

УДК 543.423.1;543.632.495

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ СОСТАВА ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ni – Al – Co – Mo – Nb – Ta – Cr – W – Re ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНО АНАЛИЗА

© Н. В. Гундобин¹, В. И. Титов¹, А. И. Пчелкин²

Статья поступила 1 июля 2013 г.

Разработаны и аттестованы стандартные образцы (СО) состава жаропрочных никелевых сплавов для спектрального анализа в соответствии со стандартами РФ [1 – 3]. В комплекте СО пять типов образцов (пять химических составов, пять плавок). Материал СО выплавлен в вакуумной индукционной печи ВИАМ-2002 с последующим переплавом слитков в печи УВНК с направленной кристаллизацией (НК) для получения однородных по химическому составу заготовок, из которых затем были изготовлены стандартные образцы цилиндрической формы диаметром 40 мм, высотой 35 мм.

Аттестационный анализ СО с установлением массовой доли элементов и оценкой погрешности измерений проводили на основе данных ФГУП «ВИАМ», а также результатов межлабораторного эксперимента (МЛЭ), полученных с помощью различных спектральных и химических методов в ОАО НПК «ЦНИИТМАШ» и ГУ ИМЕТ УрО РАН. На основании результатов исследований химического состава СО оформлено свидетельство на стандартные образцы жаропрочных никелевых сплавов для спектрального анализа категории СОП (стандартные образцы предприятия) с инструкцией по их применению.

Ключевые слова: стандартные образцы состава; химический состав; технология выплавки материала СО; спектральный и химический анализы сплавов; массовая доля элементов; аттестация; градуировочный график; однородность материала СО; сходимость; воспроизводимость; среднее квадратичное отклонение.

Никелевые сплавы системы Ni – Al – Co – Mo – Nb – Ta – Cr – W – Re относятся к современным жаропрочным сплавам, которые применяются на авиационных и других машиностроительных предприятиях для изготовления лопаток газотурбинных двигателей. Они имеют ряд существенных преимуществ перед сплавами других систем (без Ta и Re): эксплуатируются при более жестких температурных и динамических режимах [4 – 7], имеют более совершенную структуру. Упрочняющей фазой этой группы сплавов является ин-

терметаллидная γ' -фаза на основе соединения Ni₃Al [8 – 10], в состав которой в качестве легирующих входят также такие элементы, как W, Nb, Co, Cr.

Для повышения длительной прочности и температурного уровня работы заготовки деталей из этих сплавов стали получать с применением новой технологии монокристаллического литья [11 – 13]. Выявлена серьезная зависимость указанных свойств как от основных легирующих, так и от примесных элементов, таких как Bi, Ag, Zn, Pb, Sb, Sn, As и др. при их содержании от $5 \cdot 10^{-6}$ % масс. [14 – 18].

Контроль химического состава сплавов химическими и спектральными методами [19 – 26] на всех стадиях технологического цикла — от входного контроля шихтовых материалов и экспресс-анализа пла-

¹ ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», Москва, Россия; e-mail: admin@viam.ru

² ОАО НПО «ЦНИИТМАШ», Москва, Россия; e-mail: hniitmash@hniitmash.ru

вок до окончательного анализа сплавов — дает возможность поддерживать высокий уровень качества изготавливаемых материалов.

Важнейшими элементами метрологического обеспечения измерений химического состава материалов являются образцовые средства измерений. В области спектральных измерений в качестве таковых применяют СО состава (образцовые меры состава), которые необходимы для градуировки эмиссионных и рентгенофлуоресцентных спектрометров.

Цель настоящей работы — разработка стандартных образцов состава жаропрочных никелевых сплавов системы Ni – Al – Nb – Ta – Cr – W – Re для спектрального анализа категории СОП в соответствии со стандартом организации ФГУП «ВИАМ» [26].

Материал СО выплавляли на основании рассчитанных по ТУ и ОСТ [27] шихтовых составов плавов с учетом расширения границ содержаний в СО основных легирующих элементов на 5–10 % масс. в вакуумной индукционной печи ВИАМ-2002. В качестве шихтовых использовали марочные материалы с низким содержанием примесей: никель марки ДНК-0, алюминий — А99, ниобий — НБШО, тантал — 0, хром — ЭРХ, кобальт — КО, молибден — МШВ, вольфрам — ШВ4, рений — Ре-0. Примесные элементы — Bi, Ag, Zn, Pb, Sb, Sn, As вводили в виде химически чистых компонентов; S и P — в виде 25 %-ных лигатур (ферро-сера и ферро-фосфор).

Микролегирующие добавки редкоземельных элементов Y, Ce, La вводили в виде 30 %-ных лигатур Ni – Y, Ni – Ce, Ni – La. При расчете соответствующих количеств вводимых примесей учитывали различия в упругости их паров при температурах выплавки, а при расчете количеств вводимых микролегирующих добавок — их высокое сродство к кислороду.

