, равномерно распределенные частицы карбидов, размером от 0,4 до 6 мкм, типа МС на основе титана и типа M_6C , содержащие вольфрам, хром, никель, кобальт, молибден.

При проведении ХТО установлено, что формирование нитридов в сплаве с высоким углеродом происходит медленнее. Фронт азотирования не дошел до центра образца после стандартной для сплава ВЖ171 обработки – рисунок 44 б.

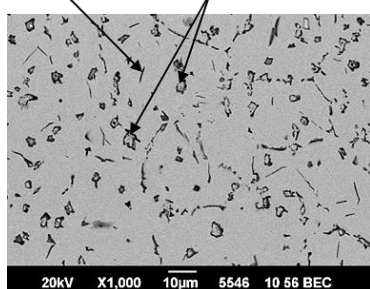


а)

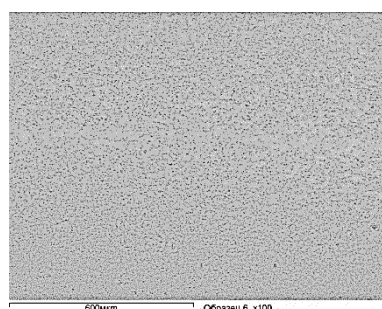


б)

нитриды карбонитриды



в)



г)

Рисунок 44 – Микроструктура сплава ВЖ171 с 0,2 % С: а) до ХТО; после ХТО: б) не полностью проазотированная; в) участок со сформировавшимися нитридами; г) полностью проазотированная при большей выдержке

Частицы разнообразной формы размером до 4 мкм в азотированной части шлифа представляют собой нитриды и карбонитриды. Они выделяются равномерно, как по границам, так и внутри зерен.

На РЭМ методом ЭЗМА изучен химический состав частиц и матрицы в разных зонах образца после неполного азотирования – таблица 11.

Таблица 11 – Состав фаз в составе с 0,2 % С, ЭЗМА

Фаза	Местонахождение	Содержание элементов, масс. %						
		Ti	Cr	Co	Ni	Mo	W	С или N
Нитрид	край	31,7– 49,0	9,7– 16,5	7,3– 15,1	11,0– 22,0	1,3– 1,4	6,5– 12,1	остальное N
Карбо- нитрид		38,1– 48,2	5,5–6,3	4,2–4,7	6,9–7,3	2,3– 2,5	24,4– 25,0	остальное С, N
Карбид	центр (непроазоти- рованная зона)	16,31– 18,43	20,34– 22,14	19,76– 20,74	28,96– 30,05	1,04– 1,13	8,75– 10,24	остальное С
Матрица		3,11	25,18	24,60	36,18	1,34	9,60	н/о

Крупные частицы представляют собой нитриды, содержащие углерод, и образовались из карбидов, более мелкие – из оставшегося титана при азотировании.

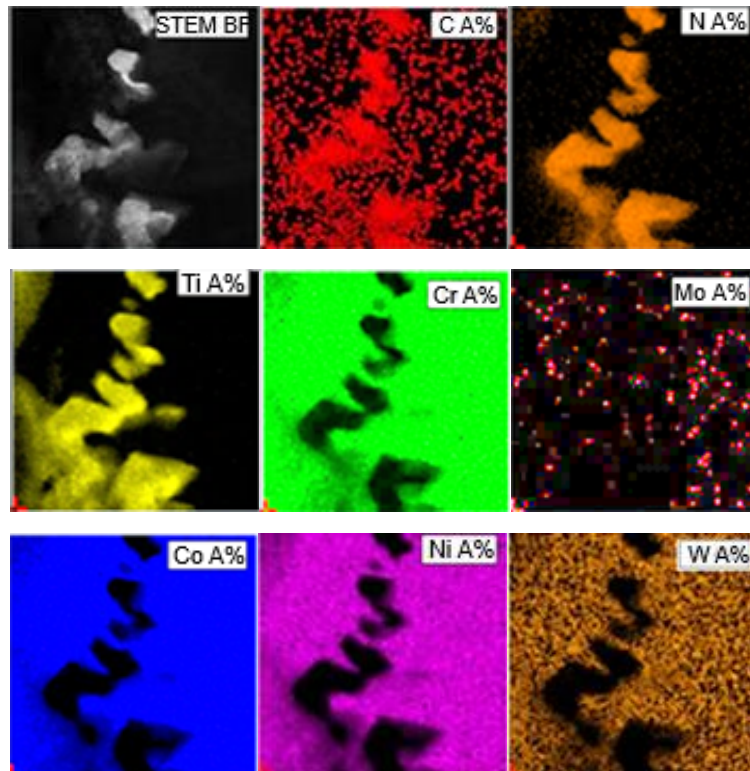
Для формирования частиц нитридов по всему объему образца, время ХТО было увеличено по сравнению с режимом обработки сплава ВЖ171 почти в два раза. После азотирования по всему объему металла структура однородная (рисунок 44 з), в центре образца такая же, как на рисунке 44 в.

Частицы карбонитридов были исследованы на ПЭМ³⁾ и методом ЭЗМА определены легирующие элементы, входящие в их состав, – рисунок 45. Видно, что в частицах на основе титана, содержащих хром, присутствуют углерод и азот.

³⁾ Анализ химического состава и микроструктуры на просвечивающем электронном микроскопе проведен Зайцевым Д.В. (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)



а)



б)

Рисунок 45 – Изображение карбонитрида после ХТО: а) внешний вид, б) распределение легирующих элементов, ПЭМ, ЭЗМА

4.1.2.2 Кинетика внутреннего азотирования

Из литературных данных известно, что присутствие углерода в большем, чем примесь, количестве, приводит к нарушению уравнения Вагнера. Зависимость толщины слоя от времени обработки принимает вид $\delta = k_N \cdot \tau^n$, где n не равно $\frac{1}{2}$ [62].

Для установления данной закономерности проведено высокотемпературное азотирование сплава типа ВЖ171 с 0,2 % С и 3 % Ti с выдержками 5, 20, 40 часов. Зависимости толщины слоя нитридов от продолжительности обработки сплава ВЖ171 и экспериментального состава и представлены на рисунке 46. Видно, что зависимости описываются уравнениями вида $H = A \cdot \tau^n$ с $R^2=1,00$. При этом n равно 0,49 и 0,45, а A (k_N из уравнения Вагнера) равно 82,6 и 65,4 для ВЖ171 и состава с 0,2 % С соответственно. Это подтверждает модель процесса внутреннего азотирования сплава ВЖ171, полученную выше, и показывает, что введение дополнительной фазы (карбидов) изменяет вид этой модели. Изменение степени в меньшую сторону указывает на замедление процесса диффузии азота вглубь сплава в составе с повышенным углеродом.

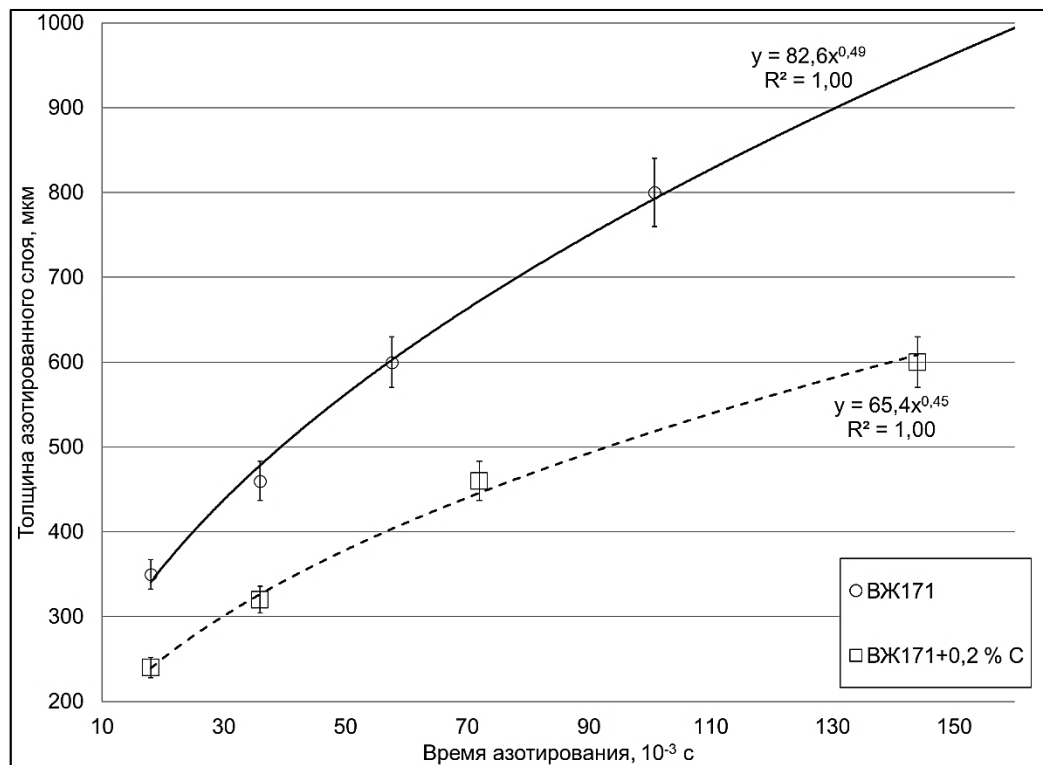


Рисунок 46 – Зависимость толщины азотированного слоя от времени ХТО

Установленные закономерности кинетики внутреннего азотирования позволили подобрать режим ХТО так, чтобы в исследуемом составе получить азотированный слой по всей толщине листа, что, как было показано в главе 3, важно для получения максимальных свойств.

4.1.2.3 Влияние углерода на физико-механические свойства сплава типа ВЖ171

Данные ДТА состава с повышенным углеродом в сравнении с ВЖ171 представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Температуры ликвидуса и солидуса состава с 0,2 % С и ВЖ171

Характеристика	Состояние материала	Температура фазовых превращений, °С	
		ВЖ171	0,2 % С
Температура солидуса, °С	до азотирования	1261	1286
	после азотирования	1377	1387
Температура ликвидуса, °С	до азотирования	1350	1358
	после азотирования	1420	1423

Видно, что температуры солидуса у состава с 0,2 % С до и после ХТО выше на 25 и 10 °С соответственно. Температура ликвидуса для двух составов близка. Это показывает, что повышение количества частиц упрочняющей фазы позволяет проводить обработку и эксплуатировать материал при более высокой температуре.

На образцах сплава ВЖ171 и экспериментального сплава с 0,2 % С до и после азотирования были проведены сравнительные испытания на жаростойкость при температурах 1000 °С и 1200 °С. На рисунке 47 приведены полученные результаты – жаростойкость по привесу за 100 часов.

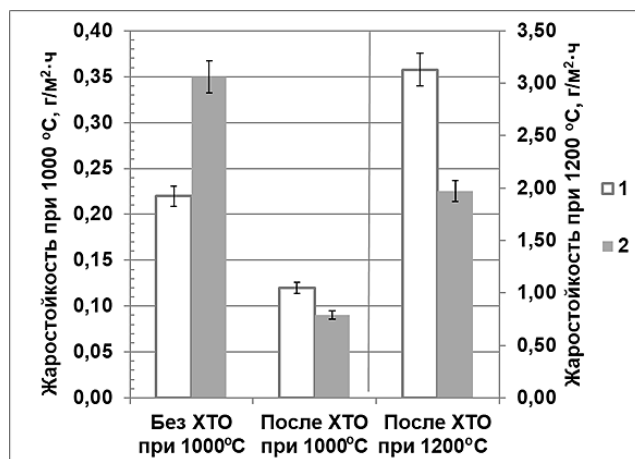


Рисунок 47 – Жаростойкость сплава ВЖ171 (по привесу): □ 1 – 0,02 % С; ■ 2 – 0,2 % С

В главе 3 было установлено, что формирование нитридных частиц существенно увеличивает сопротивляемость окислительным процессам, обеспечивая более чем двукратное снижение прироста массы образцов при термических испытаниях. Результаты испытаний на жаростойкость однозначно подтвердили это и на составе с более высоким углеродом. На рисунке 47 видно, что после азотирования, при температурах 1000 и 1200 °С, состав с более высоким углеродом показывает меньший привес по сравнению со сплавом ВЖ171.

Механические свойства состава с содержанием 0,2 масс. % С в сравнении со сплавом ВЖ171, полученные после проведения ХТО по оптимальным режимам, показаны в таблице 13.

Таблица 13 – Механические свойства состава с содержанием 0,2 % С и сплава ВЖ171 (средние значения)

Состав	Кратковременное растяжение при 20 °С			Длительная прочность время до разрушения при $\sigma^{1000}=64$ МПа, ч
	σ_B	$\sigma_{0,2}$	δ	
	МПа			%
ВЖ171	842	530	9,1	121
0,2 % С	835	635	7,9	192

Видно, что у состава с более высоким углеродом при испытаниях на длительную прочность при 1000 °С время до разрушения повышается в 1,5 раза, а предел текучести, $\sigma_{0,2}$, в 1,2 раза.

Отрицательными последствиями легирования углеродом сплава ВЖ171 является необходимость более длительной выдержки при ХТО для прохождения азотирования образца по всему объему и небольшое снижение пластичности.

4.1.3 Выбор нитридообразующих элементов

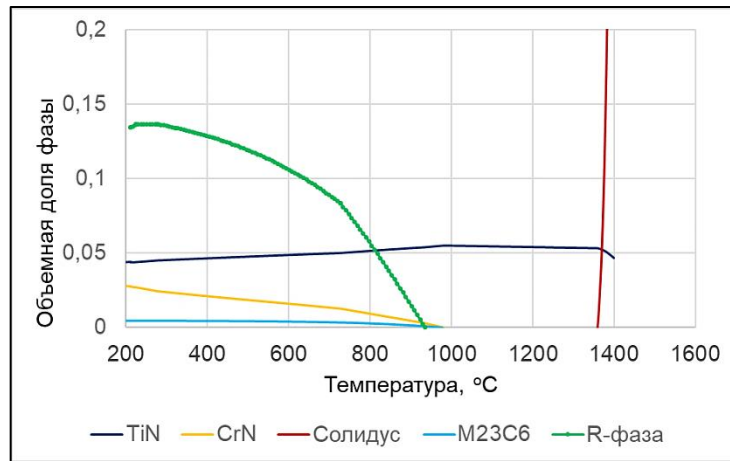
В сплаве ВЖ171 в качестве нитридообразующего элемента используется титан. Однако, как показано в литературе и подтверждено результатами настоящей работы (глава 3), после полного связывания титана в нитрид TiN при

дальнейшем азотировании начинается образование нитридов хрома (CrN , Cr_2N), которые являются термически менее стабильными и оказывают негативное влияние на механические свойства, приводя к охрупчиванию и обеднению матрицы. Следовательно, увеличение объема нитридной фазы за счет увеличения времени азотирования неэффективно. Содержания титана в сплаве типа ВЖ171 также должно быть ограничено, чтобы не допустить образования интерметаллидных фаз и снижения технологичности в процессе изготовления листового проката и заготовок деталей.

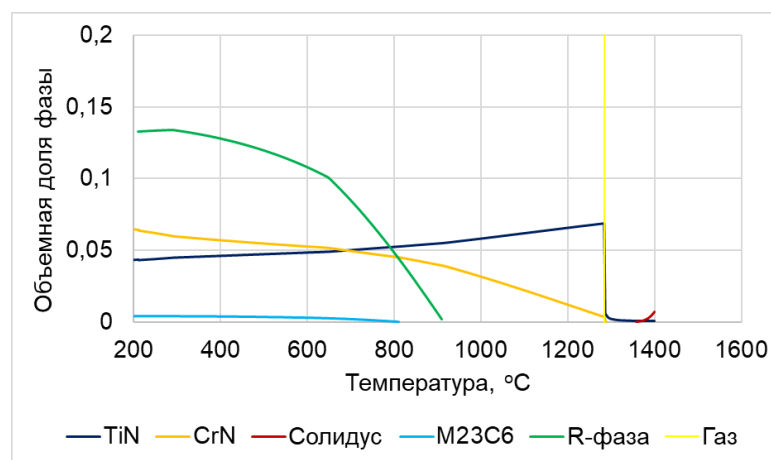
В литературном обзоре (глава 1) показано, что при легировании никелевого сплава несколькими нитридообразующими элементами (Ti и Nb , Ti и Al), образование соединений хрома при ХТО происходит позднее или полностью подавляется. Можно предположить, что легирование металлами 4 и 5 групп периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева (Ti , Zr , Hf , Nb , Ta) приведет к образованию более стабильных карбидов и нитридов, что, в свою очередь, должно способствовать дополнительному дисперсионному упрочнению.

Алюминий при выборе легирующих элементов не рассматривался, несмотря на способность образовывать стабильные нитриды. Анализ литературных источников [86, 87], как и ранее проведенные исследования [118], показали, что после ХТО происходит значительное снижение характеристик жаропрочного никелевого сплава при добавках алюминия.

Для оценки применимости метода CALPHAD при разработке сплавов, упрочняемых внутренним азотированием, выполнены расчеты фазового состава сплава ВЖ171, как основы для дальнейшего развития рассматриваемого класса материалов. Содержание азота в сплаве для расчетов было установлено таким же, как в образце толщиной 1,2 мм после ХТО в течение 16 часов (сквозное азотирование) и 28 часов с вакуумным отжигом (оптимальные свойства) – 0,83 % и 1,1 % соответственно. Полученные диаграммы «объемная доля фазы – температура» представлены на рисунке 48.



