

Т.С. Черепова, Г.П. Дмитрієва, В.К. Носенко

Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Київ

ЖАРОСТІЙКІСТЬ ПОРОШКОВИХ КОБАЛЬТОВИХ СПЛАВІВ, ЗМІЦНЕНИХ КАРБІДАМИ НІОБІЮ АБО ТИТАНУ



Досліджено характеристики жаростійкості при температурі 1100 °С порошкових кобальтових сплавів, розроблених для захисту бандажних полиць робочих лопаток ГТД від зношування. Сплави отримані методом гарячого пресування порошків кобальту, хрому, алюмінію, заліза, карбіду ніобію або титану з вмістом карбідів в межах від 30 до 70 % (об.). Встановлено, що сплави з карбідом титану переважають за жаростійкістю сплави з карбідом ніобію. Суттєвим фактором, який впливає на жаростійкість сплавів, є пористість: з її збільшенням показники знижуються незалежно від виду та вмісту карбіду. Встановлено оптимальний склад порошкових жаростійких сплавів з карбідом титану з температурою плавлення, вищою за 1300 °С, для застосування в авіаційному двигунобудуванні.

Ключові слова: сплави кобальту, карбід ніобію, карбід титану, жаростійкість.

Ресурс роботи авіаційних газотурбінних двигунів (ГТД) визначається надійністю та довговічністю найбільш відповідальних деталей його гарячого тракту, таких, як робочі та соплові лопатки, контактуючі поверхні яких зношуються при роботі в агресивному середовищі при високих температурах та змінних навантаженнях на протязі довготривалого часу. Бандажування лопаток в роторах турбіни збільшує міжремонтний ресурс ГТД. Під час експлуатації контактуючі поверхні бандажних полиць піддаються тертю, коливанням, співударам, високотемпературному окисленню. У результаті таких явищ кромки бандажних полиць зношуються, між ними виникає зазор. Знос бандажної полиці на 0,5 мм викликає майже десятикратне підвищення вібраційних напружень в пері лопатки, що може призвести до втомного руйнування останньої і відмови двигуна в цілому. Зміцнення бандажних полиць нанесенням на них більш зносостійкого матеріалу, ніж матеріал лопатки, дозволило продо-

вжити строк експлуатації лопаток до ремонту, а сам ремонт полягає в заміні напайок або наплавок, а не в заміні лопаток. На даний час для цієї мети застосовуються зносостійкі ливарні сплави ХТН-61 та ХТН-62 розробки Інституту металофізики НАН України [1, 2], що представляють собою евтектичні композити, в яких об'ємна частка зміцнюючого карбіду обмежена складом евтектики [3]. Збільшити кількість зміцнюючої карбідної складової сплавів, істотно підвищивши їх зносостійкість, можна шляхом створення штучного композиту методом порошкової металургії.

Завдання представленої роботи пов'язано зі створенням порошкових сплавів на основі кобальту з карбідним зміцненням. На даному етапі — це забезпечення їх високої жаростійкості як однієї з основних вимог до захисних покриттів торців бандажних полиць робочих лопаток при всіх робочих температурах, які досягають на нових моделях авіаційних двигунів 1100 °С, та температури плавлення ≥ 1300 °С, що задовольняє умовам технологічного процесу виготовлення лопаток (1270 °С — дегазація і пайка).

Підвищення показників жаростійкості в литих сплавах евтектичного типу на основі системи Co–NbC обумовлюється вибором комплексу легування [4–8]. Нові порошкові сплави для нанесення на кромки бандажних полиць робочих лопаток газотурбінних двигунів знаходяться в контакт з високотемпературними продуктами згоряння, що містять велику кількість кисню, тому повинні мати високу стійкість до окислення. Визначення легуючих добавок з метою підвищення жаростійкості порошкових кобальтових сплавів проведено з урахуванням попередніх досліджень. Ключовим елементом є хром, який надає сплаву необхідний опір окисленню і гарячій корозії, а для додаткового підвищення жаростійкості – алюміній. Всі легуючі елементи мають більшу спорідненість до кисню, ніж метал основи – кобальт. Застосування методу гарячого пресування при виготовленні дозволило порівняти властивості сплавів, зміцнених карбідом ніобію та карбідом титану як найбільш стійких до окислення з-поміж інших карбідів тугоплавких металів [9].