Для получения однородного по элементному составу материала заготовок СО осуществляли переплав слитков на вакуумной установке направленной кристаллизации. Из полученных слитков изготавливали образцы СО цилиндрической формы диаметром 40 мм и высотой 35 мм по следующей схеме. Для проверки однородности и последующих измерений химического состава материала СО каждый слиток разрезали поперек оси на 10 равных частей и из них изготавливали десять цилиндрических образцов. Чистоту обработки плоских поверхностей каждого образца доводили до уровня $R_z \leq 15$ мкм. На каждом образце проводили два параллельных измерения с двух сторон. В результате для оценки однородности СО имели данные двадцати измерений. Таким образом, объем измерений был спланирован так, чтобы F -критерий (критерий Фишера) на уровне значимости $\alpha = 0,10$ вскрывал с доверительной вероятностью $P = 0,95$ изменчивость концентрации, превышающую допустимое значение. В качестве допустимого уровня изменчивости концентрации элементов считали величину $0,4S_{\text{pm}}$ (среднеквадратическая погрешность метода

анализа) [20]. Оценку однородности распределения химических элементов в материале СО проводили на основе СТО ФГУП «ВИАМ» [26] и рекомендаций ГОСТ 8.531 [28] методом рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре S4 EXPLORER по элементам-индикаторам (Cr, Co, Mo), склонным к ликвации и позволяющим выявлять изменчивость химического состава СО на уровне прутка, отливки, экземпляра путем сравнения результатов анализа верхних и нижних частей слитка. Для проверки однородности рассчитывали квадратическое отклонение S_p в установлении разности результатов анализа верхних и нижних частей слитка. Материал СО считали однородным, если выполнялось условие

$$|C_{\text{в}} - C_{\text{н}}| \leq 2S_p; \quad (1)$$

$$S_p = \sqrt{\frac{S_{\text{н}}^2}{n_{\text{в}}} + \frac{S_{\text{в}}^2}{n_{\text{н}}}}, \quad (2)$$

где $C_{\text{в}}$, $C_{\text{н}}$ — результаты анализа верхней и нижней частей исследуемого СО соответственно, вычисленные как среднее арифметическое по $n_{\text{в}}$ и $n_{\text{н}}$ параллельным измерениям; $n_{\text{в}}$ и $n_{\text{н}}$ — число параллельных измерений соответственно для верхней и нижней частей СО ($n_{\text{в}} = n_{\text{н}} = 20$); $S_{\text{н}}^2$ и $S_{\text{в}}^2$ — СКО результатов измерений нижней и верхней частей слитка; S_p — погрешность при установлении разности $|C_{\text{в}} - C_{\text{н}}|$.

Измерения, связанные с определением $C_{\text{в}}$ и $C_{\text{н}}$, выполняли для всех без исключения экземпляров СО (пяти плавов) с рандомизацией порядка съемки спектров в относительно короткий промежуток времени (в течение одной смены ~5 ч).

Путем расчетов установлено, что для всех типов СО по всем элементам — индикаторам условие (1) соблюдается (коэффициент вариации единичного спектрального определения 3–5 % отн.).

Аттестационный анализ материала СО сплавов проведен по основным легирующим элементам различными методами [19–25, 30] и в соответствии с рекомендациями [2]. Исследование химическими и химико-спектральными методами проведено на образцах СО в виде стружки, а спектральные исследования — на монолитных образцах СО с использованием спектрометров: оптико-эмиссионного ARL4460 (США), рентгенофлуоресцентного S4 Explorer (Германия), атомно-абсорбционного фирмы PERKIN ELMER, модель 403 (США); оптико-эмиссионного PM1 MASTER фирмы WAS AG (Германия).

Аттестационный анализ химического состава материала стандартных образцов проводили в двух организациях — ФГУП «ВИАМ» и ООО «НПК ЦНИИТМАШ». Окончательный результат аттестационного анализа вычисляли как среднее арифметическое данных двух организаций при условии, что расхождения между результатами анализов не превышали допустимых значений. В качестве критерия

Таблица 1. Аттестованное значение СО

Маркировка СО	Содержание, % масс.							
	Cr	Co	Al	W	Mo	Nb	Ta	Re
1	7,45	5,50	7,54	6,15	2,66	2,20	3,36	4,25
2	10,31	7,05	4,98	8,38	2,03	0,56	4,12	4,67
3	4,08	13,00	3,86	12,85	0,70	0,23	5,15	3,08
4	8,89	10,07	5,12	10,03	0,41	0,99	—	—
5	4,88	10,07	5,93	8,70	1,05	1,43	4,07	4,13

Таблица 2. Абсолютное значение погрешности определения массовой доли элементов (%) при доверительной вероятности 0,95

