

УДК 669.245:513.71

О. Й. Шинський, д-р техн. наук, проф., зав. відділу; e-mail: aluprt@ukr.net**Ю. Г. Квасницька**, д-р техн. наук, пров. наук. співроб.;

e-mail: kvasnytska@ptima.kiev.ua

І. І. Максюта, канд. техн. наук, ст. наук. співроб.;

e-mail: inna.maksiuta@ukr.net

О. В. Михнян, канд. техн. наук, ст. наук. співроб.; e-mail: mixnyan@ukr.net

Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України (Київ, Україна)

УТВОРЕННЯ НЕМЕТАЛЕВИХ ВКРАПЛЕНЬ ПРИ ТВЕРДНЕННІ ЖАРОМІЦНИХ СПЛАВІВ ТА ПРИЙОМИ РАФІНУВАННЯ РОЗПЛАВІВ

Мінімізацію забруднення розплаву жароміцних сплавів від надлишкового вмісту шкідливих домішок, неметалевих включень (НВ) під час кристалізації при отриманні деталей газотурбінних двигунів (ГТД) забезпечує проведення авторами мікрорегування сплавів лантаном з подальшим емпіричним встановленням термічних умов та технічних параметрів використання найбільш ефективних для рафінування пінокерамічних фільтрів (ПКФ) для внутрішньо форменого фільтрування розплавів, склад яких розроблено за участю авторів та опробовано в умовах підприємства. Вибір температурних показників граничних інтервалів проведення процесу фільтрації, здійснювали у відповідності з температурами основних фазових перетворень (T_s , T_L), які виявляли методом диференціальної скануючої калориметрії. Металографічними, електронномікроскопічними, рентгеноструктурними методами та МРСА встановлено, що сірка, яка є потужним поверхнево-активним елементом, у вигляді тугоплавких сполук сульфідів лантану, які утворюються внаслідок мікрорегування, зосереджується на стінках плавильного тигля на границі розділу «сплав-кераміка» при плавці та адсорбується шляхом адгезії на поверхні фільтрів при рафінуванні під час фільтрації. В результаті, спостерігається різке зниження вмісту сульфідів в сплаві, замість легкоплавких включень сульфідів нікелю в сплаві залишається незначна кількість тугоплавкого сульфиду лантану. Встановлено, що так як сполука NiP має низьку температуру плавлення (850 °C), то фази, які містять фосфор, є місцем напруження і поширення тріщин, що пов'язано з їх розташуванням переважно по границях зерен, утворенням виділень β -NiAl та фосфідів ніобію. Фосфор є слабким поверхнево-активним елементом, внаслідок чого ефективність рафінування знижена, у порівнянні з сіркою. Емпірично показано, що завдяки частковому очищенню границь зерен від включень сульфідів, оксидів, фосфідів, спостерігається зменшення розмірів зерен, подрібнення евтектичних виділень γ - γ' -фаз. Кількість неметалевих включень, сумарно їх об'ємний вміст, %, знизився у 1,3–1,5 разів. Порівняльний аналіз механічних властивостей сплавів після різних методів рафінування виливків показує, що метал, який додатково проходить мікрорегування лантаном, у даному випадку, лантаном, з подальшою внутрішньоформеною фільтрацією, має приріст механічних характеристик як за кімнатної, так і при підвищеній температурах. Використання розробленого за участю авторів складу більш хімічно- та термічно стійкої вогнетривкої ливарної кераміки (тигли, форми, стрижні, фільтри) також суттєво запобігає забрудненню розплаву під час кристалізації надлишковими домішковими елементами.

Ключові слова: жароміцні нікелеві сплави, мікрорегування, внутрішньоформене фільтрування, рафінування, пінокерамічний фільтр, неметалеві включення.

Введення, стан проблеми

З метою забезпечення стабільно високого рівня експлуатаційних властивостей особливо відповідальних деталей газотурбінних установок (ГТУ), в ливарному

виробництві використовують різні прийоми рафінування жароміцних нікелевих сплавів, направлені на істотне зниження особливо шкідливих металевих домішок, газів, неметалевих вкраплень [1–6].

За результатами багаторічних досліджень потужними закордонними фірмами та вітчизняними підприємствами – виробниками налагоджено виробництво жароміцних сплавів 3-го, а на даний час 4 та 5-го покоління для отримання відповідальних полі- та монокристалічних литих деталей газотурбінних установок з орієнтованою структурою з поліпшеним комплексом експлуатаційних характеристик та досить низьким вмістом азоту ($< 0,001\%$), кисню ($< 0,001\%$), сірки ($< 0,0005\%$), вуглецю ($< 0,005\%$), свинцю ($< 0,00001\%$), суттєвим зниженням інших шкідливих елементів [1–8].

Слід зауважити, що вітчизняні виробники галузі газотурбобудування як транспортних (суднових, авіаційних), також стаціонарних (енергетичних, газоперекачувальних) ГТУ, вимушені були багато років використовувати марочні жароміцні сплави, розроблені переважно ще в Радянському Союзі. І тільки в останній період, у співпраці з виробничими колективами галузі енергомашинобудування України, науковцями ВУЗів та Інститутів НАН України, у тому числі, колективу ФТІМС НАН України, отримано повні пакети патентної документації та розроблено Технічні регламентні документи для виробництва складнопрофільних деталей з орієнтованою структурою з нових вітчизняних більш високотемпературних та корозійностійких сплавів, також елементів ливарного оснащення (тиглі, форми, стрижні, фільтри), призначених для експлуатації у максимально агресивних середовищах продуктів згоряння важких видів пального, випарів солей морської води, газу з високим вмістом сірки [5–13].

Вирішення завдання більш глибокого рафінування багатокomпонентних розплавів нових розроблених сплавів для отримання полі- або монокристалічних деталей різного типорозміру для нових поколінь газотурбінних установок (ГТУ), в умовах вакууму вимагає постійного проведення певного комплексу досліджень, складність і обсяг яких залежить від марки сплавів, конфігурації, габаритів, маси конкретної деталі.

