

## Фазово-структурна стабільність жароміцного корозійностійкого сплаву для литих робочих лопаток ГТУ

А. М. Верховлюк, доктор технічних наук  
І. І. Максюта, кандидат технічних наук  
Ю. Г. Квасницька, кандидат технічних наук  
Г. П. Мяльниці\*, кандидат технічних наук  
О. В. Михнян

Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України, Київ  
\*ДП НВКГ «Зоря»-«Машпроект», Миколаїв

*Представлені експериментально-розрахункові дані структурно-фазового стану модельних сплавів ХН57КВІЮТМБРЛ (СМ88У), легованих ренієм, можливість виявити температурно-часові залежності утворення окрихчуючих фаз після тривалого старіння в литому та термообробленому стані.*

Створення жароміцних сплавів на нікелевій основі для полікристалічних з орієнтованою структурою робочих лопаток стаціонарних ГТУ для потреб енергетики, зокрема для газоперекачувальних станцій, вимагає структурно-фазової стабільності матеріалів для забезпечення надійної роботи при тривалій експлуатації (50 – 100 тис. годин при  $T = 750 - 900$  °С) в умовах впливу палива з агресивними домішками. Це призводить до необхідності розробки коректних методів визначення граничних умов варіювання вмісту елементів для основного та додаткових легуючих комплексів, щоб не допустити в процесі експлуатації виділення в аустенітній матриці поряд зі зміцнюючими дисперсними карбідними і інтерметалідними фазами ( $\gamma'$ -фаза  $Ni_3(Al, Ti)$ ), також і окрихчувальних топологічно щільно упакованих фаз (ТЦУ фази) типу  $\sigma$ ,  $\mu$  [1 – 5].

В сучасних жароміцних сплавах, призначених для одержання виливків з орієнтованою структурою, сумарний вміст тугоплавких металів (ТМ) хрому, вольфраму, молібдену, ніобію, ренію, танталу для забезпечення необхідних експлуатаційних характеристик може перевищувати 30 % (по масі). Роль кожного з цих елементів у твердорозчинному, дисперсійному і карбідному зміцненні жароміцних сплавів, а також у підвищенні стійкості до окиснення і високотемпературної корозії, детально розглянута в зарубіжних і вітчизняних публікаціях [1 – 6].

Як підтверджено науково-практичним аналізом досліджень останніх років [1 – 6], в тому числі авторами даної статті для сплавів на основі нікелю [7, 8] найбільш ефективним для зростання термічної стабільності

та корозійної стійкості, є легування таким елементом, як реній. Це забезпечує різке зниження дифузійної рухливості елементів у сплаві, особливо при високій температурі (більше 900 °С), значне зміцнення твердого розчину і стабілізацію  $\gamma'$ -фази, зокрема, за рахунок уповільнення процесів коагуляції великих часток  $\gamma'$ -фази і розчинення її дрібних частинок. Однак, високий сумарний вміст тугоплавких металів пов'язаний з можливим утворенням в досліджуваних сплавах окрихчувальних інтерметалідних ТЩУ фаз і, перш за все,  $\sigma$ -фази –  $(Cr, Mo)_x (Ni, Co)_y$ , де  $x$  і  $y$  можуть змінюватися в межах від 1 до 7 [1, 2, 5 – 7]. Кристалічна структура  $\sigma$ -фази відноситься до тетрагональної системи зі складною елементарною коміркою, що містить 30 атомів. Оскільки кристалічні решітки  $\sigma$ -фази і карбіду  $M_{23}C_6$  когерентні,  $\sigma$ -фаза частіше зароджується на карбідах типу  $M_{23}C_6$ . Фази, що виділяються у вигляді пластин, різко знижують опір сплавів руйнуванню при високій температурі і здійснюють при цьому значний негативний вплив на пластичність і довговічність [1 – 5]. Визначення «безпечного» граничного введення тугоплавких елементів стає актуальним для високохромистих (більше, ніж 11 % по масі) жароміцних сплавів для робочих лопаток суднових і енергетичних ГТУ. У матеріалах такого призначення, на відміну від сплавів для авіаційних ГТД, підвищений вміст хрому є обов'язковою умовою досягнення необхідного рівня стійкості до високотемпературної корозії (ВТК), викликаній продуктами згоряння палива і солями морської води [1 – 6].