а)



б)

Рисунок 48 – Диаграммы фазового равновесия сплава ВЖ171 с содержанием азота (масс.): а) 0,83 %, б) 1,1 %

Видно, что температура начала плавления в обоих случаях составляет 1364 °С, что близко к установленной ДСК в разделе 3.2.1 – 1377 °С. Согласно этим диаграммам, образуются нитриды TiN и CrN, карбиды типа $M_{23}C_6$ и ТПУ R-фаза на основе вольфрама и хрома. При увеличении содержания азота (рисунок 48 б) наблюдается рост объемной доли нитридов хрома, что согласуется с представлениями о механизмах внутреннего азотирования. Количество нитридов титана увеличивается за счет распада нитрида хрома и, возможно, растворения хрома в нитридах титана до температуры 1000 °С (с 4 % до 5 %), а далее растет только в составе с 1,1 % азота. Сумма рассчитанных объемных долей нитридов титана и хрома (11 %) близка к экспериментально определенному количеству

нитридов в сплаве (10,5 %). R-фаза в обоих случаях растворяется при ~ 910 °C. Карбиды растворяются до температуры 1000 °C, в реальности же на их основе образуются карбонитриды. Расчеты предсказывают выделение газовой фазы (азота) при повышенных температурах. При проведении эксперимента в процессе ХТО и последующего вакуумного отжига значительного растворение нитридов или карбонитридов не наблюдается. Также, проведенные ранее исследования [55, 56] и представленные в разделах 3.1.2, 3.2.4 данной работы результаты показывают, что в сплаве ВЖ171 после оптимального режима ХТО и после длительной (900 часов) выдержки при температуре 1100 °C, ТПУ (R) фаза не выделяется.

Таким образом, наблюдается расхождение между расчетными и экспериментальными данными, как и для матрицы сплава, что обусловлено, вероятно, неравновесностью процесса внутреннего азотирования. Поэтому, применительно к сплавам такого типа, расчеты CALPHAD могут использоваться для качественной оценки фазового состава с последующей экспериментальной проверкой.

При расчетах CALPHAD композиций, отличающихся от сплава ВЖ171 большими добавками углерода и кобальта, введением гафния или циркония вместо титана, более высоким титаном и углеродом, добавками тантала, получается менее правдоподобный и худший результат, чем для сплава ВЖ171: солидус для составов с Zr и с Co равен 1287 и 1364 °C соответственно, для состава с Hf азот из образца выделяется при температуре 1200 °C.

В связи с вышесказанным, выбор легирующих элементов экспериментальных композиций основывался в большей степени на литературных данных. В качестве нитридообразующих было решено использовать Ti, Nb, Ta, Hf и Zr, как отдельно, так и совместно.

4.1.4 Химический состав экспериментальных композиций, оценка фазовой стабильности

С учетом анализа литературных данных, проведенных термодинамических расчетов и установленных закономерностях влияния углерода была сформирована база эксперимента для построения модели состава нового сплава – матрица из 26 композиций, содержащих элементы, упрочняющие твердый раствор, более высокий уровень углерода, нитридо- и карбидообразующие добавки – переходные металлы 4 и 5 групп периодической системы: Ti, Zr, Hf, Nb, Ta. Также в базу были включены сплавы ВЖ155 и ВЖ171.

Исследование намеченных экспериментальных составов позволит понять закономерности формирования упрочняющих фаз, установить, как влияют легирующие элементы на кинетику азотирования, структуру и свойства, получить массив данных, достаточный для регрессионного анализа и составления уравнений, связывающих состав сплава с его механическими характеристиками.

Данные ЭЗМА для сплава ВЖ171 свидетельствуют об отсутствии титана в γ матрице после азотирования из-за его концентрации в нитридах. Предполагая, что в выбранных композициях будут образовываться соединения только вида MC и MN, экспериментальные составы подобраны таким образом, чтобы сумма (в атомных процентах) элементов Ti, Hf, Nb, Zr, Ta не превышала суммы содержания углерода и азота. Это позволит полностью связать их в карбиды и нитриды.

Нитридообразующие элементы (Ti, Nb, Ta, Hf, Zr) добавляли в составы как отдельно, так и в сочетании друг с другом Ti+Nb, Ti+Nb+Hf, Ti+Ta, Ti+Hf, Ti+Ta+Hf, Ti+Zr. Добавка углерода варьировалась от 0,02 до 0,2 масс. %.

Расчетные химические составы исследуемых композиций представлены в таблице 14.

Для оценки фазовой стабильности исследуемых композиций провели расчет параметра New-PHACOMP Md. У пяти составов из 26 параметр Md превышает максимально допустимое значение 0,915 (Таблица 15).

Таблица 14 – Химические составы исследуемых композиций

Маркировка состава	Массовая доля элементов, %										
	Ni	Co	Cr	W	Mo	Ta	Ti	Zr	Nb	Hf	C
1	Осн.	25	25	-	12	-	2	-	-	-	0,02
2	Осн.	26	20	3,8	7,2	-	2	-	-	-	0,02
3	Осн.	25	25	8	-	4	2	-	-	-	0,02
4	Осн.	25	25	10	1	-	1,3	0,7	-	-	0,02
5	Осн.	25	25	10	1	-	3	-	-	-	0,2
6	25	Осн.	26	10	1	-	2	-	-	-	0,02
7	23	Осн.	24	9,5	1	-	1,5	-	1,5	-	0,02
8	23	Осн.	26	10	1	-	1	-	2	-	0,2
9	23	Осн.	26	10	1	-	2	-	1,5	-	0,2
10	24	Осн.	26	10	1	-	-	-	-	2	0,2
11	24	Осн.	26	10	1	-	-	2	-	-	0,2
12	23	Осн.	25	10	1	-	2	1	-	-	0,2
13	26	Осн.	26	3	5	-	3	-	0,5	-	0,18
14	23	Осн.	25	9	1,5	-	2	-	1	1	0,2
15	23	Осн.	24	10	1,5	-	2	-	-	1,5	0,2
16	25	Осн.	20	11	1	-	1,5	-	1	1,5	0,2
17	23	Осн.	25	10	1	-	4	-	-	-	0,2
18	23	Осн.	24	8	1	4	1,5	-	-	-	0,18
19	20	Осн.	26	10	-	4	1	-	-	2	0,2
20	20	Осн.	25	10	1	2	2	-	-	2	0,22
21	20	Осн.	26	10	1	1,5	3	-	-	1,5	0,22
22	20	Осн.	25	10	1	4	1,5	-	-	0,5	0,22
23	19	Осн.	25	10	1	4	2	-	-	1	0,22
24	18	Осн.	25	10	-	4	2	-	-	0,2	0,1
ВЖ155	Осн.	14	25	10	1	-	2	-	-	-	0,02
ВЖ171	Осн.	28	27	10	1	-	2	-	-	-	0,02

Таблица 15 – параметры Md и Md_{γ} , рассчитанные для исследуемых композиций

Номер состава	Md	Md_{γ}	Особенности состава, ат. %						
			N	C	Ti	Hf	Nb	Zr	Ta
1	0,913	0,878	4,0	0,1	2,3	0,0	0,0	0,0	0,0
2	0,886	0,851	4,1	0,1	2,3	0,0	0,0	0,0	0,0
3	0,907	0,848	4,2	0,1	2,3	0,0	0,0	0,0	1,3
4	0,884	0,854	4,2	0,1	1,6	0,0	0,0	0,2	0,0
5	0,901	0,844	4,2	0,8	3,5	0,0	0,2	0,0	0,0
6	0,905	0,870	4,2	0,1	2,3	0,0	0,0	0,0	0,0
7	0,903	0,860	4,2	0,1	2,0	0,0	0,9	0,0	0,0
8	0,900	0,862	4,2	0,8	1,5	0,0	1,0	0,0	0,0
9	0,909	0,855	4,2	0,9	2,6	0,0	0,9	0,0	0,0
10	0,873	0,859	4,2	1,0	0,0	0,6	0,0	0,0	0,0
11	0,882	0,861	4,2	0,9	0,0	0,0	0,0	0,9	0,0
12	0,903	0,857	4,2	0,9	2,2	0,0	0,0	0,5	0,0
13	0,910	0,858	4,0	0,8	3,1	0,0	0,3	0,0	0,0
14	0,894	0,850	4,2	0,9	2,0	0,2	0,6	0,0	0,0
15	0,896	0,855	4,2	0,9	2,0	0,4	0,0	0,0	0,0
16	0,881	0,834	4,3	1,0	1,6	0,4	0,7	0,0	0,0
17	0,909	0,855	4,2	0,9	3,5	0,0	0,0	0,0	0,0
18	0,899	0,847	4,2	0,9	2,0	0,0	0,0	0,0	1,2
19	0,914	0,855	4,3	1,1	1,3	0,7	0,0	0,0	1,3
20	0,918	0,856	4,3	1,1	2,4	0,5	0,0	0,0	0,7
21	0,930	0,857	4,2	1,1	3,6	0,3	0,0	0,0	0,5
22	0,912	0,856	4,3	1,0	1,9	0,1	0,0	0,0	1,4
23	0,925	0,858	4,3	1,0	2,5	0,2	0,0	0,0	1,4
24	0,920	0,859	4,3	0,5	2,4	0,0	0,0	0,0	1,4
ВЖ155	0,882	0,843	4,2	0,1	2,5	0,0	0,0	0,0	0,0
ВЖ171	0,910	0,868	4,2	0,1	2,5	0,0	0,0	0,0	0,0

Расчет Md_γ для матрицы сплавов без C, N, Ti, Hf, Nb, Zr, Ta показал, что все композиции фазово стабильны.

4.2 Закономерности формирования структуры экспериментальных композиций

Закономерности формирования структуры исследовали на листовых образцах толщиной 1,3 мм составов, отличающихся:

- повышенным содержанием молибдена (№ 1), кобальта (№ 6), титана (№ 17);
- легированных вместо титана гафнием (№ 10), цирконием (№ 11);
- совместно легированных Ti+Zr (№№ 4, 12), Ti+Nb (№ 8), Ti+Ta (№№ 3, 18), Ti+Ta+Hf (№№ 19–21).

Продолжительность ХТО была выбрана от 5 до 40 часов так, чтобы азотирование прошло на всю толщину материала при температуре обработки, стандартной для сплава ВЖ171, или на 20 °С выше.

Установлено, что для составов, легированных повышенным количеством титана совместно с 0,2%С, нитриды, образующиеся при ХТО, имеют сходный с нитридами сплава ВЖ171 состав. Основными компонентами являются титан и хром. В центре образцов в нитридах преобладает титан, в зоне рядом с поверхностью – хром, или поровну с титаном.

Повышенное количество молибдена приводит к росту его содержания в нитридах в 2–3 раза.

В составах с 0,2 масс. % С (~1 ат. %) недостаток нитридо- и карбидообразующих элементов (меньше 1 ат. %) ведет к появлению фаз на основе хрома (карбидов и последующих карбонитридов).

После азотирования в составе с гафнием без титана (№ 10) карбиды превращаются в округлые карбонитриды средним размером 0,8 мкм (максимальным до ~3 мкм), равномерно распределенные по сечению листа (рисунок 49 а). Объемная доля составляет 2,18 %. Среди них формируются крупные, до ~10 мкм, угловатой формы частицы на основе хрома, содержащие азот и углерод (рисунок 49 б, в).

Установлено, что в составе с гафнием после ХТО весь он содержится в карбонитридах и отсутствует в матрице (рисунок 49 в, д).

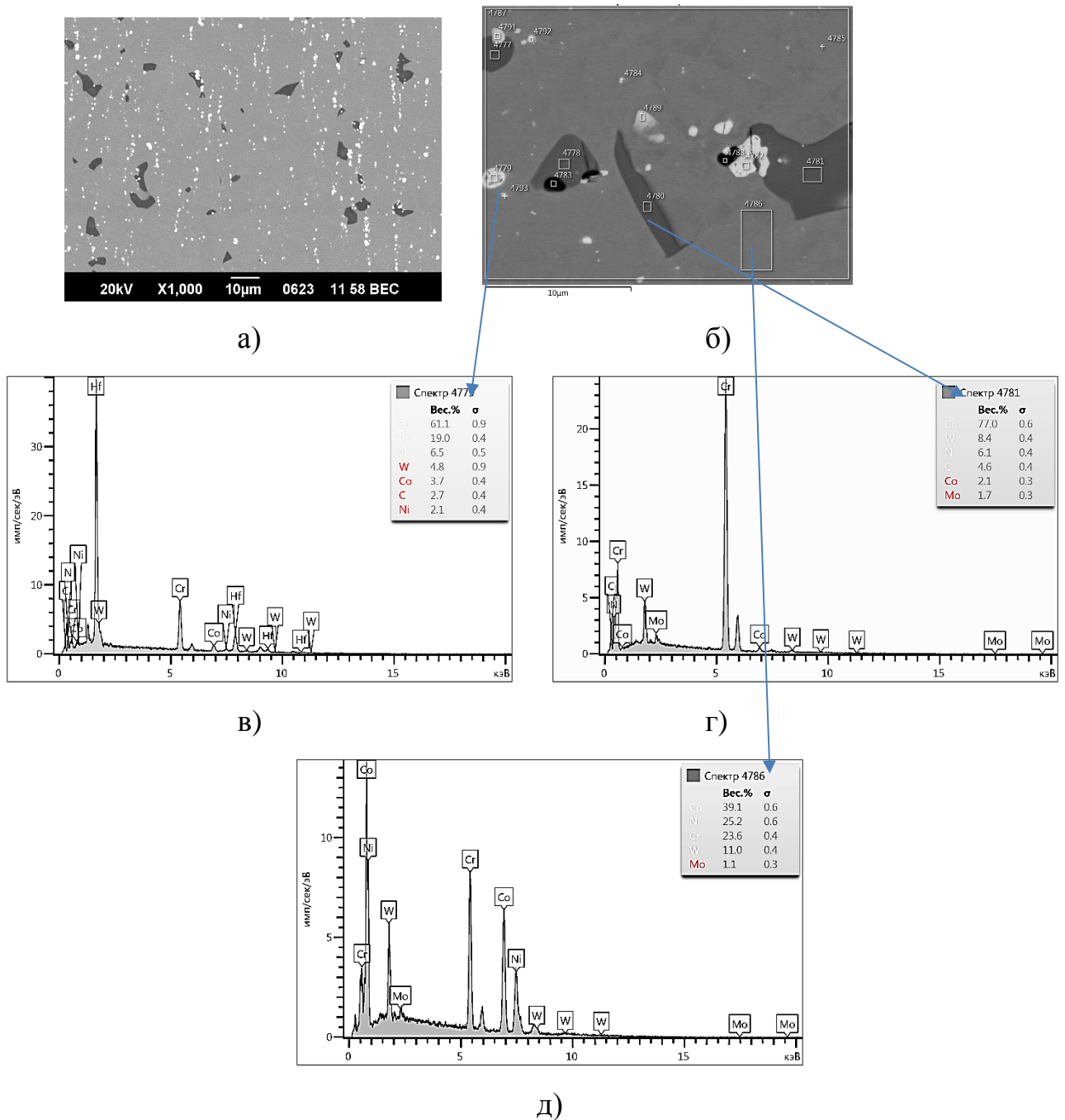


Рисунок 49 – Микроструктура состава № 10 после ХТО, РЭМ, ЭЗМА: а) общий вид, б) места анализа фаз; химический состав: в) карбонитрида, г) нитрида, д) матрицы

Также распределяется гафний и после ХТО при температуре на 20 °С выше стандартной для ВЖ171, но микроструктура меняется: крупные частицы на

основе хрома отсутствуют (рисунок 50 а, в). При более высокой температуре выдержки в начальный момент карбиды растворились, на что указывает большее количество хрома в матрице (25,1 (рисунок 50 б, г) против 23,6 масс. % (рисунок 49 д)). Количество карбонитридов гафния размером до 2 мкм в сплаве увеличилось. В этом случае средний размер частиц составляет 0,56 мкм, а объемная доля увеличилась до 2,78 %.