Останні роки інтенсивно проводяться дослідницькі та конструкторські роботи з вдосконалення прийомів внутрішньоформеного рафінування за допомогою фільтруючих елементів (зернові, сітчасті та пінокерамічні фільтри). Відомими виробниками керамічних фільтрів різного типу є фірми Великобританії, Німеччини, Японії, Республіки Корея, Росії, Китаю, Білорусі та інших країн, зокрема, Ceramic Foam Filter Division Consolidated Aluminium Corporeishen (США), Henderson (США), Celee Corporeishen (США), Fosco (Великобританія), Posco (Республіка Корея) Drache (Німеччина), Hi-Tech (США), SQ Jinan Shengquan Group Co (Китай), Lanic (Чехія), РИТЦ ПМ (РФ), НИИ Стройкерамика (РФ) та ін. Службові характеристики фільтрів оцінюють за максимально допустимою температурою фільтрації, хімічною стійкістю, механічною міцністю, поруватістю, адгезійною здатністю [1–6].

Значну увагу у сучасній науково-патентній літературі приділено також роботам, які спрямовані на теоретичне обґрунтування і практичне випробування введення до складу сплавів рафінуючих і мікролегуючих добавок. Проведено детальний аналіз діаграм їх фазового стану при взаємодії з основою сплаву, термодинамічний аналіз продуктів взаємодії добавок з домішками і компонентами сплаву, виявлено кристалографічні особливості цих фаз. Для якісної оцінки впливу домішок і мікролегуючих елементів на структуру та властивості сплавів використано відомості про електронегативність цих елементів, що дозволило оцінити доцільність застосування їх в якості мікролегуючих і рафінуючих добавок у жароміцних нікелевих сплавах.

Як показує аналіз досягнутих результатів для обох напрямків реалізації рафінування розплавів, найбільш ефективним є поєднання засобів очищення, тобто повної або часткової нейтралізації шкідливих домішкових елементів дозованим введенням мікролегуючих елементів до складу сплавів з подальшим рафінуванням розплаву із застосуванням фільтруючих пристроїв [14–17].

Згідно діючим на даний час міжнародним стандартам, а саме SAE AMS-2280 (остання правка 05.11.2019) TraceElementControlNickelAlloyCastings, встановлено

Взаємодія фаз

верхню межу особливо шкідливих елементів I класу: Pb–5 ppm (0,0005 %мас.); Bi – 0,5 ppm; Se – 3 ppm; Te – 0,5 ppm; Tl – 5 ppm. Для ще 15 елементів цей стандарт встановлює верхню межу 50 ppm кожного, а сумарна їх кількість в сплаві не повинна перевищувати 400 ppm [18]. До таких елементів відносяться, наприклад: Sb, As, Cd, Au, Na, K, Ag, Sn, Zn, Li, Mg, Ca, Ba, Be, Pt, Sr та ін.

Аналіз відомостей про дифузійну рухливість легуючих елементів, домішок і рафінуючих добавок в температурному інтервалі експлуатації сплавів свідчить про те, що, переважно, дифузійна рухливість домішок вуглецю, азоту, сірки, вісмуту та інших набагато перевершує дифузійну рухливість легуючих елементів і більшості застосованих рафінуючих добавок. Можливо, з цим пов'язано те, що ці домішки можуть мати негативний вплив на формування структури і властивостей навіть на початкових етапах експлуатації деталей.

Серед рафінуючих добавок найбільш високу дифузійну рухливість має ітрію, але, його нейтралізуюча дія на домішки відбувається при проведенні рафінування розплаву, а також на початкових етапах експлуатації. Ефективну нейтралізуючу дію можуть здійснювати гафній, церій, лантан, коефіцієнти дифузії яких нижче, ніж у ітрію, і тому їх позитивний вплив має виявлятися на більш пізніх етапах експлуатації. З перерахованих вище рафінуючих добавок найбільшу хімічну спорідненість до багатьох елементів – домішків має лантан, що може надати йому суттєву рафінуючу дію [14–17].

Виходячи з вищезазначеного, за мету даної роботи автори мали встановити методи найбільш ефективного рафінування розплавів нових, розроблених за останні роки у ФТІМС НАН України, високохромистих жароміцних сплавів для робочих і соплових лопаток ГТУ з рівноважною та орієнтованою структурою з підвищеними характеристиками.

Для досягнення цілі, необхідним було вирішити дослідницькі завдання, а саме: провести аналіз шляхів потрапляння газів та шкідливих елементів, домішок до розплаву, фізико-хімічні та термодинамічні особливості взаємодії домішкових елементів з компонентами сплавів, можливого впливу утворених сполук, в тому числі неметалевих вкраплень різного типу (оксиди, нітриди, оксинітриди, сульфідні, фосфідні та ін.), на структуру та властивості деталей, також реалізація технологічно ефективних засобів рафінування.

При виконанні етапу досліджень, що висвітлено в даному повідомленні, увага авторів була спрямована на сірку та фосфор, які, за даними з наукових джерел, є одними з найбільш розповсюджених та шкідливих домішків в жароміцних нікелевих сплавах [1–6, 14–18].

Так, при виплавці сплавів у вакуумних індукційних печах з шихтових матеріалів видалення сірки шляхом випаровування неможливо через її низьку пружність пару при температурах проведення процесу плавки. Згідно прийнятому на галузевих підприємствах технологічному регламенті, при виплавці сплавів вакуумно-індукційним методом з шихтових матеріалів з додаванням 30 % власних відходів, в сплав може переходити до 0,009 % сірки. На відміну від плавки на повітрі, де сірка видаляється з металу завдяки застосуванню шлаків, при плавці в вакуумних індукційних печах шлаки не застосовуються і тому сірка практично не видаляється [14–17]. Негативний вплив сірки на жароміцність і жаростійкість сплавів пов'язаний з її низькою розчинністю в нікелі, утворенням з нікелем легкоплавкої евтектики NiS з температурою плавлення 643 °С. Це супроводжується також утворенням сульфідів, які є концентраторами напружень, ініціюють зародження тріщин при динамічних навантаженнях деталей. Встановлено пряму залежність між вмістом сірки в металі і середнім числом циклів до руйнування: зі зниженням вмісту сірки середнє число циклів до руйнування зростає [14–17]. У численних роботах відзначається негативний вплив сірки і на жаростійкість, і на корозійну стійкість деталей з наявністю навіть на рівні кількох ppm (1 ppm = 0,0001 %) при нанесенні також захисного покриття [14–16].