Додаткова можливість фазово-структурної стабілізації сплаву полягає в заміні частки вуглецю в легуючому складі сплаву на бор [1, 2]. Згідно з раніше проведеними дослідженнями, бор в жароміцних сплавах на основі нікелю сприяє стабілізації границь зерен, уповільнюючи дифузійні процеси під час старіння. Також, боріди в сплавах розглянутого типу вміщують значну кількість хрому, вольфраму, молібдену, що знижує можливість утворення окрихчуючих фаз типу  $\sigma$ .

Виходячи з цього, мета і завдання представлених досліджень полягала у експериментальному моделюванні процесу високотемпературного старіння і вивченні кінетики формування ТЩУ фаз для визначення «безпечних» інтервалів легування тугоплавких металів (ТМ) для сплаву, легованого ренієм, типу ХН57КВІЮТМБРЛ при частковій заміні вуглецю бором. Раніше подібний аналіз структурно-фазового стану було проведено для сплавів типу ЧС104 і СМ88У [7 – 9]. Він включав контроль короткочасної і тривалої міцності, стійкості до високотемпературної корозії, як в литому, так і термообробленому стані для різних стадій старіння (500 та 1000 годин при температурах 850, 900 °С). Це дозволило виявити температурно-часові залежності формування ТЩУ фаз для різного рівня легування тугоплавкими елементами.

Як найбільш перспективна з точки зору забезпечення термічної стабільності в умовах тривалої експлуатації при  $T = 850 - 900$  °С і впливу агресивних середовищ, при оптимізації складу у даній статті розглядалася композиція на базі марки СМ88У [10], в якій збільшено частку бору (0,01 – 0,16 % по масі), при наявності вуглецю 0,06 С; та додатково введено 4 (% по масі), ренію.

## Структура і фізико-механічні властивості

Заготовки для модельних сплавів було виплавлено у ФТІМС НАНУ та ДП НВКГ «Зоря-Машпроект» з первинної шихти на ливарних агрегатах УППФ-2 і УППФ-3М (Росія, м. Ржев) за загальноприйнятою для сплавів цього класу технологічною карткою.

Визначення кількості основних компонентів сплавів та домішок проводили хімічним методом за стандартними методиками. Аналіз мікроструктури зразків виконували за допомогою скануючого електронного мікроскопа JSM-35CF фірми «JEOL» (Японія). Шліфи для металографічних досліджень піддавали хімічному травленню в реактиві Марбл ( $\text{CuSO}_4$  – 4 г,  $\text{HCl}$  – 20 мл, вода – 20 мл). Для виявлення  $\sigma$ -фази використовували реактив наступного складу:  $\text{FeCl}_3$  – 5 г,  $\text{HCl}$  – 50 мл,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  – 100 р. Диференціацію інтерметаллідної та карбідної фаз здійснювали підігрітим розчином Мураками:  $\text{K}_3\text{Fe}_3(\text{CN})_6$  – 10 г,  $\text{KOH}$  – 10 г,  $\text{H}_2\text{O}$  – 50 мл. Морфологію частинок  $\sigma$ -фази і карбідів, характер їх розподілу вивчали на електронному мікроскопі з використанням одноступеневих вуглецевих реплік методом екстрагування фаз за стандартними методиками. Фазовий аналіз сплавів здійснювали електрохімічним ізолюванням інтерметаллідних і карбідних фаз з подальшим рентгеноструктурним і хімічним аналізом анодних осадів. Розподіл легуючих елементів між фазами вивчали на мікроаналізаторі та рентгенівському спектрометрі (модель INCA Energy-350 фірми «Oxford Instruments», Великобританія). Розмір площі сканування становив  $200 \times 100$  мкм зі збільшенням від 400 до 4000 разів.