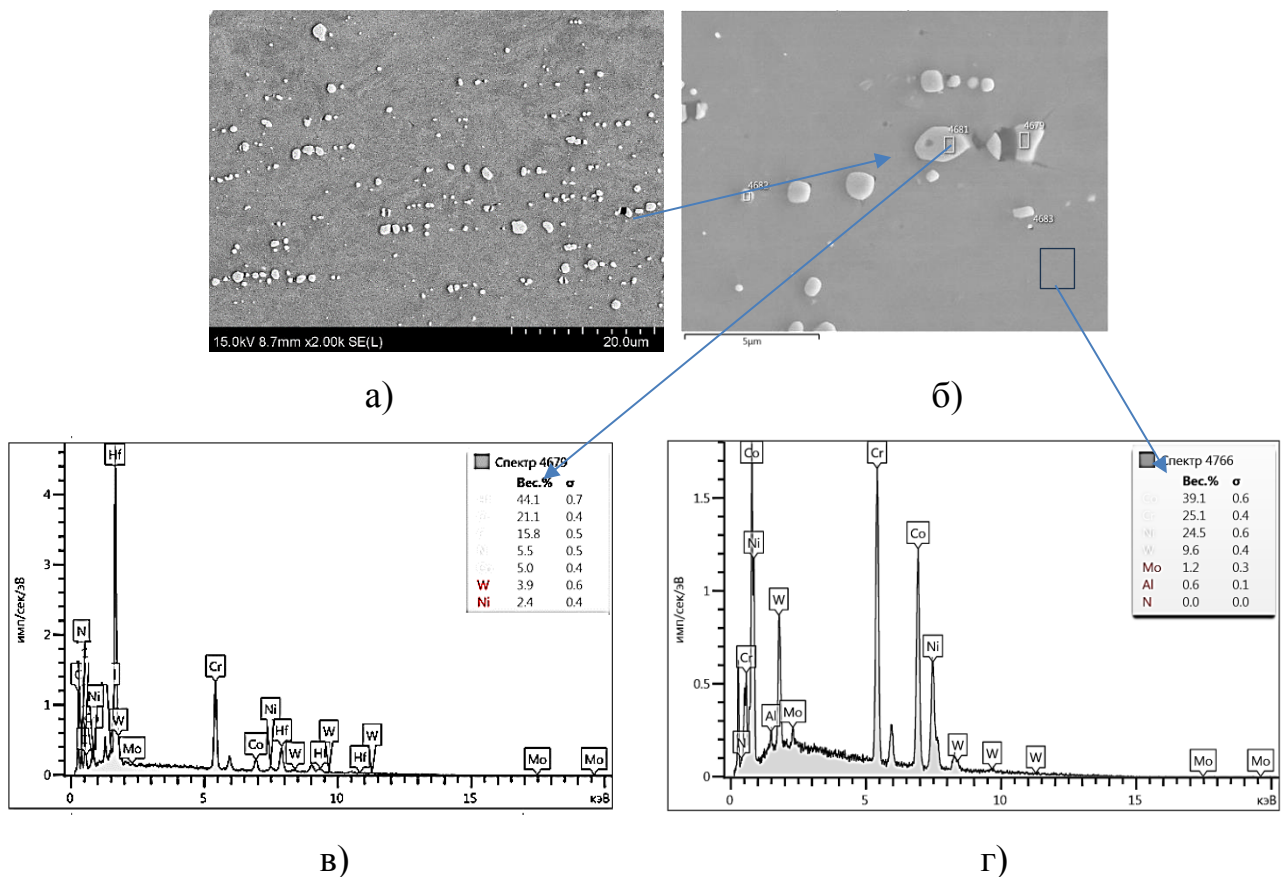


Рисунок 50 – микроструктура состава № 10 после ХТО на 20 °С выше:
 а) общий вид, х2000, б) укрупненный вид, х5000; химический состав:
 в) карбонитрида, г) матрицы

Проведено исследование структуры состава № 10, легированного гафнием, с помощью ПЭМ. Частицы нитридов, характерные для этого состава, содержат до 60 масс. % Hf. Наблюдаются нитриды размером ~100 нм. Расстояния между дислокациями, составляющими фронт, уменьшаются при приближении к частице нитрида, что говорит об их торможении вблизи частиц (рисунок 51). В целом,

дислокационная структура сходна со сплавом ВЖ171, имеет вид равномерных сеток различных конфигураций.

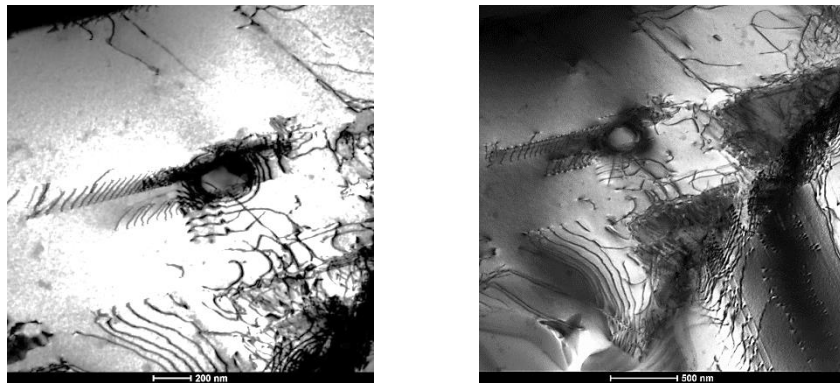


Рисунок 51 – Светлопольные изображения структуры состава № 10: взаимодействие дислокационных фронтов с частицей нитрида

Установлено, что во всех составах с цирконием (№№ 4, 11, 12), добавленного совместно с титаном или отдельно, образуются выделения нитридов игольчатой формы на основе циркония, длиной до 25 мкм, равномерно распределенные по сечению листа (рисунок 52). В составе № 4 титан и цирконий входят в нитриды примерно в равных долях.



Рисунок 52 – Микроструктура сплава с цирконием

При совместном легировании титаном и ниобием соотношение между этими элементами определяет химический состав нитридов. Если содержание ниобия (в % по массе) выше, чем титана (состав № 8), образуется примерно равное количество нитридов на основе этих элементов; при обратном соотношении (состав № 9) преимущественно образуются нитриды титана,

легированные ниобием (рисунок 53 *а*, *б*). В первом случае выделяются также игольчатые частицы, содержащие хром, длиной 10 мкм и толщиной 1–2 мкм. Во втором – игольчатые выделения отсутствуют, упрочняющие частицы распределены равномерно.

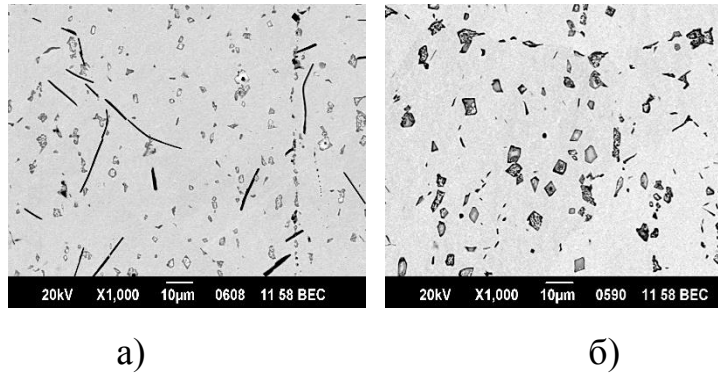


Рисунок 53 – Микроструктура составов после ХТО: а) состав № 8 ($Nb > Ti$);
б) состав № 9 ($Nb < Ti$)

В составе типа ВЖ171 с Ti и Ta (состав № 3) микроструктура после ХТО визуально напоминает ВЖ171 (рисунок 54 *а*). Тантал входит в состав нитридов в количестве ~4 масс. %, тем не менее, преобладающим элементом, как и в сплаве ВЖ171, является титан. В составе с добавками Ta и 0,2 % C (№ 18) картина другая: по всему сечению металла равномерно расположены карбонитриды (рисунок 54 *б*), в состав которых входит весь тантал (в матрице и нитридах Ta не обнаружен).

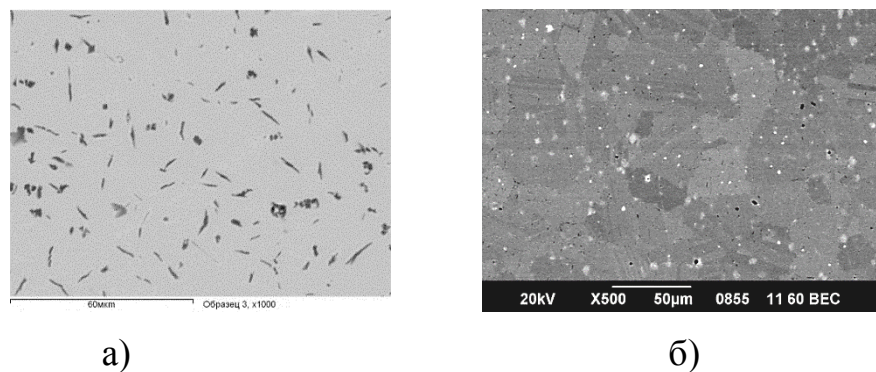


Рисунок 54 – микроструктура сплава после азотирования: а) с добавками тантала, $\times 1000$, б) с добавками тантала и углерода, $\times 500$

На рисунке 55 представлено сравнение микроструктуры экспериментальных композиций плавок №№ 19, 20 и 21, содержащих в сумме 6–7 масс. % Ti, Ta и Hf в разных соотношениях.

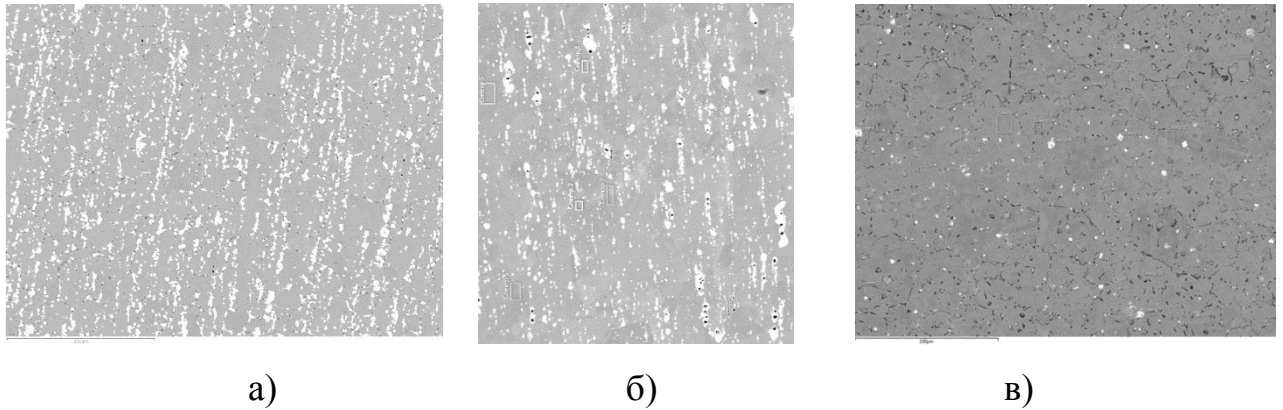


Рисунок 55 – Микроструктура составов №№ 19, 20, 21 после азотирования, x1000:
а) Ta > Hf > Ti; б) Ta = Hf = Ti; в) Ti > Hf, Ta (все – в масс. %)

В составе № 19 (Ta > Hf > Ti) обнаружены карбонитридные фазы на основе гафния и тантала. Весь титан входит в состав карбонитридов и отдельных нитридов не образует.

При Ta = Hf = Ti (№ 20) также обнаружены только карбонитриды, однако нитридообразующие элементы распределены в них примерно в равных количествах. Средний размер частиц составляет 1,43 мкм, объемная доля – 7,2 %.

При повышенном содержании титана по сравнению с Ta и Hf (№ 21) структура существенно меняется: выявлены нитриды на основе титана и карбонитриды на основе гафния. В состав указанных упрочняющих фаз входят все три элемента.

Таким образом установлено, что для жаропрочных сплавов в основе Ni и Co, тип и состав упрочняющей фаз, сформированных в процессе внутреннего азотирования, при совместном легировании металлами Ti, Zr, Hf, Nb, Ta зависят как от их содержания, так и от соотношения концентраций. Добавки циркония во всех исследованных композициях или ниобия в количестве (в масс. %) большим, чем титан, привело к образованию частиц игольчатой формы. Преобладание

(в масс. %) титана при совместном легировании (Ti+Nb, Ti+Hf+Ta) приводит к формированию двух типов частиц: карбонитридов на основе ниобия, гафния или тантала и нитридов на основе титана.

Повышение температуры ХТО на 20 °С в исследованных составах с высоким углеродом благоприятно сказывается на структуре, не образуется крупных и нестабильных частиц фаз на основе хрома.

Для оценки влияния легирующих элементов экспериментальных композиций на кинетику азотирования была определена глубина слоя нитридов в зависимости от времени ХТО при одинаковой температуре. Исследовали сплавы: с повышенным Мо (№ 1), с пониженным Cr (№ 2), легированных совместно Та+Ti (№ 3) и Zr+Ti (№ 4), с повышенным Со (№ 6) и повышенным С, Со и Ti (№ 17).

Экспериментальные точки, линии и уравнения аппроксимирующих кривых показаны на рисунке 56 вместе с ранее полученными (рисунок 46) данными по сплаву ВЖ171 и составу с 0,2 % углерода (№ 5).

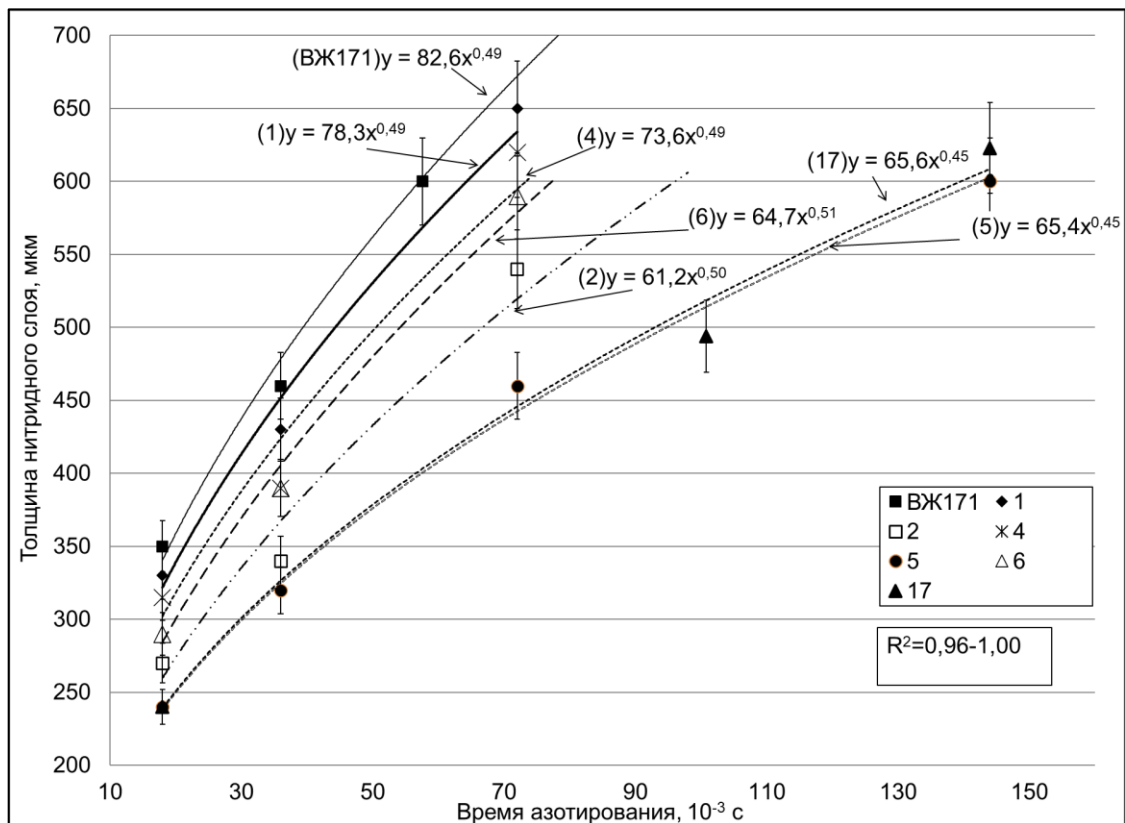


Рисунок 56 – Зависимость толщины нитридного слоя от времени азотирования (числами обозначены номера составов из таблицы 14)

Видно, что, как и на рисунке 46, с высокой достоверностью ($R^2 = 0,96-1,00$) зависимость глубины азотированного слоя H от времени обработки τ определяется уравнением $H = A \cdot \tau^n$. У сплавов, отличающихся меньшим содержанием углерода, как было показано ранее, показатель степень n находится в интервале 0,49–0,51, а при 0,2 % С он близок к 0,45. Остальные элементы в исследованных концентрациях влияют фактически только на множитель A , включающий в себя коэффициент диффузии азота в сплаве. Снижение содержания Cr (состав № 2) уменьшает подвижность легирующих компонентов сплава и азота, что подтверждается литературными данными [60, 63]. С другой стороны, увеличение Со за счет Ni или Мо за счет W (составы №№ 1, 6), как и добавки Zr и Ta (№№ 3, 4), слабо влияют на скорость азотирования.

Таким образом, установлены закономерности влияния легирующих элементов на процесс внутреннего азотирования исследуемых сплавов, в том числе при дополнительном легировании углеродом, отдельных и совместных добавках карбидо- и нитридообразующих переходных металлов 4 и 5 группы периодической системы, позволившие выбрать режим ХТО для всех экспериментальных составов так, чтобы получить азотированный слой по всей толщине листа.

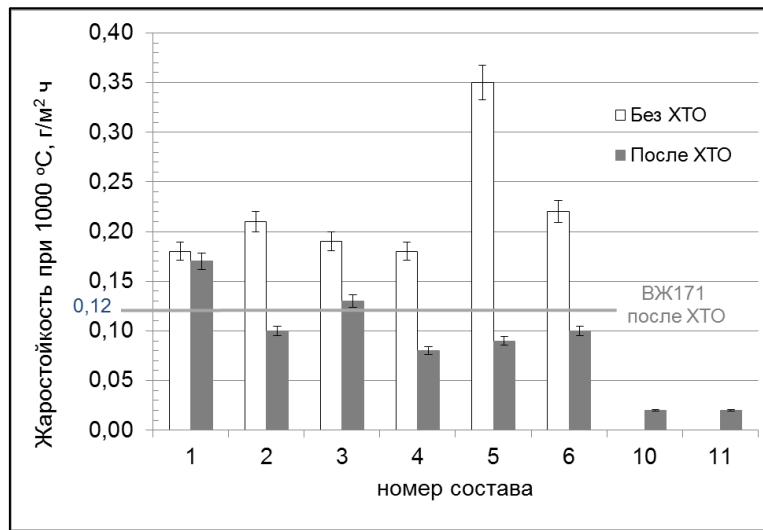
4.3 Исследование влияния легирующих элементов на физико-механические свойства экспериментальных композиций

4.3.1 Влияние на жаростойкость

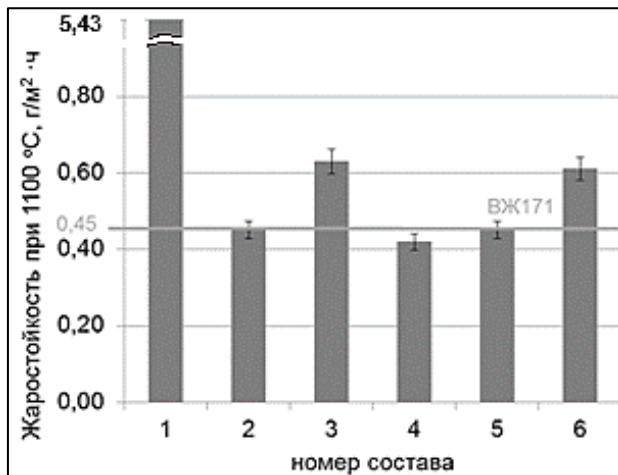
Для оценки возможности эксплуатации экспериментальных композиций при повышенных температурах были проведены испытания на жаростойкость. Объектами исследования выбраны составы, отличающиеся от сплава ВЖ171 повышенным содержанием молибдена и сниженным вольфрамом (№№ 1 и 2), кобальта (№ 6), добавками гафния (№ 10) и циркония (№ 11), включая варианты с легированием титаном и их сочетаниями (№№ 3, 4, 17, 18, 20).