В останній час дослідниками розроблено достатньо ефективні способи рафіну-

вання сплавів від домішків сірки при вакуумній виплавці мікролегуванням рідкоземельними металами (РЗМ) та лантаном [14–17]. Встановлено, що лантан пов'язує сірку в тугоплавкі (термодинамічно міцні) сульфіді LaS, які видаляються з розплаву за рахунок адгезії на стінках плавильного тигля при плавці і потім при фільтрації розплаву за допомогою пінокерамічного фільтру при розливанні. Показано, що при цьому різко знижується вміст сульфідів в металі, замість легкоплавких включень сульфиду нікелю в сплаві залишається незначна кількість тугоплавкого сульфиду лантану, який адсорбується на стінках плавильного тигля при плавці і на поверхні пінокерамічних фільтрів при розливанні розплаву.

Використання високоточних методів досліджень показали, що при тривалій високотемпературній витримці лантан, що локалізується на границях зерен, нейтралізує сірку, утворюючи пори з хімічно інертними тугоплавкими глобулярними включеннями всередині. При цьому відновлюються сили поверхневого натягу, що сповільнюють ріст пор і розвиток на них тріщин. Ступінь десульфурації, за даними досліджень, може складати при цьому майже 90 %. Показано також, що лантан здатний видаляти і нейтралізувати не тільки сірку, також кисень [14–17].

Фосфор, на відміну від сірки, є маловивченою домішкою в ливарних нікелевих жароміцних сплавах. У літературі є суперечливі відомості про вплив фосфору на властивості жароміцних сплавів. Так, фосфор може переходити в розплав при виплавці у вакуумних печах з плавильних тиглів в складі вогнетривких сумішей, для яких, з метою підвищення міцності, використовують сполуки з вмістом до 4 % (за масою) оксиду фосфору P_2O_5 [16, 19–23].

Встановлен, що так як сполука NiP має низьку температуру плавлення ($850^\circ C$), то фази, які містять фосфор, є місцем напруження і поширення тріщин, що пов'язано з їх розташуванням, переважно по границях зерен, утворенням виділень β -NiAl та фосфідів ніобію. У роботах авторів [16, 19] відзначено більш інтенсивне протікання коагуляції дисперсних частинок зміцнюючої γ' -фази в монокристалічних сплавах з підвищеним вмістом фосфору і встановлено гранично допустимий вміст фосфору (0,01 % (по масі)), при якому не фіксували зниження тривалої міцності і пластичності виробів жароміцних сплавів.

Дослідження впливу фосфору та сірки автори [19] проводили на монокристалах сплаву ЖС36-ВІ з різним вмістом домішок: 0,0072 % (за масою) S; 0,0007 % (за масою) S і 0,0015 % (за масою) P, після проведення повної термічної обробки і після випробувань на тривалу міцність при температурі $1000^\circ C$ на базі 500–1000 год. Встановлено, що до проведення випробувань фосфор і сірка в монокристалах переважно концентруються в твердому розчині, при цьому вони розподілені нерівномірно: в локальних ділянках твердого розчину зустрічаються окремі піки підвищеної концентрації як фосфору, так і сірки. Також показано, що при тривалих випробуваннях при температурі $1000^\circ C$ в монокристалах сплаву ЖС36-ВІ, що не містить лантан, відбувається перерозподіл концентрації сірки: зниження вмісту в γ' -фазі і підвищення у γ -твердому розчині.

У цілому, за свідченнями наукових публікацій та згідно проведених авторами статті попередніх досліджень, зв'язування домішкових елементів у тугоплавкі сполуки за допомогою мікролегування з подальшим проведенням внутрішньоформеного фільтрування з метою зниження вмісту домішок та включень (оксиди, нітриди, оксінітриди, сульфіді) у сплавах, є найбільш дієвим технологічним засобом рафінування розплавів та призводить до підвищення термодинамічної стабільності твердого розчину, збереження когерентного зв'язку між γ - γ' -фазами, диспергування структурних елементів, завдяки чому можливо спостерігати зростання експлуатаційних властивостей деталей.

Об'єкти та методи дослідження

Дослідження проведено на жароміцному сплаві типу ХН57КВЮТМБРЛ (марка СМ88У) для суднових та енергетичних ГТД, який за участю авторів сумісно зі спеціалістами ДП НВКГ «Зоря» – «МАШПРОЕКТ» (м. Миколаїв) оптимізовано

Взаємодія фаз

додатковим легуванням Ta і Re та випробувано у промислових умовах [7–9, 12]. Хімічний склад даного сплаву, %мас: 0,07 C; 13,2 Cr; 7,5 Co; 6,6 W; 1,4 Mo; 2,3 Ti; 3,5 Al; 0,50 Nb; 4,3 Ta; 4,3 Re; 0,009 B; 0,05 Zr; мікролегуючі елементи – Si ≤ 0,07; Fe ≤ 0,5; Mn ≤ 0,05; F ≤ 0,007; S ≤ 0,007; Ln ≤ 0,10; Ni – решта.

Температури основних фазових перетворень (T_s , T_L) виявляли методом диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) на високочастотному синхронному термічному аналізаторі Фізико-технологічного інституту металів та сплавів НАН України (STA 449F1, німецька фірма NETZSCH, точність вимірювань температур $\pm 1,5$ °C (табл.1).