Аналіз вмісту газів (кисню, азоту, водню), вуглецю і сірки в твердому металі проводили на аналізаторах фірми «Леко» (США): RO-17, TN15, RH2, CS-144, відповідно. Межа визначених концентрацій кисню, азоту та водню становить, відповідно,  $2 \times 10^{-4}$  і  $4 \times 10^{-6}$ , по вуглецю і сірці –  $1 \times 10^{-3}$  %, по масі. Зйомку дебаєграм проводили у мідному  $\text{K}\alpha$ -випромінюванні при  $U = 30 - 35$  кВ і  $I = 12$  мкА з обертанням зразка. Визначення параметрів кристалічної решітки проводили фотометодом за загальноприйнятою методикою.

Температури основних фазових перетворень ( $T_s$ ,  $T_L$ ,  $T_{п.р.}$  – повного розчинення  $\gamma'$ -фази) визначали методом диференційної скануючої калориметрії. Дослідження виконували на високоточному синхронному термічному аналізаторі STA 449F NETZSCH (Німеччина) за спеціально розробленою методикою (розробка ФТІМС НАН України).

Механічні випробування зразків на короточасну міцність виконували на стандартних циліндричних зразках з робочою частиною діаметром 5,10 і довжиною 25 мм (ГОСТ 9651-84) при температурах 20, 700 – 900 °С. Випробування на тривалу міцність проводили (ГОСТ 10145-81) при параметрах, передбачених для сплавів нормативною документацією. Стійкість сплаву до ВТК оцінювали за питомою втратою маси зразків, середньою швидкістю корозії і глибиною корозійного проникнення. Зразки витримувалися в тиглях з розплавом солей 75 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 25 %  $\text{NaCl}$  при температурі 900 °С, тривалість витримки зразків 100 і 200 годин.

Необхідно враховувати, що фазовий склад сплавів цього типу істотно змінюється при експлуатації в інтервалі температур 750 – 900 °С. Саме

## Структура і фізико-механічні властивості

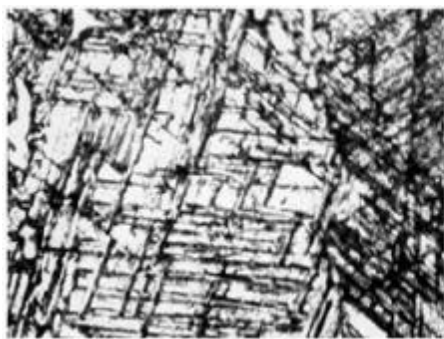
тому автори даної статті визнали за необхідне провести вибір граничних інтервалів легування ТМ, детально вивчаючи кінетику фазових перетворень в литому і термообробленому станах модельного сплаву з ренієм та бором після його тривалого старіння (3000, 5000 годин) при температурі 850 і 900 °С. В таблиці наведено дані фазового аналізу та зміни параметрів структурних елементів модельного сплаву в залежності від температури і часу старіння. Хімічним аналізом встановлено склади і кількість виділених інтерметаллідних, карбідних та  $\sigma$ -фаз, що дало можливість визначити склад залишкової матричної  $\gamma$ -фази. Так, введення ренію (до 4 %, по масі) та збільшення до 0,16 % частки бору призвело до фіксації в  $\gamma$ -матриці сплаву ренію та зменшення інших ТМ за рахунок зв'язування їх в бориди, тобто спостерігається перерозподіл елементів серед структурних складових.