Маркировка СО	Cr	Co	Al	W	Mo	Nb	Ta	Re
1	0,11	0,12	0,35	0,25	0,15	0,15	0,19	0,27
2	0,13	0,18	0,23	0,25	0,15	0,08	0,19	0,27
3	0,10	0,42	0,23	0,35	0,06	0,08	0,30	0,27
4	0,11	0,27	0,23	0,25	0,03	0,08	—	—
5	0,10	0,27	0,23	0,25	0,09	0,15	0,19	0,27

оценки сопоставимости результатов было выбрано условие

$$|X_1 - X_2| \leq 3 \sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}, \quad (3)$$

где X_1, X_2 — результаты анализа СО в первой и второй организациях соответственно; S_1, S_2 — среднеквадратические отклонения (СКО), характеризующие воспроизводимость анализа в первой и второй организациях соответственно; n_1, n_2 — количество анализов СО соответственно для первой и второй организаций, по которым установлены значения X_1 и X_2 ($n_1 = n_2 = 3$).

С учетом критерия (3) результаты анализов в двух организациях подвергались соответствующей математической обработке, после которой был установлен химический состав разрабатываемых СО. На основании сопоставительного анализа результатов определения химического состава материала СО, полученных во ФГУП «ВИАМ» и в ООО «НПК ЦНИИТМАШ», оформлено свидетельство на стандартные образцы состава сплавов для спектрального анализа категории СОП с инструкцией по их применению.

Для градуировки спектрометров использовали государственные стандартные образцы (ГСО) сплавов на никелевой основе.

Аттестованные значения СО представлены в табл. 1, погрешности определения массовой доли элементов — в табл. 2.

Приведенные значения погрешности не превышают нормативов погрешностей, указанных в стандартизованных методиках.

Таким образом, проведены исследования по выбору и расчету шихтовых составов никелевых жаропрочных сплавов системы Ni – Al – Co – Mo – Nb – Ta – Cr – W – Re, выплавлен материал СО по ТР ФГУП «ВИАМ», изготовлены образцы СО в виде цилиндров диаметром 40 мм и высотой 35 мм. Исследована одно-

родность распределения химических элементов в материале СО. Материал СО признан однородным по химическому составу. На образцах СО проведен аттестационный анализ по основным легирующим элементам химическими, химико-спектральным и спектральными методами.

Проведен межлабораторный аттестационный анализ химического состава СО сплавов во ФГУП «ВИАМ» и в ООО «НПК ЦНИИТМАШ» с применением соответствующих ОСТ и ГОСТ на методы анализа, на основании которого установлен окончательный химический состав разработанных СО.

В соответствии с ГОСТ 8. 315 разработаны комплекты СО состава сплава категории СОП для спектрального анализа сплавов системы Ni – Al – Co – Mo – Nb – Ta – Cr – W – Re. На комплекты СОП оформлены свидетельство и инструкция по их применению.

Разработанные СО применяются в ФГУП «ВИАМ» и на предприятиях отрасли для градуировки спектральных приборов при контроле качества сплавов указанной системы.

ЛИТЕРАТУРА

- ГОСТ 8.315–1997. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения. — М.: Изд-во стандартов, 1997. — 33 с.
- Р 50.2.058–2007 ГСИ. Оценивание неопределенностей аттестованных значений стандартных образцов. — М.: Изд-во стандартов, 2007. — 27 с.
- ГОСТ 8.532–2002. Стандартные образцы состава веществ и материалов. Межлабораторная метрологическая аттестация. Содержание и порядок выполнения работ. — М.: Изд-во стандартов, 2002. — 9 с.
- Каблов Е. Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года / Авиационные материалы и технологии. 2012. № S. С. 7 – 17.
- Оспенникова О. Г. Стратегия развития жаропрочных сплавов и сталей специального назначения, защитных и теплозащитных покрытий / Авиационные материалы и технологии. 2012. № S. С. 19 – 36.