Таблиця 1

Фізико-хімічні характеристики дослідного сплаву

Сплав	Об'єм γ' -фази у структурі сплаву, %	Температура розчинення γ' -фази	Температура лквідус, T_L , °C	Температура солідус, T_s , °C
CM88Y	45,2	1203	1389	1284

На ливарному агрегаті УППФ – 2 зі сплавів отримували циліндричні заготовки, зразки-свідки та робочі деталі компресорів (робочі та соплові лопатки ГТД) для контролю хімічного складу, структурно-фазових особливостей, ступеня рафінованості, а також фізико-механічних характеристик. Швидкість лінійної фільтрації розплаву складала 0,05–0,1 м/с при висоті стояку 0,1–0,4 м, заливка розплаву у форми від 5 до 12 кг/с, контроль температури термопарою та оптичним пірометром типу Mikron (модель M-780). Хімічний склад виливків із запропонованих сплавів визначали за допомогою аналітичного комплексу зі скануючого електронного мікроскопу JSM-35CF фірми «JEOL» (Японія) і рентгенівського спектрометра з дисперсією по енергії рентгенівських квантів (модель INCA Energy-350 фірми «Oxford Instruments», Великобританія). Для визначення кількості інтерметалідної, карбідної та боридної фаз шліфи для металографічних досліджень оброблювали нагрітим розчином Мураками: $K_3Fe_3(CN)_6$ – 10 г, KOH – 10 г, H_2O – 50 мл. Розмір, форму часток первинної та вторинної γ' -фази $Ni_3(Al, Ti)$ та карбідів, а також їх розподіл в металі встановлювали за допомогою електронного мікроскопу та вугільних реплік методом екстрагування фаз. Фазовий аналіз сплавів здійснювали електрохімічною ізоляцією інтерметалідних та карбідних фаз в метаноловому травнику з наступним рентгеноструктурним і хімічним аналізом анодних осадів. Розподіл легуючих елементів між фазами вивчали на мікроаналізаторах JXA8600 фірми «JEOL» (Японія) і Cameca-MS46 фірми «CAMECA» (Франція) зі збільшенням 400 ÷ 4000 крат. Вміст газів (кисню, азоту, водню) вуглецю та сірки у сплаві визначали на аналізаторах фірми «Leco» (США). Об'ємну частку та розмір фазових складових визначали на растровому мікроскопі JSM-840. Відносна точність вимірів складала 5–10 %.

Температурно-часові залежності протікання кристалізації розплаву отримано за допомогою встановлених на поверхнях керамічної оболонки, а також в середньому перетині вилітка і в піднадливній області термопар. Отримані дані дали можливість оцінити здатність розплаву до збереження рідинотекучого стану у визначені моменти часу в різних перетинах вилітка зі вбудованим в ливникову систему фільтруючим пристроєм. Завдяки лабіринтно-комірчастій структурі фільтра заповнення порожнини форми відбувалося в режимі, близькому до ламінарного.

Обговорення результатів. Порівняння існуючих функціональних параметрів різних типів фільтруючих вогнетривких матеріалів показує, що для жароміцних сплавів вакуумного виплавлення, високоефективними при внутрішньоформенній фільтрації для уловлювання достатньо дисперсних НВ, можуть бути, перед усім, пінокерамічні фільтри (ПКФ) [1–6]. Найбільш важливою складовою технологічного процесу рафінування був вибір ефективного типу фільтрів (матеріал, поруватість, геометрія,

діаметр пор) для внутрішньоформеного фільтрування розплавів та експериментальне встановлення термо-кінетичних умов проведення процесу фільтрації [5, 6].

Дійсно, згідно теоретичних положень гідромеханіки, інтенсивність процесів масообміну між потоком рідини і поверхнею фільтра характеризується критерієм Нуссельта (Nu), який для різних режимів течії для широкого спектра геометричних конфігурацій каналів можна оцінити за конкретними формулами як для ламінарного режиму, так і для турбулентного режиму. Згідно розрахунків, критерій Нуссельта для ПКФ в 3–4 рази більше, ніж для стільникових матеріалів, і, отже, в стільки ж разів більше коефіцієнт зовнішнього масообміну [14]. При цьому, слід відзначити, якщо в самому фільтрі турбулентний режим течії рідкого металу – позитивний фактор, то для отримання виливків високої якості потік металу після фільтру в живильнику повинен бути ламінарним. Відомо також, що той або інший режим течії рідини визначається нижнім критичним числом Рейнольдса Re . Отже, фільтрувальні властивості пористих коміркового структур при одних і тих же числах Рейнольдса кращі, ніж для стільникових. Розрахунки підтверджують, що арково-лабіринтна структура пористого коміркового матеріалу зумовлює більш високу ймовірність зіткнення частинок неметалевих включень з розвинутою поверхнею фільтра порівнянно з прямоструменними каналами стільникового матеріалу. На практиці збільшення коефіцієнту зовнішнього масообміну дозволяє підвищувати ефективність фільтрації, затримуючи домішки, розмір яких на 1–2 порядки менше власних розмірів пор [6].

З урахуванням динамічного удару струменя металу, межа міцності на вигин кераміки ПКФ повинна становити 1–5 МПа при кімнатній температурі та 0,05–0,1 МПа при температурі заливання металу. Крім того матеріал повинен мати високу питому поверхню і адгезійну здатність до НВ різного типу.

Опробовано фільтри з модифікованої кераміки підвищеної термо- та хімічної стійкості, склад яких розроблено авторами статті. Вони містять вогнетривкий наповнювач – електрокорунд, оксидал, каолін, алюмохромфосфатне зв'язуюче, і в якості зміцнюючої добавки – дрібнодисперсний порошок алюмінію до 5 %, за масою [13].

Проведено дослідження впливу температури розплаву та підігріву фільтру залежно від його геометричних параметрів на межу закупорювання каналів, тобто апробовано працездатність фільтра при рафінуванні [6]. Швидкість потоку розплаву під час заливання оцінювали на рівні 0,01 м/с, щільність розплаву жароміцного сплаву – 8,7 кг/м³, в'язкість розплаву $0,64 \times 10^{-3}$ м²/с при температурі заливання T – 1560 °С. При масі виливків 10 кг, швидкості заливання 1,1 кг/с, оптимальну результативність очищення від сірки та фосфору вдалося отримати при пористості 15 ррi, висоті фільтру 20 мм, діаметрі 50 мм, початковій температурі підігріву фільтра $T_{\text{фільтра}} - 950$ °С, $T_{\text{розплаву}} - 1560$ °С.