Испытания проводили при температурах 1000 °С (до азотирования и после), 1100 и 1200 °С после азотирования. На рисунке 57 приведена жаростойкость по

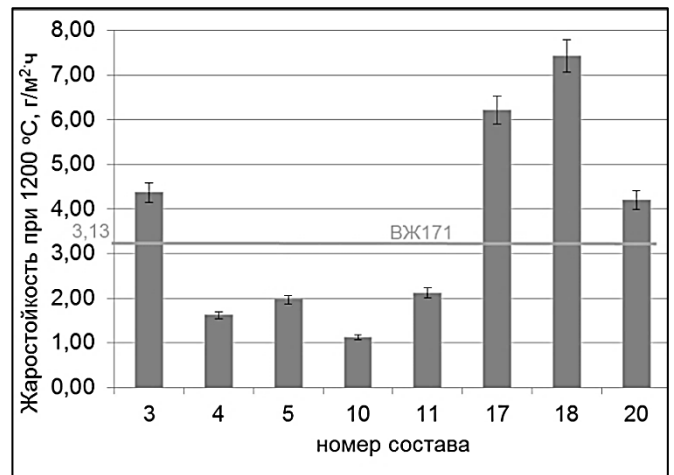
привесу за 100 часов вместе с ранее полученными (рисунок 47) данными по сплаву ВЖ171 и составу с 0,2 % углерода (№ 5).



а)



б)



в)

Рисунок 57 – Жаростойкость (по привесу) экспериментальных составов и сплава ВЖ171 за 100 часов при температурах: а) 1000 °C; б) 1100 °C; в) 1200 °C (числами обозначены номера составов из таблицы 14; б) и в) – после ХТО)

Видно, что подтвердилась более высокая жаростойкость составов после ХТО, в сравнении с исходным состоянием. Ожидаемым исключением стал состав, в котором вольфрам заменен молибденом. Композиции, дополнительно легированные цирконием и гафнием, характеризуются наиболее высокой жаростойкостью среди исследованных вариантов.

При повышении температуры испытаний с 1000 до 1200 °С наблюдается закономерное снижение жаростойкости. Образцы с повышенным содержанием молибдена (7,2–12 масс. %) после выдержки в 25 часов при 1200 °С полностью разрушились, что указывает на негативный эффект от легирования молибденом в большом количестве и на необходимость ограничения температуры применения такого сплава. Повышает жаростойкость легирование гафнием без титана (состав № 10). Установлено, что в состав окалины, образующейся в ходе изотермической выдержки, входит гафний (~0,6 масс. %) – рисунок 58, таблица 16.

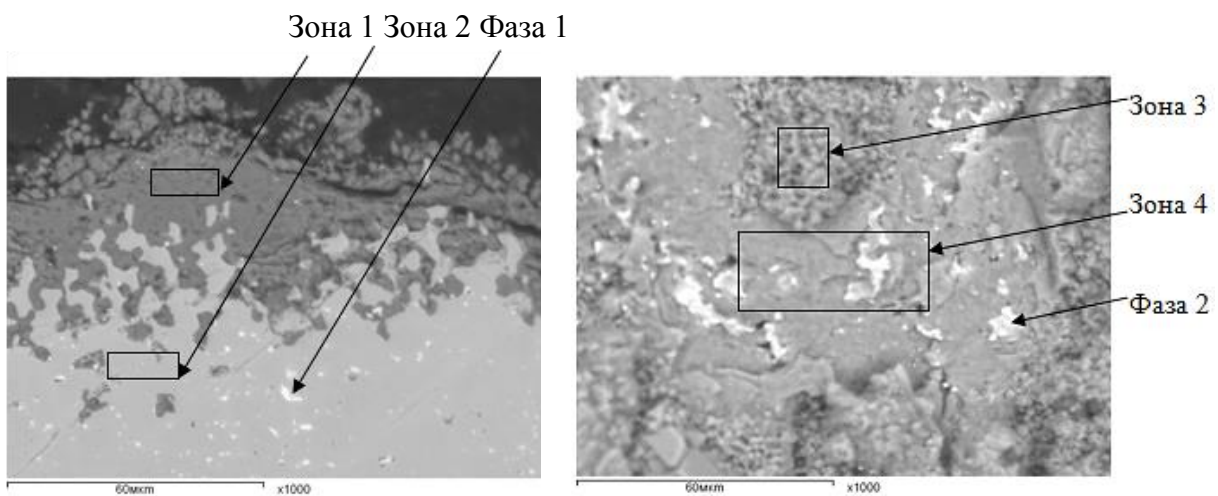


Рисунок 58 – Микроструктура состава № 10 после выдержки при 1200 °С: а) край образца; б) поверхность образца

Таблица 16 – Химический состав структурных составляющих состава № 10

Место анализа, номер рисунка		Содержание элементов, масс. %			Σ, масс. %
		Cr	Ni+Co+W+Mo	Hf	
Край образца, рисунок 58 б	Зона 1	60,6	1,5	Н/о	62,1*
	Зона 2	14,6	85,4	Н/о	100,0
	Фаза 1	1,9	13,3	79,4	94,6**
Поверхность образца, рисунок 58 а	Зона 3	60,8	9,7	Н/о	70,5*
	Зона 4	54,4	12,8	0,6	67,8*
	Фаза 2	23,3	66,5	Н/о	89,8*

* остальное – кислород, ** остальное – углерод и азот

Согласно данным [85] добавка гафния способствует повышению прочности сцепления окалины с основой, уменьшая ее отслаивание, замедляя тем самым процесс окисления материала при эксплуатации.

При испытаниях при 1200 °С наблюдается более быстрое возрастание массы: к 100 часам выдержки у ВЖ171 прирост составляет примерно 313 г/м², тогда как добавка циркония снижает этот показатель до 162 г/м². Глубина коррозионных повреждений после 100 часов выдержки на воздухе при 1200 °С для состава с гафнием составляет 65 мкм (для сравнения, без гафния и циркония – 104 мкм).

Повышение содержания кобальта с ростом температуры приводит к некоторому снижению жаростойкости, однако это можно в значительной степени компенсировать добавкой гафния.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют, что для сплавов, упрочняемых внутренним азотированием, легирование цирконием или гафнием является эффективным средством повышения жаростойкости за счет модификации свойств окалины и структуры поверхностных слоев.

4.3.2 Влияние на механические свойства

С целью изучения влияния химического состава на механические свойства Ni-Co и Co-Ni сплавов, упрочняемых внутренним азотированием, на образцах каждого состава из таблицы 14, были проведены испытания на растяжение при 20 и 1000 °С и на длительную прочность при 1000 и 1200 °С. ХТО было проведено для каждого состава по режиму, обеспечивающему выделение частиц нитридов по всей толщине металла. Полученные результаты, представленные в таблице 17 средними значениями по двум–трем образцам, составили базу данных для регрессионного анализа.

Таблица 17 – Свойства экспериментальных композиций, ВЖ155 и ВЖ171
(средние значения)

№ состава	Md _γ	σ _B ²⁰ , МПа	σ _{0,2} ²⁰ , МПа	δ ²⁰ , %	σ _B ¹⁰⁰⁰ , МПа	Время до разрушения, τ _p , ч	
						σ ¹⁰⁰⁰ = 64 МПа	σ ¹²⁰⁰ = 18 МПа
1	0,878	680	588	4	195	46	49,5
2	0,851	720	450	13	175	103	77
3	0,848	878	620	10,8	193	64,5	40
4	0,843	824	462	18,3	208	48,5	16
5	0,870	835	635	7,9	203	192	71,5
6	0,854	888	695	7,8	215	101,5	112
7	0,844	830	665	6,8	170	157	27
8	0,862	848	630	3,9	-	24	-
9	0,855	840	608	3,1		254	
10	0,859	1094	664	29,3		6	
11	0,861	945	618	18,7		9	
12	0,857	880	550	2,6		69	
13	0,858	821	548	5,9		141,5	
14	0,847	930	710	8,6		220	
15	0,850	1025	770	10	230	82	33
16	0,855	1000	635	19	-	28	16
17	0,834	825	663	3,2	225	396	175
18	0,855	985	735	9,6	220	77	22
19	0,860	1085	652	15	-	45,5	11,7
20	0,868	1050	616	13,5		129	17
21	0,858	960	600	6		269	53
22	0,855	835	565	4,5		51,5	11
23	0,856	820	580	5,3		132,5	15,5
24	0,857	722	527	2,8		159,5	34,5
ВЖ155 [20]	0,856	620	315	21	165	35	20
ВЖ171	0,859	842	530	9,1	231	121	120

Примечание – «-» – данные отсутствуют.

Сопоставив полученные результаты, можно сделать следующие выводы по влиянию состава композиций на свойства:

– Добавка углерода, совместное упрочнение частицами нитридов и карбонитридов, ведет к повышению длительной прочности при 1000 °С; при этом повышение количества нитридообразующих элементов и преобладание в сплаве кобальта над никелем усиливает эффект;

– Ниобий в количестве, равном или превышающем содержание титана, приводит к снижению пластичности и длительной прочности из-за вытянутой морфологии упрочняющей фазы (рисунок 53). Если ниобия в сплаве меньше титана, время до разрушения при 1000 °С увеличивается;

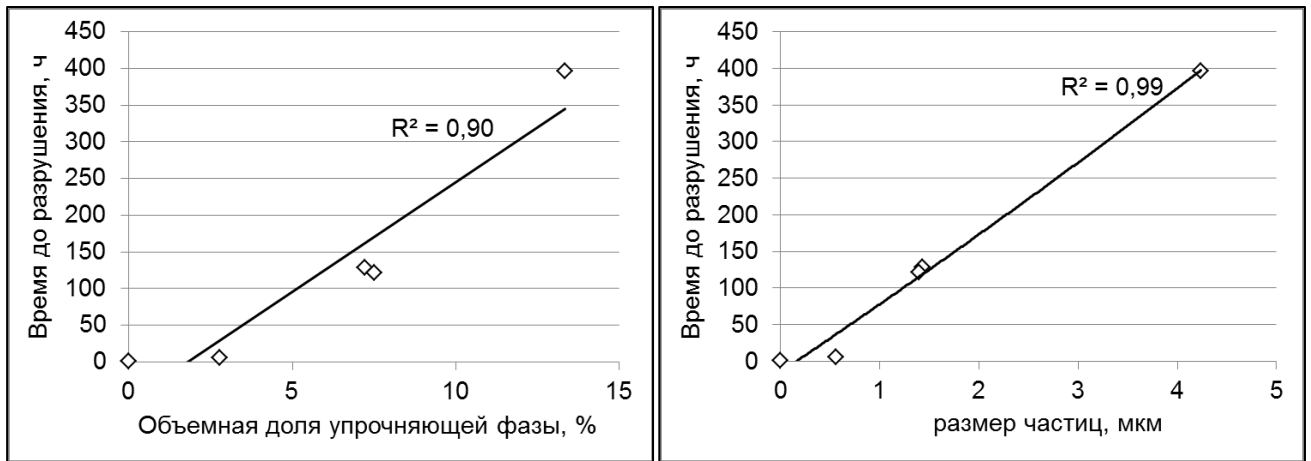
– Цирконий, как и ниобий, влияет негативно на механические свойства из-за формирования неблагоприятной структуры; при совместном легировании цирконием и титаном с преобладанием последнего положительного влияния не выявлено;

– Гафний существенно повышает кратковременную прочность и относительное удлинение при 20 °С. Вместе с тем его использование в качестве единственного нитридообразующего элемента приводит к значительному снижению времени до разрушения при всех температурах испытания.

– Титан, по сравнению с другими нитридообразующими элементами, оказывает определяющее влияние на длительную прочность и выраженное положительное влияние на предел текучести;

– Тантал способствует повышению пределов прочности и текучести при кратковременных испытаниях.

Объемная доля упрочняющих фаз (нитридов и карбонитридов) и их размер напрямую влияет на длительную прочность сплавов при 1000 °С. Наиболее мелкая фаза среди исследованных композиций образуется в составе № 10 с гафнием (0,59 мкм), самая крупная – в составе с повышенным содержанием титана (4,24 мкм), у которых время до разрушения составляет 6 и 396 ч соответственно (рисунок 59).

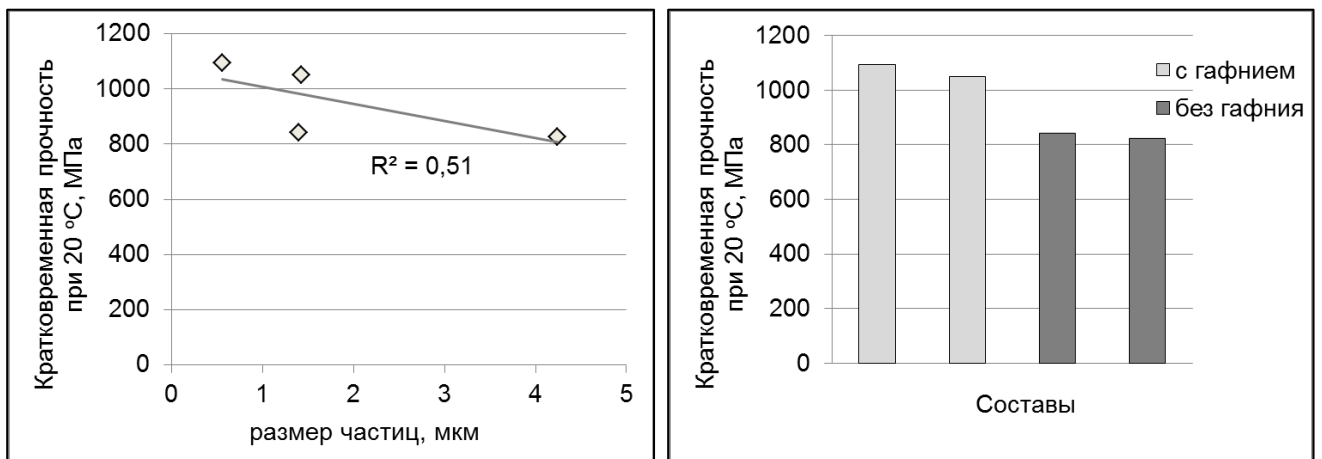


а)

б)

Рисунок 59 – Зависимость времени до разрушения при 1000 °С и напряжении 64 МПа от объемной доли упрочняющих фаз (а) и их размера (б)

Размер упрочняющих частиц, при учете среднего значения их величины, практически не влияет на предел прочности при 20 °С (рисунок 60). Видно, что повышение прочности происходит при добавке гафния, благодаря образованию большего количества мелкодисперсных частиц, более эффективно тормозящих дислокации.



а)

б)

Рисунок 60 – Зависимость кратковременной прочности при 20 °С от среднего размера упрочняющих фаз (а) и от наличия в составе гафния (б)

Влияние на свойства экспериментальных композиций элементов Ta, Hf, Ti более наглядно можно представить в координатах “ $\sigma_B^{20} - \tau_p (1000 \text{ }^\circ\text{C}, 64 \text{ МПа})$ ” – рисунок 61. При совместном легировании этими элементами по мере увеличения доли титана наблюдается снижение кратковременной и повышение длительной прочности, при оптимальных концентрациях этих элементов повышается одновременно и длительная, и кратковременная прочность.