Вплив температури та тривалості старіння на фазовий склад та параметри структурних фаз модельного сплаву

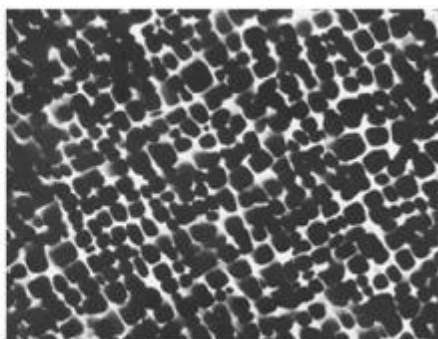
Температура старіння, °С	Час старіння, години	Фазовий склад (литий / т/о 1050 °С, 16 годин)	Кількість $\gamma'$ - фази, % / кількість $\sigma$ -фази, %	Параметр кристалічної гратки $\alpha$ -фази	Параметр кристалічної гратки $\alpha'$ -фази	Невідповідність параметрів гратки $\alpha$ - $\alpha'$
850	3000	$\gamma'$ , МС, $M_{23}C_6$ , $\sigma$ -фаза	41,1 / 2,4	3,5814	3,5926	-0,0112
		$\gamma'$ , МС, $M_{23}C_6$	40,7	3,5715	3,5941	-0,0117
	5000	$\gamma'$ , МС, $M_{23}C_6$ , $\sigma$ -фаза	41,3 / 4,4	3,5925	3,5932	-0,0116
		$\gamma'$ , МС, $M_{23}C_6$ , $\sigma$ -фаза	41,3 / 4,2	3,5723	3,5935	-0,0113
900	3000	$\gamma'$ , МС, $M_{23}C_6$	47,5	3,5934	3,5931	-0,0121
		$\gamma'$ , МС, $M_{23}C_6$	41,3	3,5726	3,5945	-0,0116
	5000	$\gamma'$ , МС, $M_{23}C_6$ , $\sigma$ -фаза	46,2 / 4,7	3,5836	3,5942	-0,0115
		$\gamma'$ , МС, $M_{23}C_6$	47,1	3,5742	3,5937	-0,0114

Аналізуючи зміну фазового складу модельного сплаву (таблиця), можна зазначити, що поява  $\sigma$ -фази після старіння при 850 °С фіксується в литому стані вже після 3000 годин витримки, в той час як після старіння при 900 °С,  $\sigma$ -фаза фіксується тільки після витримки 5000 годин (рисунок). Це є підтвердженням спостережень ряду авторів, що температура старіння 850 °С сприяє найбільш інтенсивному утворенню  $\sigma$ -фази, не зважаючи на збільшення кількості бору [1 – 3].

Важливим резервом стабілізації фазово-структурного стану є термічна обробка сплаву досліджуваного типу. Температура термообробки (старіння 16 год при  $T = 1050$  °С), вибиралася виходячи з даних, отриманих методом



а



б

Мікроструктура модельного сплаву. а –  $\sigma$ -фаза після старіння при 850 °С, витримка 3000 годин без термообробки; б –  $\gamma'$ -фаза після старіння. а –  $\times 800$ , б –  $\times 8000$ .

диференційної скануючої калориметрії для температур основних точок фазових перетворень  $T_S$ ,  $T_L$ , температура початку розчинення  $\gamma'$ -фази 800 °С. Як видно з таблиці, проведена термообробка модельного сплаву дійсно призводить до гальмування утворення ТЩУ фаз в процесі старіння: навіть після витримки 5000 годин при температурі 900 °С слідів  $\sigma$ -фази не зафіксовано.

Експериментально доведено, що введення ренію (до 4 %, по масі) у базовий склад, збільшення частки бору (до 0,16 % по масі) при фіксованому вуглеці, підвищує короткострокову, тривалу міцність та корозійну стійкість сплаву за рахунок перерозподілу ТМ поміж структурних складових та зниженню дифузійної рухливості елементів при підвищених температурах.

Показано, що запропонований режим термообробки модельного сплаву є додатковим резервом підвищення фазово-структурної стабільності завдяки гальмуванню утворення ТЩУ фаз під час старіння.