Слід зазначити, що надлишкове підвищення T заливання на 150–200 °С над T ліквідус, може призводити до вторинної дисоціації неметалевих включень та знизити ступінь очищення розплаву.

Встановлено, що при плавці і розливанні розплаву через ПКФ відбувається насичення, переважно сіркою, як кераміки плавильного тигля, так і матеріалу фільтра. Так, після закінчення плавки у робочому шарі тигля вміст сірки збільшився від первинного майже у 2 рази і склав біля 0,0072 % (за масою). Вміст сірки у внутрішньому робочому перерізі матеріалу ПКФ (сферичні пори та перетинки) після проведення плавки і фільтрації зріс майже у 3 рази до 0,0025 % (за масою). Тобто вміст сірки в металі, взятому з матеріалу фільтру, після проведення плавки і, особливо в кераміці зі стінок тигля, в кілька разів перевищує вміст сірки у литих зразках – 0,0008 % (за масою). Згідно даних рентгеноструктурного аналізу та МРСА, автори розглядають ці ділянки як локації тугоплавких сульфідів LaS, оксидів La₂O₃ або оксисульфідів лантану.

Провели оцінку забрудненості металу шихтової заготовки та виливків, робочого шару тигля на границі «кераміка–розплав», також матеріалу фільтра сіркою, фосфором, вкрапленнями (оксиди, оксинітриди, сульфіді, оксисульфіді та ін.) за масовою та об'ємними долями, %, кількістю включень у полі зору, од./мм² та їх розмірами (табл. 2–4).

Вкраплення у вигляді складних сполук з фосфором, виявлено в міждендритних

Таблиця 2

Вплив комплексного рафінування сплаву SM88Y (модифікування + фільтрування) на рівень забрудненості сіркою (%мас.) зразків сплаву

Вміст сірки у шихтових заготовках	Вміст сірки у виливках після рафінування	Вміст сірки у робочому шарі тигля (до/після фільтрування, середній)	Вміст сірки у фільтрі (до/після фільтрування, середній)
0,0017	0,0008	0,0029/ 0,0072	0,0008 /0,0025

Таблиця 3

Вплив комплексного рафінування сплаву SM88Y (модифікування + фільтрування) на рівень забрудненості НВ (%мас.)

Режим виплавляння виливків	Об'ємна доля НВ, %	Середня кількість НВ на 1мм ² (край виливка/ середина виливка)
ВП +лантан без фільтра	7,1–8,7	48 / 34
ВП +лантан з фільтром	4,1–5,3	32 / 28

Таблиця 4

Параметри структурних складових сплаву SM88Y до та після комплексного рафінування

Середній умовний діаметр евтектичних виділень γ/γ' - фази, мкм	Середній розмір частинок зміцнюючої γ' -фази, мкм	Середній розмір частинок карбідів МС-типу, мкм
18–25	0,4–0,6	1,5 –2,0
12–16	0,2–0,3	1,5

просторах і на границях між первинними кристалами γ' -фази у вигляді округлих утворень розміром 0,5–2,0 мкм.

Дослідження макро- та мікроструктури показало зменшення розміру макрозерен та основних структурних складових (інтерметалідної та карбідної фаз) дослідного сплаву у зразках після рафінування у порівнянні зі зразками, отриманими за звичайною технологією, що є наслідком очищення границь зерен від НВ різного типу (див. рисунок).

Після проведення термічної обробки і випробувань на тривалу міцність, методом МРСА встановлено, що після мікролегування спостерігаються лише окремі локальні піки концентрації сірки та фосфору в матриці та γ' -фазі сплаву. Витримка зразків при температурі 1000 °С призводить до повільного, внаслідок низької дифузійної рухливості, перерозподілу сірки після зв'язування її в термічно міцні сполуки з лантаном LnS, що підтверджено рентгеноструктурно та МРСА. Спостерігається зниження сірки в γ' -фазі і підвищення її у твердому розчині. Низьку швидкість перерозподілу в сплаві сульфідів після мікролегування можливо пояснити зниженням дифузійної проникності міжфазних границь, як це трактують в науковій літературі.

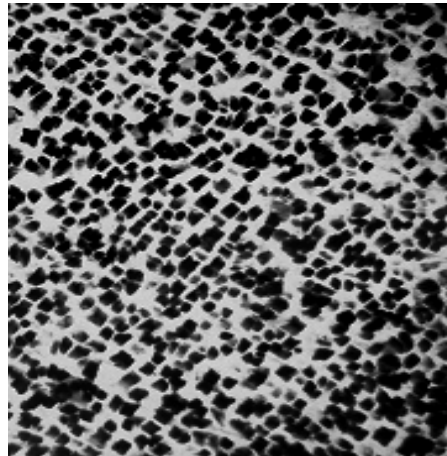
Аналіз результатів досліджень показує, що введення елементів групи IIIb (у даному випадку лантану), призводить до зміни структури границь зерен та міжфазних границь γ/γ' : по границям зерен та біля первинної γ' -фази спостерігається незначне додаткове виділення нанорозмірної γ' -фази. Ступінь десульфурації у виливках, за даними проведених досліджень, склала при цьому від 70 до 80 %. Спостерігається



а ×10



б ×500



в ×7000

Фрагменти макро- (а) та мікроструктури (б, в) зразків зі сплаву СМ88У після комплексного рафінування

зростання твердості рафінованих зразків металу на 10–15 % в матриці та на 8–10 % у міждендритному просторі порівнянно з нерафінованими зразками.

Висновки

- Внаслідок підвищеної концентрації домішок сірки і фосфору в структурі зразків нерафінованих сплавів, неоднорідності розподілу їх в локальних ділянках твердого розчину, його структурна і термодинамічна стабільність порушується. В процесі коагуляції зміцнюючої γ' -фази під навантаженням при робочих температурах, опиняючись на межі поділу фаз, ці домішки порушують когерентний зв'язок між γ - і γ' -фазами, підвищують дифузійну проникність міжфазних границь, що призводить до послаблення сили міжатомної взаємодії на міжфазних границях, веде до знеміцнення сплаву та може сприяти утворенню тріщин на границях зерен і зниженню довговічності сплаву.