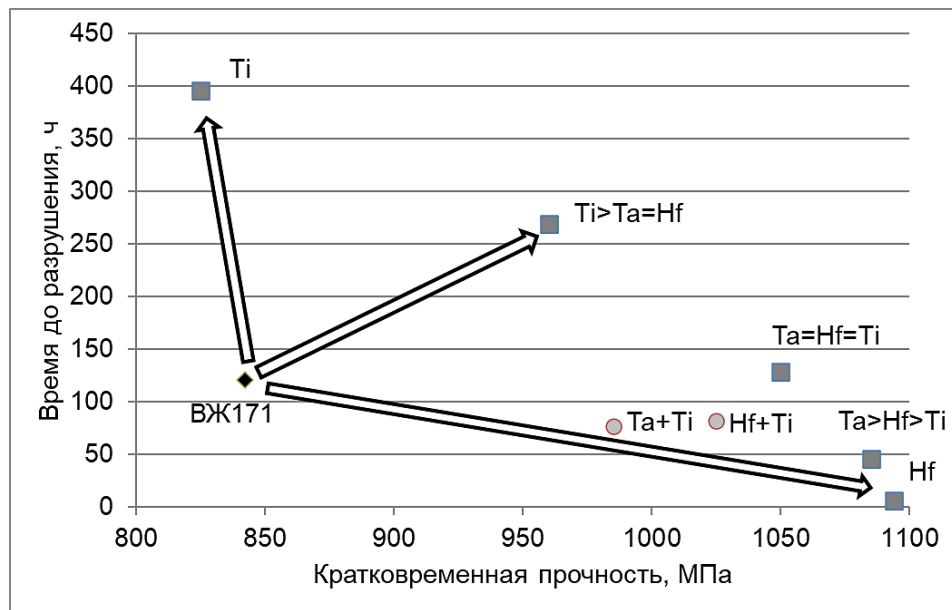


Рисунок 61 – Соотношение кратковременной и длительной прочности (времени до разрушения при $\sigma^{1000} = 64 \text{ МПа}$) исследованных экспериментальных составов, легированных Ta, Hf, Ti

Таким образом, показано, что раздельное легирование титаном, танталом и гафнием не обеспечивает такого сочетания механических свойств, как их совместное введение, что говорит о синергическом эффекте данных элементов, связанного с формированием более эффективного фазового состава: мелких карбонитридов на основе гафния и тантала и крупных нитридов на основе титана.

4.4 Определение технологичности экспериментальных композиций нового жаропрочного деформируемого свариваемого Co-Ni сплава

На листовых образцах толщиной 1,2 мм в состоянии после прокатки и отжига трех экспериментальных композиций, содержащих 0,2 масс. % С вместе с Ti (№ 5), Hf (№ 10), Ti+Hf+Ta (№ 20), показавших высокие значения кратковременной или длительной прочности, была изучена технологическая пластичность⁴⁾ при операциях, наиболее часто встречающихся при производстве тонкостенных деталей ГТД. Были определены параметры гибки и выдавки при холодной штамповке; критическая скорость деформации при сварке ($V_{кр}$).

Определение стойкости к образованию горячих трещин⁵⁾ при сварке проводилось на образцах толщиной 2 мм. Использовалась автоматическая аргонодуговая сварка неплавящимся вольфрамовым электродом на установке ЛТП1-6. Ток сварки $I_{св} = 90$ А, напряжение на дуге $U_{д} = 10$ В, скорость $V_{св} = 12$ м/ч.

Также определяли коэффициент разупрочнения сварного соединения ручной аргонодуговой электросваркой (АрДЭС) образцов экспериментальных композиций толщиной 1,2 мм. После сварки образцы проходили ХТО.

В таблице 18 представлены результаты исследованных составов в сравнении со сплавами ВЖ171 и серийным аналогом по применению – ВЖ98.

Полученные значения показывают возможность автоматической сварки без присадки экспериментальных композиций, а $V_{кр}$ соответствует значениям отечественных жаропрочных сплавов аналогичного применения ВЖ98 и ВЖ171.

Коэффициенты разупрочнения сварного соединения экспериментальных композиций и ВЖ171 сопоставимы, что свидетельствует о хорошей свариваемости.

⁴⁾ Испытания проведены Скугоревым А.В. (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

⁵⁾ Испытания проведены Голевым Е.В. и Поповым К.Н. (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

Таблица 18 – Характеристики технологичности экспериментальных композиций и сплавов ВЖ171 и ВЖ98

Характеристика \ Состав	5	11	20	ВЖ171	ВЖ98 [17]
Радиус гибки, R	0,6	0,3	1,0	0,5	1,0
Коэффициент выдавки, $K_{\text{выд}}$	0,5	0,55	0,32	0,54 [17]	0,4
Критическая скорость деформации при сварке, $V_{\text{кр}}$	4,32	4,65	4,35	4,52 [16]	3,7
$\sigma_{\text{в св.соед.}} / \sigma_{\text{в осн.мат.}}$	0,97	0,95	0,95	0,94 [16]	1,0

Проведение испытаний на выдавку и гибку, определение критической скорости сварки экспериментальных композиций показало, что увеличение характеристик прочности и жаропрочности не сильно повлияло на характеристики технологичности по сравнению со сплавом ВЖ171, а в комплексе экспериментальные композиции находятся на уровне серийных деформируемых гомогенных сплавов (в частности, ВЖ98). Полученные данные могут быть использованы для оптимизации производственных режимов и снижения брака при изготовлении сложных изделий.

4.5 Построение регрессионной модели нового сплава

Для количественного описания влияния легирующих элементов на механические свойства сплава после азотирования был проведен регрессионный анализ. Учитывали полученные значения: кратковременной прочности при 20 и 1000 °С, пластичности при 20 °С, длительной прочности при 1000 и 1200 °С. На основе массива полученных свойств экспериментальных композиций были построены регрессионные модели, позволившие определить перспективные направления легирования нового жаропрочного сплава, упрочняемого внутренним азотированием, возможность достижения более высокого уровня свойств. Поскольку суммарное содержание элементов постоянно (100 %), в регрессионной модели свободный член принимали равным нулю.

Методика работы включала сопоставление линейных моделей, анализ значимости отдельных коэффициентов по t-критерию Стьюдента, а также модели

по основным статистическим показателям: коэффициента множественной корреляции R , коэффициента детерминации R^2 , критерия Фишера F , числа степеней свободы df , остаточной дисперсии s^2 , стандартной ошибки регрессии s . Для описания долговечности использовали линейную регрессию для величины $\ln(\tau_p)$, где τ_p – время до разрушения. Такой подход отражает логарифмическую зависимость долговечности от напряжения при испытаниях на длительную прочность, позволяет представить зависимость в линейном виде и использовать единый способ статистической обработки в рамках линейной регрессии.

На первом этапе регрессионный анализ применяли к полным уравнениям для выявления статистически незначимых элементов (таблица 19). Статистическую значимость коэффициентов регрессии оценивали по t -критерию Стьюдента. Предельную ошибку коэффициента определяли как $\Delta b_i = t_{кр} \cdot s_{b_i}$, где s_{b_i} – стандартная ошибка коэффициента, $t_{кр}$ – критическое значение t -критерия Стьюдента при заданном числе степеней свободы и уровне значимости. Коэффициент считали статистически значимым при выполнении условия $|b_i| > \Delta b_i$ (таблица 20).

Таблица 19 – Основные статистические параметры полных регрессионных моделей

Характеристика	Регрессионная модель характеристики (обозначение элемента соответствует его концентрации в сплаве в ат. %)	R^2	s	F	df	s^2
σ_B^{20}	$22,8 \cdot C + 49,9 \cdot Zr + 338,4 \cdot Hf - 29,4 \cdot Nb - 1,7 \cdot Ti + 142,6 \cdot Ta + 58,6 \cdot Mo + 154,3 \cdot W + 9,6 \cdot Cr + 1,6 \cdot Co$	1,0	60,4	850	28	3645
$\sigma_{0,2}^{20}$	$10,4 \cdot C - 48,3 \cdot Zr + 120,2 \cdot Hf + 4,2 \cdot Nb + 4,2 \cdot Ti - 34,2 \cdot Ta - 3,9 \cdot Mo - 14,6 \cdot W + 11,8 \cdot Cr + 9,2 \cdot Co$	0,99	92,1	96,5	14	8482
δ^{20}	$-1,26 \cdot C + 4,95 \cdot Zr + 24,52 \cdot Hf - 0,50 \cdot Nb - 2,46 \cdot Ti - 1,54 \cdot Ta + 0,86 \cdot Mo + 2,93 \cdot W + 0,67 \cdot Cr - 0,40 \cdot Co$	0,76	8,35	11,4	37	69,6
σ_B^{1000}	$34,3 \cdot C + 91,3 \cdot Zr + 10,1 \cdot Hf - 26,7 \cdot Nb + 0,4 \cdot Ti - 0,9 \cdot Ta + 3,9 \cdot Mo + 5,0 \cdot W + 4,7 \cdot Cr + 1,4 \cdot Co$	1,0	6,81	1772	10	46,4
τ_p^{1000}	$-0,41 \cdot C + 0,16 \cdot Zr - 0,71 \cdot Hf + 0,04 \cdot Nb + 1,10 \cdot Ti + 0,11 \cdot Ta + 0,09 \cdot Mo + 0,22 \cdot W - 0,01 \cdot Cr + 0,05 \cdot Co$	0,99	0,50	290	33	0,25
τ_p^{1200}	$-1,01 \cdot C - 2,97 \cdot Zr - 0,15 \cdot Hf - 0,85 \cdot Nb + 0,72 \cdot Ti - 0,67 \cdot Ta - 0,02 \cdot Mo - 0,09 \cdot W + 0,04 \cdot Cr + 0,06 \cdot Co$	0,99	0,45	214	25	0,20

Примечание – Прогнозируемые значения времени до разрушения получали обратным преобразованием: $\tau_p = \exp(y)$.

длительной прочности с высокой точностью описывают экспериментальные данные в пределах исследованной области составов. Модель для пластичности описывает экспериментальные данные хуже, хотя остается статистически значимой.

По полученным моделям наиболее существенный вклад в изменение предела прочности σ_B^{20} вносят Hf, Ta, Mo, W, Cr. Для модели σ_B^{1000} статистически значимыми являются элементы: C, Zr, Nb, Cr и Co.

В модель длительной прочности при 1000 °С существенный вклад в изменение характеристики вносят Ti и Co, при 1200 °С – C, Nb, Ti, Ta и Co.

Анализ коэффициентов модели относительного предела текучести $\sigma_{0,2}^{20}$ и относительного удлинения δ^{20} показывает отсутствие статистически значимых индивидуальных коэффициентов при заданном уровне значимости. Это свидетельствует о том, что в рамках рассматриваемой выборки вклад отдельных элементов не удастся надежно отделить от экспериментального разброса данных. В представленном выше виде полученные зависимости могут рассматриваться как предварительные, для уточнения моделей требуется проведение дальнейших исследований и расширение экспериментальной базы.

Как было показано в главе 3, после достижения сквозного азотирования при ХТО, продолжение выдержки существенно влияет на уровень пластичности, а на рисунке 56 показаны различия в кинетике насыщения для составов с близким содержанием углерода. Это может привести к повышению разброса значений этой характеристики для разных составов при одной выдержке.

Поскольку для многокомпонентных систем интерпретация коэффициентов носит относительный характер и изменение содержания одного элемента сопровождается перераспределением долей остальных компонентов, после выделения значимых элементов сокращенные модели оценивали повторно по исходным экспериментальным данным. Такой подход обеспечил статистически корректное построение сокращенных моделей (таблица 21).

Таблица 21 – Основные статистические параметры сокращенных регрессионных моделей

Характеристика	Сокращенная регрессионная модель характеристики (обозначение элемента соответствует его концентрации в сплаве в ат. %)	Статистические параметры модели				
		R ²	s	F	df	s ²
σ_B^{20}	$329,56 \cdot \text{Hf} + 163,46 \cdot \text{Ta} + 75,37 \cdot \text{Mo} + 192,74 \cdot \text{W} + 6,90 \cdot \text{Cr}$	0,99	71,6	1222	34	5128
σ_B^{1000}	$34,51 \cdot \text{C} - 27,80 \cdot \text{Nb} + 87,28 \cdot \text{Zr} + 5,25 \cdot \text{Cr} + 1,49 \cdot \text{Co}$	1,0	7,5	2937	15	56,25
τ_p^{1000}	$1,18 \cdot \text{Ti} + 0,05 \cdot \text{Co}$	0,99	0,50	1455	41	0,25
τ_p^{1200}	$-1,23 \cdot \text{C} - 0,84 \cdot \text{Nb} + 0,95 \cdot \text{Ti} - 0,50 \cdot \text{Ta} + 0,07 \cdot \text{Co}$	0,99	0,45	425	30	0,20

Полученные регрессионные зависимости позволили более полно обобщить экспериментальные данные, могут быть использованы для оценки влияния химического состава на механические свойства после внутреннего азотирования и для ориентировочного прогноза свойств при проектировании новых композиций.

Полученные данные позволили определить перспективные легирующие элементы. Выбор состава нового сплава, упрочняемого внутренним азотированием, основывался на:

- возможности формирования сквозного нитридного слоя;
- отсутствии выделений игольчатой формы;
- отсутствии нитридов/карбонитридов хрома;
- сохранении фазовой стабильности матрицы;
- высокой жаростойкости;
- возможности достижения высоких механических свойств.

Эффект отдельных элементов различен: одни преимущественно повышают кратковременную или длительную прочность, другие – жаростойкость, а некоторые при определенных соотношениях могут как улучшать, так и ухудшать эти характеристики. Качественное влияние легирующих элементов на свойства нового жаропрочного деформируемого свариваемого Co-Ni сплава, упрочняемого внутренним азотированием, представлено в таблице 22.

Таблица 22 – Влияние легирующих элементов на свойства жаропрочного сплава, упрочняемого внутренним азотированием

Элемент	Жаростойкость	Долговечность		Прочность		Пластичность	Технологичность	Свариваемость	Сокращение времени азотирования	Образование ТПУ фаз
		1000 °С	1200 °С	20 °С	1000 °С					
Co	-	+	+	±	±	±	+	+	-	+
Cr	+	+	+	+	±	±	+	±	+	+
W	±	±	+	+	+	±	-	±	±	+
Mo	-	-	-	+	+	±	-	±	+	+
Ta	-	+	±	+	+	±	-	±	±	±
Ti	±	+	+	±	±	-	±	±	±	-
Nb	±	±	±	±	±	±	±	+	±	-
Hf	+	-	-	+	+	+	+	±	+	-
Zr	+	-	-	±	±	±	+	±	+	-
C	+	+	±	±	±	±	-	±	-	-

П р и м е ч а н и е – «+» – способствует повышению/образованию ТПУ фаз; «-» – не способствует повышению/образованию ТПУ фаз; «±» – влияние неоднозначно, зависит от содержания, соотношения элементов, температуры испытания или режима ХТО.

Видно, что титан является одним из наиболее значимых элементов сплава для повышения длительной прочности. Добавка тантала представляется целесообразной в тех случаях, когда приоритетом является повышение прочности при нормальных и высоких температурах. По совокупности эффектов тантал можно считать перспективной добавкой. Гафний оказывает, пожалуй, наиболее благоприятное воздействие на свойства экспериментальных составов, упрочняемых внутренним азотированием: существенно повышает кратковременную прочность и особенно заметно улучшает жаростойкость. Для компенсации резкого снижения долговечности его нужно добавлять в состав в небольших количествах и только в комплексе с титаном. Таким образом, гафний можно считать одной из наиболее эффективных и оправданных добавок.

Цирконий целесообразно использовать только как средство повышения жаростойкости. Влияние ниобия неоднозначное, в большинстве рассмотренных случаев неблагоприятное.

Углерод оказался наиболее эффективным элементом для повышения жаростойкости и жаропрочности, к тому же он способствует увеличению кратковременной и длительной прочности.

Добавки кобальта, приведшие к его преобладанию над никелем, оправданы повышением долговечности составов, а снижение жаростойкости может быть компенсировано добавками других элементов.

Повышенное содержание молибдена оказалось неблагоприятным для жаростойкости и жаропрочности. Кроме того, частичная замена вольфрама молибденом также не дала преимуществ. Использование молибдена в больших количествах для сплавов такого типа нецелесообразно.

Наиболее перспективными добавками по совокупности свойств являются переходные металлы 4 и 5 групп (Ta, Hf, Ti). Установлено их синергическое влияние на повышение длительной и кратковременной прочности.

На основании комплекса проведённых исследований, включающих термодинамический анализ, изучение кинетики азотирования, структурные исследования, определение технологичности, испытания на жаростойкость и механические свойства, а также регрессионный анализ, была определена наиболее перспективная система легирования для упрочняемых внутренним азотированием сплавов: Co-Ni-Cr-W-Ti-Ta-Hf-C.

Для проверки моделей был подобран состав с планируемыми свойствами: $\sigma_B^{20} = 1022$ МПа, $\sigma_{0,2}^{20} = 690$ МПа, $\delta^{20} = 5,6$ %, $\sigma_B^{1000} = 241$ МПа, $\tau_p^{1000} = 490$ ч, $\tau_p^{1200} = 102$ ч, содержащий (ат. %): 35,2 Co – 25,4 Ni – 27,4 Cr – 3,2 W – 3,7 Ti – 0,65 Ta – 0,12 Hf – 0,89 C.

Проведена выплавка опытного слитка выбранного состава, изготовлен листовой полуфабрикат толщиной 1,2 мм, который подвергали внутреннему азотированию по установленному ранее режиму, обеспечивающему получение сквозного нитридного слоя по всей толщине материала.

Проведенные металлографические исследования подтвердили формирование однородной структуры с выделениями упрочняющих частиц без фаз игольчатой формы.

В таблице 23 показано сравнение прогнозируемых по созданным моделям и экспериментальных свойств выбранного состава и сплава ВЖ171.

Таблица 23 – Механические свойства выбранной композиции (средние значения)

	Кратковременное растяжение			Длительная прочность		
	σ_b , МПа		$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	τ_p , ч	
	20 °С	1000 °С	20 °С		$\sigma^{1000} = 64$ МПа	$\sigma^{1200} = 18$ МПа
Прогноз	1022	241	690	5,6	490	102
Эксперимент	1003	227	605	5,0	550	103

Видно, что выбранный состав обладает повышенным уровнем механических свойств, соответствующим прогнозу, полученному на основании регрессионных моделей. Согласно таблице 22 этот состав будет иметь более высокую жаростойкость и приемлемую технологичность и свариваемость, по сравнению со сплавом–прототипом ВЖ171. Также видно, что новый состав имеет в 4 раза выше значение долговечности при 1000 °С и напряжении $\sigma = 80$ МПа, $\sigma = 64$ МПа, чем сплав ВЖ171 (120 ч против 30 ч и 550 ч против 121 ч соответственно), кратковременную прочность при 20 °С – на 19 % (1003 МПа против 842 МПа), а по сравнению с серийными сплавами ВЖ145, ВЖ159 длительную прочность выше на 200–300 % – таблица 24.