На підставі проведених досліджень встановлено оптимальний комплекс легуючих елементів і вплив на жаростійкість кобальтових порошкових сплавів карбиду ніобію і карбиду титану.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Робота виконана на багатокомпонентних сплавах, отриманих з суміші зміцнюючих карбідів ніобію або титану із складною зв'язкою Co–Cr–Fe–Al. Вміст хрому, заліза та алюмінію забезпечує необхідні показники жаростійкості сплавів.

Для виготовлення порошкових сплавів як вихідні компоненти використовували достатньо чисті порошки кобальту марки ПК-1У, хрому ПАХ 99Н5, алюмінію ПА-0, заліза ПЖВ1.71 та карбіди відповідних стандартів. У вихідному стані основна маса частинок (приблизно 50 %) мають розмір 5–10 мкм; кількість частинок з розміром менше 5 мкм складає близько 25 %, а більше 10 мкм – 20 %.

Зразки для дослідження виготовляли методом порошкової металургії, яка включала розмелення порошкових сумішей в планетарному млині при співвідношенні порошок : сталеві кульки = 1 : 5 в ацетоні впродовж 30 хв. Після розмелення кількість частинок з розміром менше 5 мкм збільшилася до 48 %, а з розміром 5–10 мкм – до 38 %. Активоване спікання при гарячому пресуванні порошкових сумішей виконували в графітових прес-формах на гідравлічному пресі при температурах 1300–1400 °С і навантаженнях 2–3 кН. Зразки компактували в такому режимі: при кімнатній температурі навантаження складало близько 1 МПа, потім після досягнення температури гарячого пресування і тиску 15–50 МПа здійснювали витримку тривалістю 20–30 хв. Виготовляли варіанти сплавів, вміст карбідної фракції в яких складав від 30 до 70 % (об.). Для одержаних зразків вимірювали фактичну питому вагу методом гідростатичного зважування на аналітичних вагах АД-200 для визначення пористості за формулою

$$P = \left(1 - \frac{\rho_{\text{факт}}}{\rho_{\text{розрах}}} \right) \times 100\%. \quad (1)$$

Для компенсації вільного вуглецю, який завжди присутній у карбідах (приблизно 1,5 % для TiC та 1,0 % для NbC) з метою запобігання утворення легкоплавкої хромової евтектики Co–Cr₂₃C₆ в сплави додатково вводили гідрид титану TiH. У процесі пресування сплавів він запобігає окисленню титану, розкладаючись при підвищенні температури, а звільнений титан зв'язує надлишок вуглецю в карбід.

Зразки для визначення жаростійкості досліджуваних литих сплавів вирізали приблизно однакових розмірів із заготовок методом іскрової різки. Після вимірювання їх площі поверхні і зважування в тиглях з окису алюмінію їх поміщали в кам'яну піч. Кожен зразок знаходився в окремому тиглі. Нагрівання в електричній печі опору до температури 1100 °С на повітрі контролювалося термопарою, витрим-

ка становила 10 год і охолодження здійснювалося разом з охолодженням печі. Процедуру повторювали п'ять разів. Загальна витримка зразків при 1100 °С становила, таким чином, 50 год. Жаростійкість сплаву визначали по збільшенню ваги зразка після кожних 10 год відпалу, віднесеного до його площі поверхні. Температури фазових перетворень — початок і кінець плавлення, початок і кінець кристалізації, перетворення в твердому стані — визначали за допомогою диференційного термічного аналізу на обладнанні ВДТА-8М. Зразки для дослідження діаметром 5 мм та такою ж висотою вирізали з центральної частини пресованої заготовки електроіскровим способом.

Дослідження мікроструктури проводилися на оптичному мікроскопі OLYMPUS IX70 при збільшеннях $\times 50$ – 500 та методом електронної скануючої мікроскопії (прилад JSM-6400 (JEOL

Ltd), оснащений енергодисперсійним спектрометром) при збільшеннях $\times 1500$ – 2000 .