Таким чином, отримані при виконанні роботи дані щодо термочасової залежності появи ТЩУ фаз під час довгострокового старіння, дають уяву про безпечний рівень легування тугоплавкими металами нової композиції жароміцного сплаву типу ХН57КВЮТМБРЛ.

З урахуванням технологічно обумовленого інтервалу для кожного з елементів було визначено фізико-механічні властивості при кімнатних і високих температурах, в тому числі тривала міцність в литому і термообробленому станах, досліджені корозійні характеристики. Встановлено, що додаткове введення ренію до складу базового сплаву та часткова заміна вуглецю бором з одночасним збільшенням останнього, призводить до стабілізації структурно фазового стану, а також до зростання експлуатаційних характеристик сплаву.

## Література

1. Симс Ч.Т., Столофф Н.С., Хагель У.К. Суперсплави II: Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок. – М.: Металлургия, 1995. – Т.1. – 384 с.

2. Каблов Е.Н. Литые лопатки газотурбинных двигателей. – М.: МИСИС, 2001. – 632 с.
3. Толорайя В. Н., Орехов Н. Г., Ломберг Б. С. Коррозионно-стойкие жаропрочные сплавы для крупногабаритных монокристалльных турбинных лопаток // Металловедение и термическая обработка металлов. – М.: ФГУП ВИАМ. – 2001. – № 1. – С. 30 – 32.
4. Патон Б.Е., Строганов Г.Б., Кишкин С.Т. Жаропрочность литейных никелевых сплавов и защита их от окисления. – Киев: Наукова думка, 1987. – 256 с.
5. Каблов Е.Н. Физико-химические и технологические особенности создания жаропрочных сплавов содержащих рений. // Вестник Московского университета. Серия 2, Химия. – 2005. – 46, № 3. – С. 155 – 157.
6. Квасницкая Ю.Г. Коррозионные свойства жаропрочных сплавов на основе никеля // Процессы литья. – 2016. – № 3. – С. 55 – 62.
7. Максютя И.И., Квасницкая Ю.Г., Верховлюк А.М. Повышение ресурсных возможностей газотурбинных установок путем оптимизации легирующего комплекса // Процессы литья. – 2016. – № 4. – С. 63 – 70.
8. Мьяльница Г.Ф., Максютя И.И., Квасницкая Ю.Г. Обеспечение фазово-структурной стабильности высокохромистых жаропрочных сплавов для лопаток ГТУ // Металл и литье Украины. – 2012. – № 11. – С. 16 – 20.
9. Максютя И.И., Клясс О.В., Квасницкая Ю.Г. Технологические особенности высокохромистого никелевого сплава комплекснолегированного рением и танталом // Современная электрометаллургия. – 2014. – № 1. – С. 41 – 48.
10. Технические условия на поставку шихтовых заготовок из сплава СМ88У. Спецификация Z88YF1-S1. – ГП НПКГ «Зоря»-«Машпроект», 2010 г.