Достигнутые характеристики подтвердили правильность выбранного плана эксперимента и установленных принципов легирования.

Таблица 24 – Механические свойства состава по модели и сплавов ВЖ145, ВЖ159 и ВЖ171 (средние значения)

Сплав	$\sigma_{\text{в}}^{20}$, МПа	τ , ч при $\sigma^{1000} = 64$ МПа	τ , ч при $\sigma^{1000} = 80$ МПа	σ_{100}^{1000} , МПа
Состав по модели	1003	550	120	~85
ВЖ145	880	-		40
ВЖ159	1000			26
ВЖ171	842	121	30	70

Пр и м е ч а н и е – «-» – данные отсутствуют.

По результатам проведенных исследований получен патент РФ RU 2601720 «Жаропрочный свариваемый сплав на основе кобальта и изделие, выполненное из него». Изобретение относится к области металлургии жаропрочных деформируемых свариваемых сплавов и изделий, выполненных из этих сплавов, и может быть использовано для изготовления элементов камеры сгорания, сопла и других узлов газотурбинных двигателей и установок, работающих до температуры 1250 °С.

Представленные в данной части работы результаты исследований опубликованы в следующих статьях:

– Овсепян С.В., Ахмедзянов М.В., Мазалов И.С., Расторгуева О.И. Легирование углеродом сплава системы Ni-Co-Cr-W-Ti, упрочняемого химико-термической обработкой //Авиационные материалы и технологии. 2015. № 4. С. 21–24.

– Ахмедзянов М.В., Овсепян С.В., Расторгуева О.И., Давыдова Е.А. Влияние легирующих элементов на жаростойкость деформируемых Ni-Co сплавов с нитридным упрочнением //Коррозия: материалы, защита. 2015. № 12. С. 21–25.

Выводы по главе 4

1 На основании литературных данных и опыта создания материалов в лаборатории жаропрочных никелевых сплавов НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ была сформирована матрица из 26 экспериментальных композиций с варьированием содержания основных элементов, нитридообразующих и карбидообразующих добавок, что позволило исследовать влияние химического состава на фазовую стабильность, кинетику внутреннего азотирования, выделение упрочняющих фаз, жаростойкость и механические свойства.

2 Для предварительной оценки перспективности выбранных областей легирования были выполнены расчеты CALPHAD и New-Phacomp Md. Установлено, что расчеты методом CALPHAD для сплавов, упрочняемых внутренним азотированием, не всегда позволяют получить корректные результаты по фазовому составу и температурам фазовых превращений. Окончательный отбор составов осуществляли на основании комплекса экспериментальных исследований.

3 Изучены закономерности формирования структуры при высокотемпературном внутреннем азотировании для экспериментальных композиций. Показано, что легирование существенно влияет на скорость азотирования и характер распределения нитридных и карбонитридных фаз. Долговечность при 1000 °С прямо пропорциональна объемной доли и размеру частиц. Установленные кинетические закономерности позволили разработать химико-термическую обработку для нового сплава, обеспечивающую равномерные выделения упрочняющих частиц по всей толщине листа.

4 Исследовано влияние легирующих элементов на жаростойкость и механические свойства экспериментальных составов. Показано, что наличие в составе сплавов гафния и циркония наиболее эффективно повышает жаростойкость.

Впервые для повышения длительной прочности и жаростойкости упрочняемых внутренним азотированием сплавов на основе Ni и Co использовано легирование углеродом (0,1–0,2 масс. %), приводящее к формированию

дополнительной упрочняющей фазы – карбонитридов. Установлено, что наиболее перспективными являются составы, в которых наряду с нитридами формируются дисперсные карбонитридные частицы округлой формы и не образуются соединения на основе хрома.

Впервые для сплавов на Co-Ni основе, упрочняемых внутренним азотированием, установлено синергическое влияние добавок переходных металлов 4 и 5 групп периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева – Ti, Hf, Ta, обеспечивающее значительное повышение длительной и кратковременной прочности.

Установлено, что определенное соотношение (Ti > Hf, Ta (масс. %)) приводит к формированию при ХТО оптимального набора упрочняющих частиц: карбонитридов на основе гафния и тантала, и нитридов на основе титана.

5 Исследованы технологические характеристики экспериментальных композиций нового жаропрочного сплава (радиус гибки, коэффициент выдавки) и свариваемость (критическая скорость деформации при сварке). Показано, что характеристики технологичности экспериментальных композиций с более высокой длительной и кратковременной прочностью находятся на уровне сплава-аналога ВЖ171 и промышленного гомогенного сплава ВЖ98.

6 По совокупности полученных результатов выполнен регрессионный анализ, позволивший количественно оценить влияние легирующих элементов на прочностные характеристики и определить перспективную систему легирования нового сплава. По разработанной модели был выбран состав, комплексно легированный суммой Ti, Ta и Hf в количестве 5,4 масс. % и 0,2 % масс. С, со средними характеристиками: $\sigma_{в}^{20} = 1003$ МПа, $\tau_p = 550$ ч при $\sigma^{1000} = 64$ МПа, $\tau_p = 120$ ч при $\sigma^{1000} = 80$ МПа, что существенно превосходит наиболее жаропрочный сплав-аналог – ВЖ171: по кратковременной прочности на 19 %, по долговечности при 1000 °С в 4 раза, а серийные сплавы ВЖ145, ВЖ159 по длительной прочности на 200–300 %.

7 На основании проведенных исследований разработан химический состав жаропрочного деформируемого свариваемого сплава, упрочняемого внутренним

азотированием, для тонкостенных высокотемпературных деталей газотурбинных двигателей. Сплав на основе кобальта содержит элементы: Ni, Cr, W, Mo, Ti, C, Ta или Nb, Hf или Zr, Mg, La, B, Si, обеспечивает рабочую температуру до 1250 °С, высокий уровень технологичности и свариваемости, а после внутреннего азотирования – кратковременной и длительной прочности. На состав сплава получен патент РФ RU 2601720.

ГЛАВА 5 ОСВОЕНИЕ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ СПЛАВА, УПРОЧНЯЕМОГО ВНУТРЕННИМ АЗОТИРОВАНИЕМ

Жаропрочные сплавы рассматриваемого класса в литом состоянии демонстрируют низкую пластичность при реализации традиционных технологий обработки давлением, таких как ковка и штамповка на молотах и прессах с использованием инструмента, подогреваемого, как правило, до температур, не превышающих 400 °С. Это обстоятельство обуславливает необходимость поиска альтернативных и более эффективных технологических решений для формообразования полуфабрикатов из данных сплавов. При производстве сутунки из сплава ВЖ171 была реализована технология всестороннейковки слитка в изотермических условиях на воздухе, что позволило минимизировать количество промежуточных термических воздействий, а также обеспечить более однородную проработку структуры и повысить коэффициент использования материала по сравнению с обычными схемами обработки.

Методика изотермической пластической деформации на воздухе успешно апробирована и внедрена в технологическую практику НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ при изготовлении полуфабрикатов из высоколегированных никелевых сплавов, используемых, например, в заготовках для дисков авиационных двигателей [119–121]. Указанные технологические подходы позволяют существенно повысить стабильность структуры и механических свойств продукции.

5.1 Разработка технологии производства холоднокатаного листа из высокожаропрочного деформируемого свариваемого сплава ВЖ171

Для определения оптимальной схемы технологического процесса и параметров деформации сутунки, обеспечивающих формирование однородной структуры без образования дефектов типа трещин и зажимов, было проведено компьютерное моделирование. По его результатам и с учетом требований к

исходным заготовкам для деталей жаровой трубы были определены оптимальные геометрические параметры слитка и его масса.

На рисунке 62 представлен маршрут технологических операций при ковке сутунки. Цветом обозначены уровни и распределение накопленной деформации в заготовках, полученные в результате компьютерного моделирования⁶⁾.

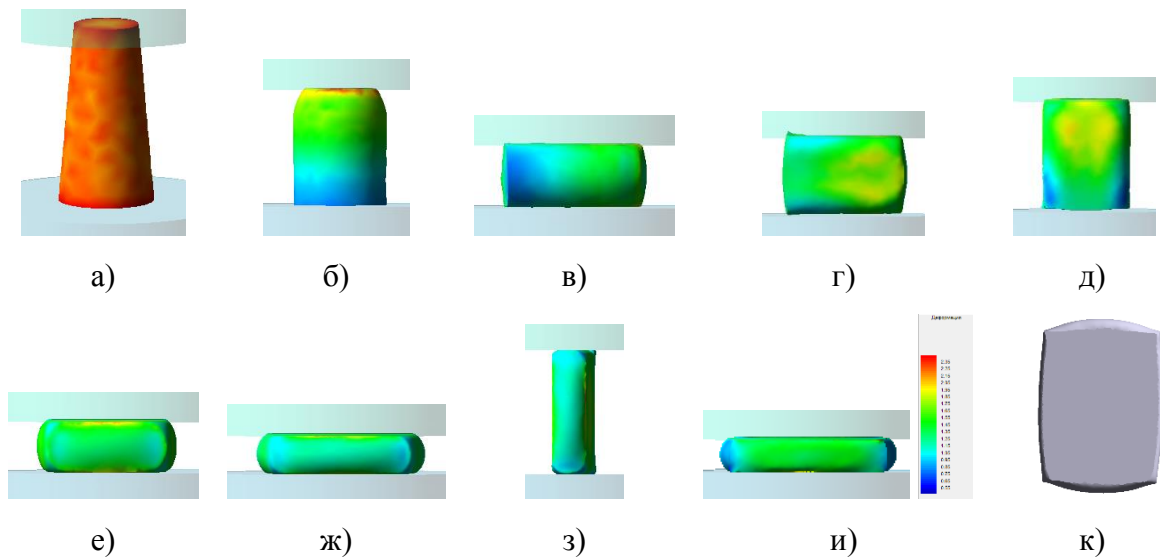


Рисунок 62 – Результаты компьютерного моделирования технологии изготовления сутунки из слитка по операциям, распределение накопленной деформации:

- а) исходная заготовка; б) осадка по высоте; в) деформация по диаметру; г) деформация по ширине; д) деформация по высоте; е) осадка по толщине; ж) деформация по ширине и высоте; з) правка по ширине и высоте; и) окончательная осадка по толщине; к) внешний вид сутунки (модель)

Для процесса горячей прокатки листов толщиной 3–4 мм был проведен расчет, учитывающий температурные условия обработки и характеристики оборудования, в результате чего установлена возможность получения проката шириной около 350 мм и длиной порядка 1000 мм на имеющемся производственном оборудовании.

Расчетные данные показали, что температура конца прокатки выше 1000 °С обеспечивает высокую технологическую пластичность сплава, при этом его сопротивление деформации не превышает 300 МПа даже в условиях

⁶⁾ Моделирование проведено Скугоревым А.В. (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

максимальных скоростей прокатки. При таких параметрах усилия, действующие на валки на всех этапах, укладываются в диапазон допустимого для стана дуо, что подтверждает работоспособность выбранной схемы. По результатам моделирования были определены оптимальные режимы горячей прокатки листа из ВЖ171, предусматривающие выполнение 15 переходов с предварительным нагревом заготовок до 1140 °С.

В дополнение, выполнено математическое моделирование процесса холодной прокатки до толщины 0,8–1,3 мм на стане кварто с выбором режима, предусматривающего промежуточные отжиги, что позволило достичь высокой точности по толщине и минимизировать внутренние напряжения в заготовках.

Было подтверждено, что отклонение по толщине листа не выходит за пределы нормальных допусков ($\pm 0,11$ мм), и прокатка может проводиться в минусовой допуск по толщине листа, а расчетные усилия остаются ниже предельных для стана кварто. Разработанная технология была опробована в условиях опытно-промышленного производства НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ, где были изготовлены сутунки размером 35×170×210 мм, подвергнутые горячей прокатке на листы 3,5×355×1000 мм. После холодной прокатки были получены заготовки толщиной 0,8–1,3 мм и габаритами 350×1100–1400 мм.

Готовые листы отличались высоким качеством поверхности, соответствовали ГОСТ 19904 в части класса нормальной точности, требований по допустимой неплоскостности, разнотолщинности и серповидности, а также отсутствию кромочных дефектов.

Полученные результаты подтвердили технологическую реализуемость схемы и высокий уровень качества продукции, рекомендованный для последующего внедрения в производство авиационных деталей.

Результаты работы показали, что разработанная технология прокатки обеспечивает формирование равномерной микроструктуры с размером зерен 10–25 мкм, что напрямую способствует высокой надежности сварных соединений и снижению риска возникновения горячих трещин при последующей термической обработке [15].

По этой же технологии изготавливались листы из экспериментальных композиций нового жаропрочного деформируемого свариваемого Co-Ni сплава, упрочняемого внутренним азотированием.

На основе результатов проведенных исследований разработаны технологические параметры изготовления холоднокатаного листа из сплава ВЖ171 и нового свариваемого деформируемого Co-Ni сплава и их термической обработки и выпущено изменение № 2 к ТР 1.595-3-833-2009 «Изготовление полуфабрикатов из свариваемого сплава типа ВЖ171-ВИ».

Разработаны и выпущены технические условия на поставку холоднокатаных листов из сплава ВЖ171, выплавляемого методом вакуумно-индукционной выплавки, ТУ 1-595-3-781-2013 «Прокат листовой холоднокатаный из жаропрочного сплава марки ХН29К28ВМТ (ВЖ171)».

5.2 Опробование технологии химико-термической обработки промышленных изделий из высокожаропрочного деформируемого свариваемого сплава ВЖ171

В рамках ГК № 12411.1003800.18.013 от 10.07.2012 г. темы «Опытно-технологические работы по разработке технологии получения и химико-термической обработки сварных узлов камеры сгорания (жаровой трубы) из высокожаропрочного сплава ВЖ171, определение расчетных значений характеристик прочности листового полуфабриката» проводились работы по изготовлению прототипа жаровой трубы из сплава ВЖ171 и разработке технологии высокотемпературного азотирования заготовок, деталей и узлов из него с учетом толщины сечения заготовок с целью повышения пластичности и получения оптимальных свойств. Полученные результаты показали возможность проведения ХТО не только экспериментальных образцов, но и реальных изделий. Специально для этой операции была разработана конструкция герметичного муфеля для камерной печи. Полученный результат показал возможность проведения высокотемпературного азотирования в обычной камерной печи без

необходимости приобретения лабораторных или промышленных печей азотирования.

Введение вакуумного отжига после ХТО привело к повышению пластичности заготовок.

В результате применения разработанной технологии на промышленном оборудовании НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ из сплава ВЖ171 был изготовлен листовой прокат, и в условиях филиала АО ОДК «ОДК-Салют» и АО «ОДК-Климов» получены элементы сопла и прототип жаровой трубы соответственно – рисунок 63. Детали и узлы успешно прошли стендовые испытания.

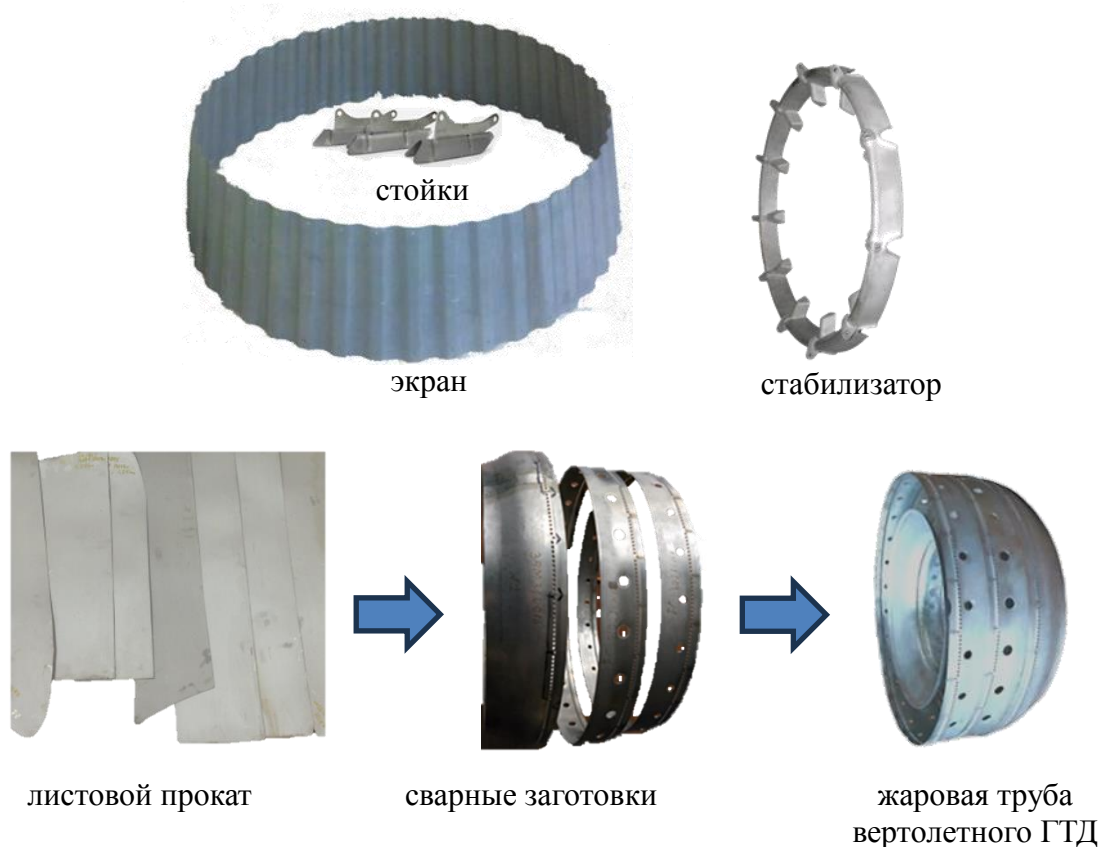


Рисунок 63 – Детали и узлы, изготовленные из сплава ВЖ171

Освоенная технология и параметры прокатки могут быть рекомендованы к промышленному производству полуфабрикатов для особо ответственных изделий с высокими требованиями к структуре, пластичности и свариваемости.