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Для дослідження жаростійкості при температурі 1100 °С пресованих порошкових сплавів на основі кобальту з карбідами ніобію або титану були виготовлені зразки, склад яких наведено в табл. 1.

Методом диференційного термічного аналізу вимірювали температуру плавлення сплавів з метою виключення з розгляду таких, що плавляться при T нижче 1300 °С. Термограми сплавів свідчать про те, що кобальтові сплави, зміцнені карбідами, не містять додаткових легкоплавких фаз та не мають фазових перетворень до температури плавлення, яка складає 1300–1350 °С незалежно від типу карбіду, про що свідчить відсутність додаткових ефектів на них, за винятком

Таблиця 1

Склад і пористість досліджених сплавів

Номер зразка	Склад, мас. %								Пористість, %
	NbC		TiC		Cr	Al	Fe	Co	
	об. %	мас. %	об. %	мас. %					
1	30	27,0	—	—	17,7	2,66	2,66	49,98	1,0
2	40	36,5	—	—	15,39	2,31	2,31	43,49	4,4
3	50	46,5	—	—	12,97	1,95	1,95	36,63	5,0
4	70	61	—	—	8,0	1,2	1,2	22,6	4,2
5	—	—	30	19,0	19,6	2,95	2,95	55,5	25,0
6	—	—	30	19,0	19,6	2,95	2,95	55,5	3,2
7	—	—	30	19,0	19,6	2,95	2,95	55,5	18,0
8	—	—	40	27,0	17,7	2,66	2,66	49,98	10,0
9	—	—	50	36,0	15,51	2,33	2,33	43,83	6,0
10	—	—	50	36,0	15,51	2,33	2,33	43,83	3,1
11	—	—	50	36,0	15,51	2,33	2,33	43,83	10,4
12	—	—	50	36,0	15,51	2,33	2,33	43,83	28,0
13	—	—	50	36,0	15,51	2,33	2,33	43,83	3,4
14	—	—	60	45,5	13,21	1,98	1,98	37,33	9,5
15	—	—	60	45,5	13,21	1,98	1,98	37,33	4,4
16	—	—	70	56,5	10,54	1,58	1,58	29,8	25,0
17	—	—	70	56,5	10,54	1,58	1,58	29,8	6,7

сплавів з великим вмістом карбіду, де, на наш погляд, складно досягти рівноважного стану. Але ці сплави зберігають форму до 1400 °С, що важливо для технології їх застосування.

Одержані методом гарячого пресування кобальтові сплави з карбідами ніобію або титану були досліджені на жаростійкість (табл. 2).

Пресовані сплави з карбідом титану показали вищу жаростійкість порівняно зі сплавами, що містять карбід ніобію. Подальші вимірювання жаростійкості сплавів з карбідом ніобію (більше 10 год) виявилися недоцільними через низькі показники. Оскільки основа — легований кобальт — однакова для сплавів з обома карбідами, то різниця в показниках жарос-

тійкості обумовлена стійкістю до окислення самих карбідів.

Обґрунтування вибору карбіду базувалося на відомостях щодо стійкості проти окислення карбідів металів IVa—VIa підгруп [9]. В табл. 3 наведені температури початку активного окислення зразків карбідів.

Відомо, що найбільш високим опором окисленню характеризується карбід хрому Cr₃C₂, трохи уступає йому карбід титану. Однак у карбіді титану, на відміну від інших карбідів, в області високих температур утворюється фаза TiO₂ за рахунок переважної дифузії катіонів титану між вузлами ґратки. Це уповільнює розчинність кисню в карбіді титану і підвищує