- Таким чином, завдяки застосуванню комплексного рафінування, а саме, мікро-

легування лантаном з подальшим внутрішньоформним фільтруванням розплаву, досягається ефект зниження об'єму локальних ділянок з підвищеною концентрацією домішок сірки та фосфору, які зв'язуються в тугоплавкі сульфідні утворення LnS та уловлюються в коміркової зоні ПКФ, осідаючи на її стінках, завдяки адгезії. Зниження при цьому кількості сульфідних та фосфідних вкраплень призводить до очищення міжфазових границь, та, як наслідок, зростанню фазово - структурної термодинамічної стабільності сплаву, чим можна пояснити підвищення для рафінованих виливків основних механічних характеристик.

- Таким чином, зернограничні сегрегації цих домішок хоч і локально обмежені, але утворення неметалевих вкраплень з сіркою, фосфором (сульфіди, оксисульфідні, фосфіди) істотно знижує рівень і стабільність експлуатаційних властивостей, а також вихід придатних деталей з жароміцних сплавів.

- Зростання показників довговічності сплавів з більш низьким вмістом домішок сірки і фосфору після комплексного рафінування пояснюється значно меншою кількістю ділянок з локальною концентрацією цих домішок в твердому розчині завдяки утворенню тугоплавких сполук з сіркою та фосфором, осіданню їх на робочому шарі тиглів, адсорбцією на поверхні сферичних лабіринтів ПКФ, та, як наслідок, зростанню структурної і термодинамічної стабільності матриці сплаву, пов'язаної з очищенням міжфазових границь, меншим ступенем порушення когерентного зв'язку між γ - і γ' -фазами.

Список літератури

1. Сидоров В. В., Каблов Д. Е., Ригин В. Е. *Металлургия литейных жаропрочных сплавов: технология и оборудование*. М.: ВИАМ, 2016. 368 с.
2. Каблов Е. Н. *Литые лопатки газотурбинных двигателей* (сплавы, технология, покрытия). М.: «МИСИС», 2001. 632 с.
3. Кишкин С. Т. *Создание, исследование и применение жаропрочных сплавов: избранные труды* (к 100-летию со дня рождения). М.: Наука, 2006. 407 с.
4. Репях С. И. *Технологические основы литья по выплавляемым моделям*. Днепропетровск: Лира ЛТД, 2006. 1056 с.
5. Максютя И. И., Квасницкая Ю. Г., Мьяльница Г. Ф., Михнян Е. В., Нейма А. В. Применение керамических фильтров при выплавке заготовок из жаропрочных сплавов. *Процессы литья*. 2013. № 6. С. 69–74.
6. Шинский О. И., Максютя И. И., Квасницкая Ю. Г., Михнян Е. В., Нейма А. В. Рафінування розплави жароміцних сплавів при литті деталей ГТД в оболонкові форми, отриманні за пінопілістероловими моделями. *Металознавство та термічна обробка металів*. 2020. № 1. С. 37–48.
7. Максютя И. И., Квасницкая Ю. Г., Верховлюк А. М., Мьяльница Г. Ф. Повышение ресурсных возможностей газотурбинных установок путём оптимизации легирующего комплекса. *Процессы литья*. 2016. № 4. С. 63–70.
8. Максютя И. И., Квасницкая Ю. Г., Верховлюк А. М., Михнян Е. В., Левченко Ю. Н. Взаимодействие компонентов в системе «оксид-модификаторы» в корундовой формовочной керамике для деталей с ориентированной структурой. *Металли и литье Украины*. 2017. № 8–10. С. 31–37.
9. Квасницкая Ю. Г., Тарасевич М. І., Максютя І. І., Токарева О. О., Михнян О. В., Мьяльница Г. П. Використання розрахункових методик при створенні нових легуючих комплексів жароміцних сплавів для деталей ГТД. *Процессы литья*. 2019. № 2. С. 79–87.
10. Шинский О. И., Максютя И. И., Квасницкая Ю. Г., Михнян Е. В., Нейма А. В. Получение сложно-профильных деталей комбинированным способом литья по выплавляемым и выжигаемым моделям. *Литье и металлургия* (г. Минск, Беларусь). 2016. № 3. С. 31–37.
11. Specification Z88YF1-S2 for supplying remelting stocks of alloy CM-88Y. – Technical specifications of “ZORYA” – “MASHPROEKT” GTRPC-2016.
12. Патент № 110529 Україна. МПК С22С 19/05. Жароміцний корозійностійкий сплав на нікелевій основі для лопаток газотурбінних двигунів. Квасницка Ю.Г., Кляс О.В., Крещенко В.А., Мьяльница Г.П., Максютя І.І., Шинський О.І. – № а201401359; заявл. 12.02.2014; опубл. 12.01.2016. – Бюл. № 1/2016.
13. Патент № 90425 Україна. МПК В22С 1/18. Суміш для виготовлення пінокерамічних фільтрів.