Представленные в данной части работы результаты опубликованы:

– Ахмедзянов М.В., Скугорев А.В., Овсепян С.В., Мазалов И.С. Разработка ресурсосберегающей технологии получения холоднокатаного листа из высокожаропрочного свариваемого сплава ВЖ171 //Производство проката. 2015. № 1. С. 14–17.

Выводы по главе 5

1 Разработана ресурсосберегающая технология получения холоднокатаного листа из высокожаропрочного деформируемого свариваемого сплава ВЖ171 (изменение № 2 к ТР 1.595-3-833-2009). Она внедрена в опытно-промышленное производство НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ.

2 Технология получения холоднокатаного листа (изменение № 2 к ТР 1.595-3-833-2009) опробована и для новых композиций жаропрочного деформируемого свариваемого Co-Ni сплава с более высокими характеристиками длительной и кратковременной прочности и жаростойкости.

3 В условиях промышленных предприятий АО «ОДК-Климов» и филиала АО «ОДК» «ОДК-Салют» опробованы технологические процессы производства деталей и узлов из жаропрочного сплава ВЖ171, упрочняемого внутренним азотированием. Полученные элементы сопла и прототип жаровой трубы авиационных ГТД успешно прошли стендовые испытания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 Установлены кинетические зависимости формирования структуры при высокотемпературной химико-термической обработке в среде азота жаропрочного деформируемого свариваемого Ni-Co сплава ВЖ171.

Показано, что толщина зоны выделения частиц нитридов контролируется диффузией азота в твердом растворе и пропорциональна времени обработки в степени $1/2$, а их размер – коалесценцией по теории Лифшица-Слезова, зависит от времени обработки в степени $1/3$; при этом рост концентрации азота на начальных стадиях азотирования растет по степенному закону от времени обработки, а после выделения нитридов по всему объему металла многократно (в ~ 27 раз) замедляется.

Показано влияние параметров продолжительности ХТО на образование нитридных частиц в количестве от 10,5 % с края, до 5,5 % в центре листового образца, формирующих зоны, отличающиеся по морфологии, размеру и типу фаз.

Для сплава ВЖ171 определена зависимость толщины нитридного слоя от времени азотирования: $H = 2,5 \cdot 10^{-6} (\tau)^{1/2}$, что позволяет планировать оптимальные режимы обработки для получения требуемой структуры изделий разной геометрии.

2 Установлено влияния отжига в вакууме после азотирования на структуру и свойства сплава ВЖ171. Он способствует росту частиц нитридов, выделению мелкодисперсных, размером 10–20 нм, частиц; в частицах повышается количество титана и снижается хрома. В структуре сплава после отжига выравнивается распределение напряжений, движение дислокаций при растяжении становится более равномерным. Отжиг позволяет повысить пластичность сплава в 1,2-2 раза и время до разрушения при 1000 °С на 30 %.

3 Впервые для повышения длительной прочности и жаростойкости упрочняемых внутренним азотированием сплавов на основе Ni и Co использовано легирование углеродом (0,1–0,2 масс. %), приводящее к формированию

дополнительной упрочняющей фазы – карбонитридов. Такое легирование также существенно влияет на скорость азотирования, возможность получения сквозного нитридного слоя и характер распределения нитридных и карбонитридных фаз – показатель степени зависимости толщины нитридного слоя от времени обработки снижается с 0,5 до 0,45. Установленные кинетические закономерности позволили скорректировать режим ХТО и обеспечить формирование однородного нитридного слоя по всей толщине листа из нового сплава.

4 Впервые для сплавов на Co-Ni основе, упрочняемых внутренним азотированием, установлено синергическое влияние добавок переходных металлов 4 и 5 групп периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева – Ti, Hf, Ta – на значительное повышение длительной и кратковременной прочности. Показано, что определенное соотношение (Ti > Hf, Ta (масс. %)) приводит к формированию при ХТО оптимального набора упрочняющих частиц: карбонитридов на основе гафния и тантала, и нитридов на основе титана.

5 По полученным результатам проведен регрессионный анализ, позволивший количественно оценить влияние легирующих элементов на свойства при кратковременном растяжении при 20 °С и 1000 °С, на длительную прочность при 1000 °С и 1200 °С, разработана модель сплава, подтверждена ее адекватность.

6 Разработан состав и получен патент RU 2601720 на новый жаропрочный деформируемый свариваемый Co-Ni сплав, упрочняемый внутренним азотированием, с рабочей температурой до 1250 °С, и режимы изготовления из него листовых заготовок, химико-термической и термической обработок, обеспечивающие достижение характеристик: $\sigma_b^{20} = 1003$ МПа, долговечность при температуре 1000 °С – 120 часов при напряжении $\sigma = 80$ МПа и 550 часов при $\sigma = 64$ МПа, что выше, чем у наиболее жаропрочного сплава аналогичного назначения – ВЖ171 по кратковременной прочности на 19 % и долговечности в 4 раза. Сплав обладает более высокой, чем у сплавов-аналогов, жаростойкостью и не уступает им в технологичности при обработке давлением и сварке.

7 Исследованы технологические характеристики экспериментальных композиций нового сплава (радиус гибки, коэффициент выдавки) и свариваемость (критическая скорость деформации при сварке). Показано, что технологичность нового сплава по совокупности характеристик не уступает сплаву-прототипу ВЖ171 и находится на уровне промышленного гомогенного сплава ВЖ98.

8 Разработана ресурсосберегающая технология получения листового проката из высокожаропрочного деформируемого свариваемого сплава ВЖ171, упрочняемого внутренним азотированием (изменение № 2 к ТР 1.595-3-833-2009). Технология внедрена в опытно-промышленное производство НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ. Проведено ее опробование и для новых композиций жаропрочного деформируемого свариваемого Co-Ni сплава с более высокими характеристиками длительной и кратковременной прочности и жаростойкости.

9 Разработаны технологические процессы высокотемпературного азотирования с последующим вакуумным отжигом сплава ВЖ171 и состава нового жаропрочного деформируемого свариваемого Co-Ni сплава, обеспечивающего получение сквозного нитридного слоя на полуфабрикатах из листового проката толщиной до 2 мм и увеличение пластичности – удлинения при кратковременном растяжении – в 1,5 раза. Разработанная технология (ТИ 1.595-3-730-2014) внедрена в опытно-промышленное производство НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ. В условиях промышленных предприятий АО «ОДК-Климов» и филиала АО «ОДК» «ОДК-Салют» из сплава ВЖ171 получены элементы сопла и прототип жаровой трубы авиационных ГТД. Детали и узлы успешно прошли стендовые испытания.

10 Применение новых упрочняемых внутренним азотированием сплавов для тонкостенных деталей и узлов горячего тракта за счет более высокой температуры работы и прочности позволит снизить эмиссию, повысить экономичность и весовую отдачу газотурбинных двигателей летательных аппаратов различного назначения.

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

ГТД	– газотурбинный двигатель;
ХТО	– химико-термическая обработка;
ЭЗМА	– электронно-зондовый микроанализ;
РЭМ	– растровая электронная микроскопия;
ПЭМ	– просвечивающий электронный микроскоп;
σ_B , МПа	– предел прочности при растяжении;
$\sigma_{0,2}$, МПа	– относительный предел текучести при растяжении;
δ , %	– относительное удлинение после разрыва;
σ_{100} , МПа	– предел сточасовой длительной прочности при температуре;
τ , ч	– время до разрушения (долговечность) при температуре;
масс. %	– массовые проценты;
ат. %	– атомные проценты;
T, °C	– температура;
T _{раб} , °C	– рабочая температура;
ДТА	– дифференциальный термический анализ;

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Ломберг Б.С., Овсепян С.В., Латышев В.Б., Чабина Е.Б. Жаропрочные деформируемые сплавы для горячего тракта газотурбинных двигателей (ГТД) // 75 лет. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2007. 2007. С. 59–64.
- 2 Pike L. M. 100+ years of wrought alloy development at Haynes International // 8th International Symposium on Superalloy 718 and Derivatives. Warrendale: TMS, 2014. P. 15–30.
- 3 Латышев В.Б. Жаропрочные деформируемые свариваемые сплавы для камер сгорания // В кн. Авиационные материалы на рубеже XX–XXI веков: Науч. – технич. сб. М.: ВИАМ. 1994. С. 273–278.
- 4 ГОСТ 5632-2014 Нержавеющие стали и сплавы коррозионностойкие, жаростойкие и жаропрочные. Марки. 53 с.
- 5 Haynes® 188 Alloy Официальная брошюра производителя Haynes International [Электронный ресурс]. URL: www.haynesintl.com/en/alloys/alloy-portfolio/high-temperature-alloys/haynes-188/ (дата обращения 29.03.2026).
- 6 Haynes® 214 Alloy Официальная брошюра производителя Haynes International [Электронный ресурс]. URL: www.haynesintl.com/en/alloys/alloy-portfolio/high-temperature-alloys/haynes-214/ (дата обращения 29.03.2026).
- 7 Haynes® NS-163 Alloy Официальная брошюра производителя Haynes International [Электронный ресурс]. URL: www.haynesintl.com/en/alloys/alloy-portfolio/high-temperature-alloys/haynes-ns-163/ (дата обращения 29.03.2026).
- 8 HASTELLOY® X alloy Официальная брошюра производителя Haynes International [Электронный ресурс]. URL: www.haynesintl.com/en/alloys/alloy-portfolio/high-temperature-alloys/hastelloy-x/ (дата обращения 29.03.2026).
- 9 Haynes® 282 Alloy Официальная брошюра производителя Haynes International [Электронный ресурс]. URL: www.haynesintl.com/en/alloys/alloy-portfolio/high-temperature-alloys/haynes-282/ (дата обращения 29.03.2026).

- 10 Sarver J.M., Crum J.R., Mankins W.L. Carbide precipitation and SCC behavior of Inconel Alloy 690 // *Corrosion*. 1988. Vol. 44, no. 5. P. 288–289. DOI: 10.5006/1.3583939.
- 11 Deodeshmukh V.P., Srivastava S.K. The Oxidation Performance of Modern high-temperature alloys // *JOM*. 2009. Vol. 61, no. 7. P. 56–59.
- 12 Fahrman M.G., Deodeshmukh V.P., Srivastava S.K. HAYNES NS-163 alloy – a novel nitride dispersion strengthened Co-base alloy // *ASME Turbo Expo 2014: Turbine Technical conference and exposition, Germany*. 2014. Paper No. GT2014-25452. 7 p. DOI:10.1115/GT2014-25452.
- 13 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. С. 246–249.
- 14 Щербаков С.И., Ромашов А.С., Фарнасов Г.А. Исследование свариваемости сплава с нитридным упрочнением // *Электromеталлургия*. 2014. № 8. С. 24–26.
- 15 Лукин В.И., Ковальчук В.Г., Голев Е.В., Мазалов И.С., Овченкова И.И. Сварка жаропрочного никелевого сплава ВЖ171, упрочняемого азотированием // *Сварочное производство*. 2012. № 11. С. 30–35.
- 16 Лукин В.И., Ковальчук В.Г., Голев Е.В., Мазалов И.С., Ходакова Е.А., Гриднев Ю.М. Сварка жаропрочного никелевого сплава ВЖ171, упрочняемого внутренним азотированием // *Новости материаловедения. Наука и техника*. 2014. № 5. С. 1–11.
- 17 Ломберг Б.С., Капитаненко Д.В., Мазалов И.С., Бубнов М.В. Технологические параметры получения деталей холодной штамповкой из листовых заготовок жаропрочных сплавов ВЖ159, ВЖ171 и высокопрочного сплава ВЖ172 // *Кузнечно-штамповое производство*. 2015. № 8. С. 14–19.
- 18 Сорокин Л.И. Свариваемость жаропрочных никелевых сплавов в состаренном состоянии // *Автоматическая сварка*. 1983. № 7. С. 12–16.
- 19 Tang Y.T. et al. Alloys-by-design: Application to new superalloys for additive manufacturing // *Acta Materialia*. 2021. Vol. 202. P. 417–436.

- 20 Авиационные материалы: Справочник в 13-ти томах. Том 2. Деформируемые жаропрочные стали и сплавы. Сплавы на основе тугоплавких металлов. 7-е изд., перераб. и доп. Под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2018. 248 с.
- 21 Dearnley P.A. Introduction to Surface Engineering. Cambridge: Cambridge University Press, 2017. 325 P. ISBN 9781139031509. DOI: 10.1017/9781139031509.
- 22 Герасимов С.А., Куксенова Л.И., Лаптева В.Г., Оспенникова О.Г., Алексеева М.С., Громов В.И. Инженерия поверхности и эксплуатационные свойства азотированных конструкционных сталей: учебное пособие для бакалавров и магистров. М.: ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, 2019. 600 с. ISBN 978-5-905217-47-0.
- 23 Volpe L.E.O., Boudart M. Compounds of molybdenum and tungsten with high specific surface area: I. Nitrides // Journal of Solid State Chemistry. 1985. Vol. 59, no. 3. P. 332–347.
- 24 Liu Y., Wang S., Li L., Li X. Direct reduction of ferric oxide by ammonia and hydrogen in gas-based ironmaking process: Reaction characteristics, kinetics, and adsorption behaviors // International Journal of Hydrogen Energy. 2025. Vol. 105. P. 1057–1068. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2025.01.371.
- 25 Kuczynska-Wydorska M., Flis J. Corrosion and passivation of low-temperature nitrated AISI 304L and 316L stainless steels in acidified sodium sulphate solution // Corrosion Science, 2008. Vol. 50, no. 2. P. 523–533. DOI: 10.1016/j.corsci.2007.07.003.
- 26 Петрова Л.Г. Становление и развитие научной школы Ю.М. Лахтина // МиТОМ, 2010. № 5. С. 15–26.
- 27 Петрова Л.Г. Регулирование фазового состава азотированных слоев в многокомпонентных сплавах// МиТОМ. 2002. № 4. С. 13–19.
- 28 Герасимов С.А., Куксенова Л.И., Лаптева В.Г., Елисеев Э.А. Структура и износостойкость азотированных сталей: учебное пособие. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2002. 48 с.
- 29 Герасимов С.А. Научные основы разработки технологических процессов азотирования конструкционных легированных сталей, обеспечивающих

повышение работоспособности изнашивающихся сопряжений машин. Дис. д-ра техн. наук. М. 1997. 553 с.

30 Герасимов С.А., Жихарев А.В., Березина Е.В., Зубарев Г.И., Пряничков В.А. Новые идеи о механизме образования структуры азотированных сталей // МиТОМ. 2004. № 1. С. 13–17.

31 Арзамасов Б.Н., Панайоти Т.А. Перспективы и возможности ионного азотирования сплавов // 3-е Собрание металлургов России: тез. докл. Рязань: МГЦНТИ, 1996. С. 5–8.

32 Петрова Л.Г. Современные тенденции развития теории и практики процессов азотирования сталей // Металлургия машиностроения. 2011. № 4. С. 40–41.

33 Петрова Л.Г. Моделирование кинетики азотирования многокомпонентных сплавов // МиТОМ. 2002. № 10. С. 22–23.

34 Кипарисов С.С., Левинский Ю.В. Азотирование тугоплавких материалов //М.: Metallurgy, 1972. 160 с.

35 Petrova L.G. Physicochemical characteristics of the internal nitriding of multicomponent alloys // Metal Science and Heat Treatment. 1995. Vol. 37, nos. 1–2. P. 41–47.

36 Fahrman M., Srivastava S.K. Nitridation of HAYNES® NS-163® Alloy: Thermodynamics and Kinetics // JOM. 2012. Vol. 64, no. 2. P. 280–287.

37 Kindlimann L.E., Ansell G.S. Kinetics of the internal nitridation of austenitic Fe-Cr-Ni-Ti alloys// Metallurgical Transactions. 1970. Vol. 1, no. 1. P. 163–170.

38 Лахтин Ю.М., Коган Я.Д. Азотирование стали. М.: Машиностроение, 1976. 256 с.

39 Лахтин Ю.М., Коган Я.Д. Структура и прочность азотированных сплавов. М.: Metallurgy. 1982. 176 с.

40 Левинский Ю.В. Внутреннеокисленные и внутреннеазотированные наноматериалы //М.: ЭКОМЕТ, 2007. 400 с.

41 Кипарисов С.С., Левинский Ю.В. Внутреннее окисление и азотирование сплавов //М.: Metallurgy, 1979. 200 с.