6. Каблов Е. Н., Петрушин Н. В., Светлов И. Л., Демонис И. М. Литейные жаропрочные никелевые сплавы перспективных ГТД / Технология легких сплавов. 2007. № 2. С. 6 – 16.
7. Каблов Е. Н., Петрушин Н. В., Светлов И. Л., Демонис И. М. Никелевые жаропрочные сплавы нового поколения / Авиационные материалы и технологии. 2012. № 5. С. 36 – 52.
8. Petrushin N. V., Svetlov I. L., Samoylov A. I., Morosova G. I. Physicochemical properties and creep strength of a single crystal of nickel-base superalloy containing rhenium and ruthenium / I. Mat. Res. (formerly metallkd.) 2010. Vol. 101. N 5. P. 594 – 600.
9. Kablov E. N., Petrushin N. V., Nazarkin R. M. Designing of intermetallic Ni₃Al — based superalloy / In: 9th liege conf. materials for advanced power engineering. 2010. P. 646 – 651.
10. Морозова Г. И., Тимофеева О. Б., Петрушин Н. В. Особенности структуры и фазового состава высокорениевого никелевого жаропрочного сплава / МиТОМ. 2009. № 2(644). С. 10 – 16.
11. Голубовский Е. Р., Светлов И. Л., Петрушин Н. В., Черкасова С. А., Волков М. Е. Малоцикловая усталость монокристаллов жаропрочных никелевых сплавов при повышенных температурах / Деформация и разрушение материалов. 2009. № 8. С. 41 – 48.
12. Svetlov I. L., Petrushin N. V., Shchegolev D. V., Khvat'skiy K. K. Anisotropy of mechanical properties of single crystal in fourth generation Ni-based superalloy / In: 9th liege conf. materials for advanced power engineering. 2010. P. 652 – 659.
13. Каблов Е. Н., Бондаренко Ю. А., Ечин А. Б., Сурова В. А. Развитие процесса направленной кристаллизации лопаток ГТД из жаропрочных сплавов с монокристаллической и композиционной структурой / Авиационные материалы и технологии. 2012. № 1. С. 3 – 8.
14. Alekseev A. A., Petrushin N. V., Zaitsev D. V., Trennikov I. A., Filonova E. V. Precipitation in solid solution and structural transformations in single crystal of high rhenium ruthenium-containing nickel superalloys at high temperature creep / In: 9th liege conf. materials for advanced power engineering. 2010. P. 733 – 740.
15. Петрушин Н. В., Елютин Е. С., Чабина Е. Б., Тимофеева О. Б. О фазовых и структурных превращениях в жаропрочных ренийсодержащих сплавах монокристаллического строения / Литейное производство. 2008. № 7. С. 2 – 6.
16. Протасова Н. А., Светлов И. Л., Бронфин М. Б., Петрушин Н. В. Размерное несоответствие периодов кристаллических решеток γ и γ' -фаз в монокристаллах жаропрочных никелевых сплавов / ФММ. 2008. Т. 106. № 5. С. 512 – 519.
17. Бунтушкин В. П., Базылева О. А., Самойлов А. И., Воронцов М. А. Влияние технологических нагревов на тонкую структуру и свойства сплавов на основе интерметаллида Ni₃Al: сб.: Авиационные материалы и технологии. Вып. 1. — М.: ВИАМ, 2008. С. 14 – 16.
18. Каблов Е. Н., Светлов И. Л., Петрушин Н. В. Никелевые жаропрочные сплавы для литья лопаток с направленной и монокристаллической структурой / Материаловедение. 1997. № 4. С. 32 – 39.
19. ОСТ1 90129 – ОСТ1 90433–96. Сплавы никелевые жаропрочные. Методы анализа. — М.: ВИАМ, 1996. — 86 с.
20. Алексеев Р. И., Коровин Ю. И. и др. Руководство по вычислению и обработке результатов количественного анализа. — М.: Атомиздат. 1972. — 165 с.
21. Канаев Н. А., Трофимов Н. В. Атомно-абсорбционный и пламенно-фотометрический анализы сплавов. — М.: Металлургия. 1983. — 258 с.
22. Пчелкин А. И., Харламов И. П., Гусинский М. Н., Шипова Е. В. Метод электроискровой подготовки металлических образцов для атомно-абсорбционного анализа / Журнал аналитической химии. 1987. Т. 32. № 12. С. 2138 – 2140.
23. Томсон М., Уолш Д. Н. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой / Пер. с англ. — М.: Недра. 1988. С. 17 – 38.
24. МИ 2589–2000. Общие методические рекомендации по применению положений ГОСТ 8.315 при разработке и применении стандартных образцов. — Екатеринбург: УНИИМ, 2000. — 15 с.
25. ОСТ1 90128–96. Сплавы никелевые жаропрочные. Общие требования к методам анализа. — М.: ВИАМ, 1996. — 4 с.
26. СТП 1-595-21-352–2001 (ВИАМ). Стандарт предприятия. Разработка стандартных образцов состава сплавов для спектральных методов анализа. — М.: ВИАМ, 2001. — 8 с.
27. ОСТ1 90126–85. Сплавы жаропрочные литейные вакуумной выплавки. — М.: ВИАМ, 1985. — 12 с.
28. ГОСТ 8.531–2002. Стандартные образцы монокристаллических и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности. — М.: Изд-во стандартов, 2002. — 11 с.
29. ГОСТ 6689.1 – ГОСТ 6689.24–92. Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые. Методы анализа. — М.: Изд-во стандартов, 1992. — 192 с.
30. Сухенко К. А. Спектральный анализ сталей и сплавов. — М.: Госиздательство «Оборонпром», 1954. — 260 с.