- Квасницька Ю.Г., Максютя І.І., Шинський О.Й., Мьяльниця Г.П., Верховлюк А.М., Михнян О.В. – № u201315253; заявл. 26.12.2013; опубл. 26.05.2014. – Бюл. №10/2014.
14. Суворов С. А., Тебуев Н. Б. Гидродинамическое моделирование процесса фильтрации расплавов металлов через высокоогнеупорные ячеистые пенокерамические фильтры. *Огнеупоры*. 1992. № 6. С. 11–13.
 15. Чабина Е. Б., Филонова Е. В., Ломберг Б. С., Бакрадзе М. М. Влияние лантаноидов на структуру жаропрочных никелевых сплавов. *Вестник Российского фонда фундаментальных исследований*. 2015. № 1 (85) январь–март. С.38–47.
 16. Мин П. Г., Сидоров В. В., Каблов Д. Е., Вадеев В. Е. Исследование серы и фосфора в литейных жаропрочных никелевых сплавах и разработка эффективных способов их рафинирования. *Технология металлов*. 2015. №12. С. 2–9.
 17. Сидоров В. В., Мин П. Г., Бурцев В. Т., Каблов Д. Е., Вадеев В. Е. «Компьютерное моделирование и экспериментальное исследование реакций рафинирования в вакууме сложнолегированных ренийсодержащих никелевых расплавов от примесей серы и кремния. *Вестник Российского фонда фундаментальных исследований*. № 1 (85) январь–март 2015 года. С.32–38.
 18. SAE AMS-2280 (остання правка 05.11.2019) Trace Element Control Nickel Alloy Castings
 19. Каблов Д. Е., Беляев М. С., Сидоров В.В., Мин П.Г. Влияние примесей серы и фосфора на малоцикловую усталость монокристаллов жаропрочного сплава ЖС36-ВИ. *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №4 (37). С. 25–28. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-25-28.
 20. Сидоров В. В., Ригин В. Е., Тимофеева О. Б., Мин П. Г. Влияние кремния и фосфора на жаропрочные свойства и структурно-фазовые превращения в монокристаллах из высокожаропрочного сплава ВЖМ4-ВИ. *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №3. С. 32–38.
 21. Сидоров В. В., Ригин В. Е., Мин П. Г., Фоломейкин Ю. И. Влияние фосфора и кремния на структуру и свойства высокожаропрочных литейных сплавов и разработка эффективных методов устранения их отрицательного влияния. *МиТОМ*. 2015. №6. С. 55–59.
 22. Стоякина Е. А., Симонов В. Н., Алексеева М. С. Изучение вопросов фильтрации жаропрочного никелевого сплава ЖС32 от примеси кремния. *ТРУДЫ ВИАМ*. №9 (69) 2018, С.14–20. DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-12-20.
 23. Мин П. Г. *Влияние примесей серы, фосфора и кремния на структуру и свойства монокристаллов никелевых жаропрочных сплавов и разработка эффективных способов их вакуумного рафинирования*-Автореферат диссертации. С. 28

Надійшла 03.08.2021

References

1. Sidorov V. V., Kablov D. E., Rigin V. E. (2016). *Metallurgiya litynykh zharoprochnykh spлавov: tehnologiya i oborudovanie*. M.: VIAM. 368 p. [in Russian].
2. Kablov E.N. (2001). *Litye lopatki gazoturbinykh dvigatelei (сплавy, tehnologiya, pokrytiia)*. (Cast blades of gas turbine engines (alloys, technology, coatings)), Moscow: MISIS, 632 p. [in Russian].
3. Kishkin S. T. (20001). *Sozdanie, issledovanie i primeneniye zharoprochnykh spлавov: izbrannyye trudy (k 100-letiyu so dnjarozhdeniya)* (Creation, research and application of heat-resistant alloys: Selected Works (to the 100th anniversary of birth)), Moscow: Nauka, 407 p. [in Russian].
4. Repiakh S. I. (2006). *Tehnologicheskie osnovy litia po vyplavliaemym modeliam* (Technological basics of investment casting), Dnepropetrovsk: Lira, 1056 p. [in Russian].
5. Maksyuta I. I., Kvasnytskaia Ju. H., Mialnitsa H. F., Mikhnyan E. V., Neima A. V. (2013). *Processy lit'ja*. No. 6, pp. 69 – 74 [in Russian].
6. Shynskiy O. Y., Maksyuta Y. Y., Kvasnytskaia Yu. H., Mykhnyan E. V., Neima A. V. (2020). *Rafinuvannia rozplaviv zharomitsnykh spлавiv pry lytti detalei HTD v obolonkovi formy, otrymanni za pinopolistyrolovymy modeliamy. Metaloznavstvo ta termichna obrobka metaliv*. No 1. pp. 37–48 [in Ukrainian].
7. Maksyuta I. I., Kvasnytskaia Ju. H., Verhovljuk A. M., Mialnitsa H. F. (2016). *Processy lit'ja*. No. 4, pp. 46 – 51 [in Russian].
8. Maksyuta Y. Y., Kvasnytskaia Yu. H., Verkhovliuk A. M., Mykhnyan E. V., Levchenko Yu. N. (2017). *Vzaymodeistviye komponentov v systeme «oksyd-modyfykatori» v korundovoi formovochnoi keramyke dlia detalei s oryentirovannoi strukturoi. Metall i litye Ukrainy*. No 8–10. pp. 31–37 [in Russian].