- 42 Udyavar M., Young D.J. Precipitate morphologies and growth kinetics in the internal carburisation and nitridation of Fe-Ni-Cr alloys // *Corrosion Science*. 2000. Vol. 42. P. 861–883.
- 43 Тот Л. Карбиды и нитриды переходных металлов: пер. с англ. / Л. Тот. – М.: Мир, 1974. 296 с.
- 44 Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник: в 3 т. Т. 2 / под общ. ред. Н. П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1997. 1024 с.
- 45 Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник: в 3 т. Т. 3, кн. I / под общ. ред. Н. П. Лякишева. М.: Машиностроение, 2001. 872 с.
- 46 Д. А. Александров, С. А. Будиновский, Д. С. Горлов Разработка функциональных ионно-плазменных покрытий на основе многослойных гетерогенных структур нитридов металлов // *Труды ВИАМ*. 2021. № 8. С. 34–42. DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-8-34-42.
- 47 Прохоров В. М., Гладких Е. В., Иванов Л. А., Аксененков В. В., Кириченко А. Н. Состав, структура и механические свойства (Ti–Hf)N–покрытий на титановом сплаве // *Журнал технической физики*. 2019. Т. 89, № 5. С. 707–713. DOI: 10.21883/JTF.2019.05.47472.173–18.
- 48 Кулешов А.К., Углов В.В., Чаевский В.В., Анищик В.М. Свойства покрытий на основе нитридов Cr, Ti, Mo с включением металлов, осажденных на режущий инструмент // *Трение и износ*. 2011. Т. 32, № 3. С. 263–270.
- 49 Penna C.D. Development of new nitrided nickel-base alloys for high temperature applications // *Superalloys 2000: Ninth International Symposium on Superalloys*. Warrendale, PA: TMS, 2000. P. 821–828.
- 50 Brill, U. Metallurgy, Microstructure and Properties of a New Nitride Strengthened Nickel-Chromium Superalloy // *Steel Research International*. 2005. Vol. 76, no. 8. P. 564–570. DOI: 10.1002/srin.200506383.
- 51 Akhlaghi M., Meka Sai, Jäggle E., Kurz S. J. B., Bischoff E., Mittemeijer E., Formation Mechanisms of Alloying Element Nitrides in Recrystallized and Deformed Ferritic Fe-Cr-Al Alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2016. Vol. 47A, no. 9. P. 4578–4593. DOI: 10.1007/s11661-016-3621-5.

- 52 Zieba P. Recent Developments on Discontinuous precipitation // Archives of Metallurgy and Materials. 2017. Vol. 62, no. 2. P. 955–968. DOI: 10.1515/amm-2017-0138.
- 53 Kodentsov A.A., Golpen J.H., Cserhati C., Kivilahti J.K., Van Loo F.J.J. High-Temperature Nitridation of Ni-Cr Alloys// Metallurgical and materials transactions A. 1996. Vol. 27A. P. 59–69.
- 54 Kodentsov A., Cserhâti C. Gaseous Nitriding of Binary Ni-Cr Alloys – Observation and Interpretation of Microstructural Features // Archives of Metallurgy and Materials. 2022. Vol. 67, iss. 3. P. 1007–1020. DOI: 10.24425/amm.2022.139695.
- 55 Овсепян С.В., Лукина Е.А., Филонова Е.В., Мазалов И.С. Формирование упрочняющей фазы в процессе высокотемпературного азотирования свариваемого жаропрочного деформируемого сплава на основе системы Ni-Co-Cr // Авиационные материалы и технологии. 2013. № 1. С. 3–8.
- 56 Kolobov Y.R., Bokshstein B.S., Tokmachev M.G., Rodin A.O., Manokhin S.S., Tokmacheva-Kolobova A.Y., Ovsepyan S.V. Growth of hardening nitride phase particles in a Ni-Co-Cr-Ti alloy during annealing // Letters on Materials. 2024. Vol. 14, no. 1. P. 62–65. DOI: 10.48612/letters/2024-1-62-65.
- 57 Петрова Л.Г., Чудина О.В. Применение методологии управления структурообразованием для разработки упрочняющих технологий // МиТОМ. 2010. № 5. С. 31–41.
- 58 Петрова Л.Г. Внутреннее азотирование жаропрочных сталей и сплавов // МиТОМ. 2001. № 1. С. 10–17.
- 59 Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах // М.: ЛЕНАНД, 2019, 248 с.
- 60 Krupp U., Christ H.-J. Internal Nitridation of Nickel-Base Alloys. Part I. Behavior of Binary and Ternary Alloys of the Ni-Cr-Al-Ti System// Oxidation of Metals, 1999. Vol. 52. P. 277–298.
- 61 Kodentsov A. A., Van Dal M. J. H., Cserhâti C., Daroczi L., Van Loo F. J. J. Permeation of nitrogen in solid nickel and deformation phenomena accompanying internal nitridation // Acta Materialia. 1999. Vol. 47, no. 11. P. 3169–3180.

- 62 Young A. M., Kral M. V., & Bishop C. M. Time-Temperature-Precipitation Relations for Nitrides and Evaluation of Internal Oxidation Theory for Nitridation of Austenitic Stainless Steel // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2020. Vol. 51. P. 4456–4470. DOI: 10.1007/s11661-020-05868-0.
- 63 Krupp U., Christ H.-J. Internal Nitridation of Nickel-Base Alloys. Part II. Behavior of Quaternary Ni-Cr-Al-Ti Alloys and Computer-Based Description // *Oxidation of Metals*. 1999. Vol. 52. P. 299–320.
- 64 Chang S.Y., Krupp U., Christ H.-J. Formation and compensation of internal stresses during internal nitridation of nickel-base alloys // *Materials Science and Engineering A*. 2001. Vol. 301, no. 2. P. 196–206.
- 65 Young A.M., Kral M.V., Bishop C.M. Carbide formation accompanying internal nitridation of austenitic stainless steel // *Materials Characterization*. 2022. Vol. 184. Art. 111650. DOI: 10.1016/j.matchar.2021.111650.
- 66 Хаткевич В.М., Никулин С.А., Рожнов А.Б., Рогачев С.О. Механические свойства и характер разрушения ферритных коррозионно-стойких сталей после высокотемпературного азотирования // *МиТОМ*. 2015. № 4. С. 26–31.
- 67 Sand T., Rajagopal A., Sattari M., Bigdeli S., Hättestrand M., Svensson J.-E., Halvarsson M., Johansson L.-G. Nitridation of Three Austenitic Alloys at 1100 °C // *High Temperature Corrosion of Materials*. 2025. Vol. 102. Article 10. DOI: 10.1007/s11085-025-10331-9.
- 68 Tang N., Li Y., Koizumi Y., Chiba A. Nitriding of Co–Cr–Mo alloy in nitrogen // *Materials Chemistry and Physics*. 2014. Vol. 145, no. 3. P. 350–356. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2014.02.023.
- 69 Mindivan F., Mindivan H. Comparisons of Wear Performance of Hardened Inconel 600 by Different Nitriding Processes // *Procedia Engineering*. 2013. Vol. 68. P. 730–735. DOI: 10.1016/j.proeng.2013.12.246.
- 70 Chen Y., Cai Y., Yuan C., Kong W., Wang Y., Wen X., Liu X. Effect of internal nitridation on microstructure and mechanical properties of cobalt-based superalloy under high-temperature nitrogen atmosphere // *Materials Characterization*. 2023. Vol. 200. Art. 112851. DOI: 10.1016/j.matchar.2023.112851.

- 71 Петрова Л.Г., Чудина О.В. Сравнение дисперсионного упрочнения когерентными и некогерентными нитридами при азотировании сплавов на основе железа, никеля и кобальта // МиТОМ. 2000. № 5. С. 26–31.
- 72 Способ высокотемпературного азотирования хромоникелевых сплавов, легированных титаном: пат. RU 98112569 А, Россия; опубл. 10.05.2000.
- 73 Морозова Г.И. Значение метода физико-химического фазового анализа в развитии авиационного металловедения и создании жаропрочных никелевых сплавов (К 125-летию со дня рождения Н.И. Блока) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. № 1. Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 30.03.2026). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-1-50-55.
- 74 Морозова Г.И. Закономерности формирования химического состава γ -матрицы многокомпонентных никелевых сплавов // Доклады АН СССР, 1991. Т. 320, № 6, С. 1413–1416.
- 75 Morinaga M., Yukawa N., Adachi H., Ezaki H. New PHACOMP and its applications to alloy design // Superalloys 1984. Pennsylvania: Minerals, Metals & Materials Society, 1984. P. 523–532.
- 76 Овсепян С.В. Метод оптимизации состава жаропрочных никелевых сплавов // сб.: Авиационные материалы и технологии. Вып. 3: сб. ст. молодых ученых и специалистов. М.: ВИАМ, 2002. С. 3–8.
- 77 Saunders N., Fahrman M., Small C. J. The application of CALPHAD calculations to Ni-based superalloys // Superalloys 2000. Warrendale: TMS, 2000. P. 803–811.
- 78 Rubly, R.P., Douglass, D.L. Internal nitridation of nickel-chromium alloys // Oxidation of Metals. 1991. Vol. 35. nos. 3–4. P. 259–278. DOI: 10.1007/BF00738289.
- 79 Левин И.Б., Баранова О.А. Повышение жаропрочности сплава ЭП648 за счет внутреннего азотирования // Авиационные материалы. 1990. № 1. С. 15–22.
- 80 Латышев В.Б., Иванов В.В. Новые жаропрочные свариваемые сплавы для жаровых труб авиационных ГТД // Технология легких сплавов. 1993. № 10. С. 10–13.

- 81 Nagashima R., Takeyama M. Experimental phase diagram study of the Ni-rich part of the Ni-Cr-Mo ternary system // CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. 2025. № 88. 102802 (дата обращения 29.03.2026). DOI: 10.1016/j.calphad.2025.102802.
- 82 Volek A., Singer R. F., Buerger R., Grossmann J., Wang Y. Influence of topologically closed packed phase formation on creep rupture life of directionally solidified nickel-base superalloys // Metallurgical and Materials Transactions A. 2006. Vol. 37. P. 405–410. DOI: 10.1007/s11661-006-0011-4.
- 83 Химушин Ф.Ф. Жаропрочные стали и сплавы. М.: Металлургия. 1969. 748 с.
- 84 Reed R. C. The Superalloys: Fundamentals and Applications. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.
- 85 Симс Ч.Т., Столофф Н.С., Хагель У.К. Суперсплавы II: Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок. Книга 2. М.: Металлургия, 1995. 384 с.
- 86 Yue W., Qu L., Kejian L., Zhipeng C., Li S., Haitao W. Accelerated High-Temperature Creep Failure Induced by Internal Nitridation of In617 Superalloy. [Электронный ресурс]. URL: <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4123250> (дата обращения 29.03.2026).
- 87 Лазарев Э.М., Монахова Л.А., Козлов А.Т., Романович И.В., Корнилова З.И., Гордеев А.С. Механизм высокотемпературного окисления сплава ЭП648-ВИ // Металлы. 1987. № 2. С. 174–180.
- 88 Sand T., Liske J., Helander T., Svensson J.-E., Johansson L.-G. A Comparison of the Oxidation and Nitridation Properties of Selected Chromia- and Alumina-Forming Alloys at 800 °C // Oxidation of Metals. 2022. Vol. 98. P. 163–178. DOI: 10.1007/s11085-022-10117-3.
- 89 Barnes J.J. and 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. 1993. Vol. 3, C9. P. 167–174. DOI: 10.1051/jp4:1993915.
- 90 Theska, F., Tse W.F., Schulz B., Buerstmayr R., Street S.R., Lison-Pick M., Primig S. Review of Microstructure-Mechanical Property Relationships in Cast and

Wrought Ni-Based Superalloys with Boron, Carbon, and Zirconium Microalloying Additions // *Advanced Engineering Materials*. 2022. Vol. 25, no. 8. Art. 2201514. DOI: 10.1002/adem.202201514.

91 Donachie M.J., Donachie S.J. *Superalloys: A Technical Guide*. Materials Park, OH: ASM International, 2002.

92 Shatynski S. R. *The Thermochemistry of Transition Metal Carbides // Oxidation of Metals*. 1979. Vol. 13, no. 2. P. 105–118.

93 Петрова Л.Г. Упрочнение аустенитных сталей и сплавов за счет формирования твердого раствора при азотировании // *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2007. № 4. С. 9–17.

94 Cuddy L. J., Podgurski H. H. *Mechanical Properties of Internally Nitrided Fe-Ti and Fe-Cb Alloys // Metallurgical Transactions A*. 1977. Vol. 8A. P. 245–251.

95 Venkatesh B., Reddy C.A.K., Deepak M.S.K., Roy M. *Comparison of Various Nitriding Process of M 50 NiL Steel // Archives of Metallurgy and Materials*. 2025. Vol. 70, no. 1. P. 105–117. DOI: 10.24425/amm.2025.152524.

96 Никулин С.А., Рогачев С.О., Хаткевич В.М., Рожнов А.Б. Упрочнение ферритной коррозионно-стойкой стали методом внутреннего азотирования // *МиТОМ*. 2013. № 7. С. 9–12.

97 Рогачев С.О., Никулин С.А., Терентьев В.Ф., Хаткевич В.М., Просвирнин Д.В., Савичева Р.О. Влияние внутреннего азотирования на усталостную прочность ферритной коррозионно-стойкой стали // *Деформация и разрушение металлов*. 2014. № 8. С. 30–34.

98 Никулин С.А., Рогачев С.О., Хаткевич В.М., Рожнов А.Б. Структура и твердость коррозионно-стойких ферритных сталей после высокотемпературного азотирования // *Физика металлов и металловедение*. 2014. Т. 115, № 2. С. 198–203.

99 Абраимов Н.В., Шкретов Ю.П., Минаков А.И. Высокотемпературное окисление никелевого сплава с нитридным упрочнением // *Коррозия: материалы, защита*. 2013. № 2. С. 19–24.

100 Nitriding of super alloys for enhancing physical properties: пат. US 4588450 А, США; опубл. 13.05.1986.

- 101 Huang H., Xin D., Hu J., Chen Y., Wu C., Yang Y., Wang G., Qu J. Investigation on oxidation and nitriding behavior and mechanisms of GH4738 alloy during high-temperature thermal exposure in air atmospheres // *Journal of Materials Research and Technology*. 2025. Vol. 37. P. 4867–4877. DOI: 10.1016/j.jmrt.2025.07.109.
- 102 Krupp U., Christ H.-J. Internal nitridation of Ni-based Alloys during high-temperature corrosion by nitrogen // *Advanced Engineering Materials*. 1999. Vol. 1, nos. 3–4. P. 194–198.
- 103 Dispersion strengthened ferritic stainless steel: пат. US 4464207, США; опубл. 07.08.1984.
- 104 Stainless steel by internal nitridation: пат. US 3804678, США; опубл. 16.04.1974.
- 105 Жаропрочный сплав на основе никеля и изделие выполненное из него: пат. RU 2164959, Россия; опубл. 10.04.2001.
- 106 Жаропрочный сплав на основе никеля и изделие выполненное из него: пат. RU 2601720, Россия; опубл.: 10.11.2016.
- 107 Cobalt-Chromium-Iron-Nickel alloys amenable to nitride strengthening: пат. US 8075839, США; опубл. 13.12.2011.
- 108 Целиков А.И., Никитин Г.С., Рокотян С.Е. Теория продольной прокатки. М.: Металлургия. 1980. 320 с.
- 109 Степнов М.Н., Шаврин А.В. Статистические методы обработки результатов механических испытаний: Справочник. 2-е изд., испр. и доп. М.: Машиностроение. 2005. 400 с.
- 110 Якушин Б. Ф., Прохоров Н. Н., Новиков В. В. Машина для определения склонности металлов к горячим трещинам при сварке // *Автоматическая сварка*. 1970. № 10. С. 47–49.
- 111 Прохоров Н. Н. Технологическая прочность сварных швов в процессе кристаллизации. М.: Металлургия, 1979. 248 с.
- 112 Данелия Е.П., Розенберг В.М. Внутреннеокисленные сплавы. М.: Металлургия, 1972. 400 с.

- 113 Ham F.S. Theory of diffusion-limited precipitation // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1958. Vol. 6, no. 4. P. 335–351.
- 114 Слезов В.В., Сагалович В.В. Диффузионный распад твердых растворов // *Успехи физических наук*. 1987. Т. 151. С. 67–104.
- 115 Михайловский Ю.Н. Атмосферная коррозия металлов и методы их защиты. М.: Металлургия. 1989. 103 с.
- 116 Лазарев Э.М., Монахова Л.А., Панасюк И.О., Романович И.В., Гордеев А.С., Коротков Н.А. Кинетика и механизм окисления на воздухе сплавов типа ЭП648-ВИ // *Металлы*. 1981. № 3. С. 60–65.
- 117 Мазалов П. Б., Сухов Д. И., Сульянова Е. А., Мазалов И. С. Жаропрочные сплавы на основе кобальта // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 3 (64). С. 3–10. DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-3-10.
- 118 Козлова О.Ю., Овсепян С.В., Помельникова А.С., Ахмедзянов М.В. Влияние высокотемпературного азотирования на структуру и свойства свариваемых жаропрочных никелевых сплавов // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Серия «Машиностроение»*. 2016. № 6. С. 33–42.
- 119 Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Ломберг Б.С. Комплексная инновационная технология изотермической штамповки на воздухе в режиме сверхпластичности дисков из супержаропрочных сплавов // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № 5. С. 129–140.
- 120 Пономаренко Д.А., Моисеев Н.В., Скугорев А.В. Производство дисков ГТД из жаропрочных сплавов на изотермических прессах // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. № 1. С. 13–16.
- 121 Пономаренко Д.А. Моисеев Н.В. Скугорев А.В. Эффективная технология изготовления дисков ГТД из жаропрочных никелевых сплавов // *Кузнечно-штамповочное производство*. 2013. № 10. С. 13–17.