## References

1. Sims, C.T., Stoloff N.S., & Khagel, W.K. (1995). *Supersplavy II: Zharoprochnyye materialy dlja ajerokosmicheskikh i promyshlennykh jenergoustanovok* [Superalloys II: high-temperature materials for aerospace and industrial power plants]. V.1. Moscow: Metallurgija [in Russian].
2. Kablov, E.N. (2001). *Litye lopatki gazoturbinnnykh dvigatelej* [Cast blades of gas turbine engines]. Moscow: MISIS. [in Russian].
3. Toloraja, V.N., Orekhov, N.G., & Lomberg, B. S. (2001) Korrozionno-stojkie zharoprochnyye splavy dlja krupnogabaritnykh monokristal'nykh turbinnnykh lopatok [Corrosion-resistant high-temperature alloys for large monocrystal turbine blades]. *Metallovedenie i termicheskaja obrabotka metallov – Metallography and Heat Treatment of metals, 1*, 30-32 [in Russian].
4. Paton, B.E., Stroganov, G.B., Kishkin, S.T. et al. (1987). *Zharoprochnost' liteinykh nikelovykh splavov i zashchita ih ot okisleniia* [The heat resistance of cast nickel alloys and their protection from oxidation]. Kiev: Naukova dumka [in Russian].
5. Kablov, E.N. (2005). Fiziko-himicheskie i tehnologicheskie osobennosti sozdaniia zharoprochnykh splavov, sodержashchih renii [Physico-chemical and technological features of creating superalloys containing rhenium]. *Vestnic Moskovskogo Universiteta – Bulletin of Moscow University, Ser. 2, 3*, 155-157 [in Russian].
6. Kvasnitskaia Y. G. (2016). Korrozionnyye svoistva zharoprochnykh splavov na osnove nikelia [Corrosion properties of high-temperature alloys based on nickel]. *Processy litia – Proessy casting, 3*, 55-62 [in Russian].
7. Maksiuta, I.I., Kvasnitskaja, Y.G., Verkhovlyuk, A.M., & Mialnitsa G.F. (2016). Povyshenie resursnykh vozmozhnostei gazoturbinnnykh ustanovok putem optimizatsii

- legiruiushchego kompleksa [Increasing the resource potential of gas turbines by optimizing the alloying complex *Processy litia – Casting Processys*, 4, 63-70 [in Russian].
8. Mialnitsa, G.F., Maksyuta, I.I., Kvasnitskaia, Y. G., Mikhnian, E.V., & Neima, A.V. (2012). Obespechenie fazovo-strukturnoi stabilnosti vysokohromistykh zharoprochnykh splavov dlia lopatok GTU [Ensuring phase and structural stability of high-chromium heat-resistant alloys for blades of gas turbines]. *Metall i litie Ukrainy – Metal and casting of Ukraine*, 11, 16-20 [in Russian].
9. Maksyuta, I.I., Kliass, O.V., Kvasnitskaia, Y.G., Mialnitsa, G.F., & Mikhnian, E.V. (2014). Tehnologicheskie osobennosti vysokohromistogo nikellevogo splava kompleksnolegirovannogo reniem i tantalom [Technological features of high-chromium nickel alloy complexed by rhenium and tantalum]. *Sovremennaiia jelektrometallurgiiia – Modern electrometallurgy*, 1, 41-48 [in Russian].
10. GP NPKG «Zoria» - «Mashproekt». (2010). Tehnicheskie usloviia na postavku shihtovykh zagotovok iz splava CM88Y. Specifikaciia Z88YF1-S1. [Technical conditions for the supply of a charge of workpieces of alloy CM88Y. Specification Z88YF1-S1]. [in Russian].

Одержано 21.09.16

**А. М. Верховлюк, И. И. Максьюта, Ю. Г. Квасницкая,  
Е. В. Михнян, Г. Ф. Мьяльница**

**Фазово-структурная стабильность жаропрочного  
коррозионностойкого сплава для литых рабочих лопаток ГТУ**

**Резюме**

Представлены экспериментально-расчетные данные структурно-фазового состояния модельного сплава типа ХН57КВЮТМБРЛ (CM88Y), легированного рением, дали возможность выявить температурно-временные зависимости образования охрупчивающих фаз после длительного старения в литом и термообработанном состоянии.

**A. M. Verhovluk, I. I. Maksyuta, Yu. G. Kvasnitskaya,  
E. V. Mihnyan, G. F. Myalnitsa**

**Phase and structural stability of high-temperature corrosion  
resistant alloy for cast blades of gas turbines**

**Summary**

Experimental and computational data of structural phase state of model alloys CM88Y, doped with rhenium, gave the opportunity to identify the temperature-time dependences of formation of brittle phases in cast and heat treated conditions after long-term ageing.