9. Kvasnytska Yu. H., Tarasevych M. I., Maksyiuta I. I., Tokarieva O. O., Mykhniian O. V., Mialnitsa H. P. (2019). *Processy lit'ja*. No. 2, pp. 79 – 87 [in Ukrainian].
10. Shinskij O. I., Maksyiuta I. I., Kvasnytska Yu. H., Mikhnian E. V., Neima A. V. (2016). *Lit'e i metal-lurgija*. No. 3, pp. 31 – 37 [in Russian].
11. Specification Z88YF1-S2 for supplying remelting stocks of alloy CM-88Y. Technical specifications of “ZORYA” – “MASHPROEKT” GTRPC. 2016.
12. Patent No. 110529 Ukraine, MPK C22C 19/05. *Zharomitsnyi koroziiinostiikiyi splav na nikelevii osnovi dlia lopatok gazoturbinnnykh dvyhuniv* [Heat-resistant nickel-based corrosion-resistant alloy for blades of gas turbine engines]. Kvasnytska Yu. H., Klias O. V., Kreshchenko V. A., Mialnitsa H. P., Maksyiuta I. I., Shynskiy O. I., no. a 201401359; zayavl. 12.02.2014; opubl.12.01.2016, Bul. no. 1, [in Ukrainian].
13. PatentNo. 90425 Ukraine, MPK B22C 1/18. *Sumish dlia vyhotovlennia pinokeramichnykh filtriv* [Mixture for making foam ceramic filters]. Kvasnytska Yu. H., Maksyiuta I. I., Shynskiy O. I., Mialnitsa H. P., Verkhovliuk A. M., Mykhniian O. V., no. u 201315253 zayavl. 26.12.2013; opubl.26.05.2014, Bul. no. 10, [in Ukrainian].
14. Suvorov S. A., Tebuev N. B. (1992). *Ogneupory*. No. 6, pp. 11–13 [in Russian].
15. Chabina E. B., Filonova E. V., Lomberg B. S., Bakradze M. M. (2015). Vliyaniye lantanoidov na strukturu zharoprochnykh nikelevykh splavov. *Vestnik Rossiyskogo fonda fundamentalnykh issledovaniy*. No. 1 (85) yanvar–mart . pp. 38–47 [in Russian].
16. Min P. G., Sidorov V. V., Kablov D. E., Vadeyev V. E. (2015). Issledovaniye sery i fosfora v lityenykh zharoprochnykh nikelevykh splavakh i razrabotka effektivnykh sposobov ikrafinirovaniya. *Tekhnologiya metallov*. No 12, pp. 2–9 [in Russian].
17. Sidorov V. V., Min P. G., Burtsev V. T., Kablov D. E., Vadeyev V. E. «Kompyuternoye modelirovaniye i eksperimentalnoye issledovaniye reaktsiy rafinirovaniya v vakuume slozhnolegirovannykh reniysoderzhashchikh nikelevykh rasplavov ot primesey sery i kremniya. *Vestnik Rossiyskogo fonda fundamentalnykh issledovaniy*. № 1 (85) january–march 2015. pp. 32–38 [in Russian].
18. SAE AMS-2280 (ostanniappravka 05.11.2019) Trace Element Control Nickel Alloy Castings.
19. Kablov D. E., Belyayev M. S., Sidorov V. V., Min P. G. (2015). Vliyaniye primesey sery i fosfora na malotsiklovuyu ustalost monokristallov zharoprochnogo splava ZhS36-VI. *Aviatsionnyye materialy i tekhnologii*. No. 4 (37). pp. 25–28. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-25-28 [in Russian].
20. Sidorov V. V., Rigin V. E., Timofeyeva O. B., Min P. G. (2013). Vliyaniye kremniya i fosfora na zharoprochnyye svoystva i strukturno-fazovyye prevrashcheniya v monokristallakh iz vysokozharoprochnogo splava VZhM4-VI. *Aviatsionnyye materialy i tekhnologii*. No. 3. pp. 32–38 [in Russian].
21. Sidorov V. V., Rigin V. E., Min P. G., Folomeykin Yu. I. (2015). Vliyaniye fosfora i kremniya na strukturu i svoystva vysokozharonrochnykh lityenykh splavov i razrabotka effektivnykh metodov ustraneniya ikh otritsatel'nogo vliyaniya. *MiTOM*. No.6. pp. 55–59 [in Russian].
22. Stoyakina E. A., Simonov V. N., Alekseyeva M. S. (2018). Izucheniye voprosov filtratsii zharoprochnogo nikelevogo splava ZhS32 ot primesi kremniya. *TRUDY VIAM*. No. 9 (69). pp. 14–20. DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-12-20 [in Russian].
23. Min P. G. *Vliyaniye primesey sery, fosfora i kremniya na strukturu i svoystva monokristallov nikelevykh zharoprochnykh splavov i razrabotka effektivnykh sposobov ikh vakuumnogo rafinirovaniya-Avtoreferat dissertatsii*. 28 p. [in Russian]. 2016, No. 3, pp. 31–37 [in Russian].

Received 03,08.2021

O. Y. Shinsky, *Dr. Sci. (Engin.), Professor, the Head of the Department,*
e-mail: aluprt@ukr.net

I. G. Kvasnytska, *Dr. Sci. (Engin.), Senior Researcher,*
e-mail: kvasnytska@ptima.kiev.ua

I. I. Maksyuta, *PhD (Engin.), Sciences, Senior Researcher,*
e-mail:inna.maksiuta@ukr.net

E. V. Mykhniian, *Dr. Sci. (Engin.), Senior Research Scientist, e-mail: mixnyan@ukr.net*
Physico-Technological Institute of Metals and Alloys of the NAS of Ukraine (Kyiv, Ukraine)

FORMATION OF NON-METAL INFLUENCES DURING HARDENING OF ZHAROMIC ALLOYS AND MELT REFINING METHODS

Minimization of melt contamination of heat-resistant alloys from the excess content of harmful impurities, non-metallic inclusions during crystallization in the production of parts of gas turbine engines provides the authors microalloy alloys with lanthanum for followed by the use of refining

effective ceramic filters in-mold filtration of melts, the composition of which was developed with the participation of the authors and tested in the enterprise. The choice of temperature indicators of the limiting intervals of the filtration process was carried out in accordance with the temperatures of the main phase transformations (T_s , T_L), which were detected by the method of differential scanning calorimetry. Metallographic, electron microscopic, X-ray diffraction and MRSA methods have shown that sulfur, which is a powerful surfactant in the form of refractory compounds of lanthanum sulfides formed by microalloying, concentrates on the walls of the crucible at the interface between the alloy-ceramics during melting and by adhesion on the surface of the filters during refining during filtration. As a result, there is a sharp decrease in the content of sulfides in the alloy, instead of low-melting inclusions of nickel sulfides in the alloy remains a small amount of refractory lanthanum sulfide. It was found that since the NiP compound has a low melting point (850 °C), the phases containing phosphorus are the site of stress and crack propagation, which is associated with their location mainly at the grain boundaries, the formation of β -NiAl and phosphide niobium. Phosphorus is a weak surfactant, resulting in reduced refining efficiency compared to sulfur. It is empirically shown that due to partial purification of grain boundaries from inclusions of sulfides, oxides, phosphides, there is a decrease in grain size, grinding of eutectic secretions of γ - γ' -phases. The number of non-metallic inclusions, their total volume content, %, decreased by 1.3–1.5 times. A comparative analysis of the mechanical properties of alloys after different methods of refining castings shows that the metal, which is additionally microalloyed by lanthanides, in this case lanthanum, followed by in-mold filtration, has an increase in mechanical properties at room temperature and at elevated temperatures. The use of the composition of more chemically and thermally stable refractory foundry ceramics (crucibles, molds, rods, filters) developed with the participation of the authors also significantly prevents contamination of the melt during crystallization by excess impurity elements.

Keywords: heat-resistant nickel alloys, microalloying, in-mold filtration, refining, foam-ceramic filter, non-metallic inclusions.