Таблиця 2

Температура плавлення та жаростійкість сплавів

Номер зразка	Температура плавлення, °С	Збільшення маси, $\Delta m \times 10^{-5}$, г/мм ²				
		10 год	20 год	30 год	40 год	50 год
1	1340	81,36				
2	1320	75,82				
3	1320	112,75				
4	1270	222,03				
5	1340	13,505	18,0	20,25	24,4	28,6
6	1350	4,098	6,831	18,85	24,04	28,96
7	1240	12,634	19,35	25,0	30,9	36,8
8	1320	18,39	29,502	37,55	40,99	48,27
9	1270	8,971	12,69	16,19	20,34	23,84
10	1325	5,6	7,67	9,14	10,32	11,8
11	1315	20,16	26,703	28,61	30,25	30,79
12	1280	24,479	43,48	61,7	74,47	84,36
13	1250	11,42	15,38	18,4	21,44	23,77
14	1325	32,55	38,936	49,79	57,02	64,89
15	1260	6,86	9,35	11,22	13,3	14,97
16	1200	37,065	67,15	84,57	94,5	103,2
17	1300	29,27	44,058	58,26	67,82	78,55

Таблиця 3

Температура початку активного окислення карбідів [9]

Карбід	TiC	ZrC	HfC	VC	NbC	TaC	Cr ₃ C ₂	Mo ₂ C	WC
T, °С	1200	1100	900	800	600	650	130–1400	900	800

його стійкість проти окислення порівняно з іншими карбідами.

Рішення використовувати карбід титану для зміцнення порошкових сплавів було прийнято з огляду ще й на те, що карбід титану в 2–3 рази перевищує карбіди хрому за твердістю, в 1,5–2 рази за температурою плавлення та в 2 рази карбід ніобію за стійкістю до окислення [9, 10].

Дослідження жаростійкості сплавів з карбідом титану показали, що процес високотемпературного окислення спочатку (протягом перших 10 год) протікає швидко, але через деякий час встановлюється практично постійна і незначна швидкість приросту маси. Найбільш суттєвим фактором, що впливає на жаростійкість сплавів, є пористість виготовлених сплавів: з її збільшенням показники знижуються незалежно від типу та вмісту карбіду. Це наглядно демонструє, наприклад, залежність приросту маси зразків від тривалості витримки при 1100 °С для сплавів з однаковим вмістом карбіду титану (50 % об.), але з різною пористістю (рис. 1).

Порівняльний аналіз дозволяє зробити висновки: більш компактний матеріал має кращу жаростійкість. Наявність великої кількості пор полегшує проникнення кисню в основний матеріал на значну глибину. Ширина окисленого приповерхневого шару може досягати десятків мікрон (рис. 2, а). Крім того, хімічному впливу піддаються і внутрішні поверхні пор та тріщин (рис. 2, б), тобто збільшується площа взаємодії, в результаті чого жаростійкість матеріалу знижується.

Дослідження поверхні сплавів після випробувань на жаростійкість методом електронної скануючої мікроскопії вказують на наявність значного окисного шару в приповерхневій зоні (рис. 3, див. кольорову вклейку), а картографія краю зразка цього сплаву свідчить, що основними елементами, які приймають участь в окисленні, є хром, титан та кобальт. Зазначимо, що більшому вмісту елемента відповідає більш інтенсивний колір.

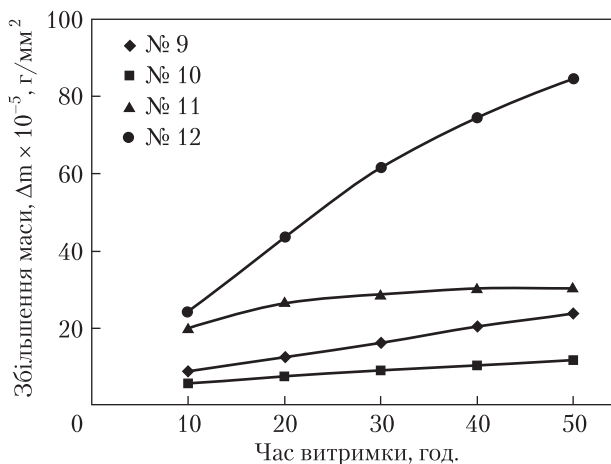


Рис. 1. Жаростійкість порошкових сплавів $Co_{лег} - 50\%$ TiC різної пористості: № 10 – 3,2 %; № 9 – 6,0; № 11 – 10,4; № 12 – 28,0

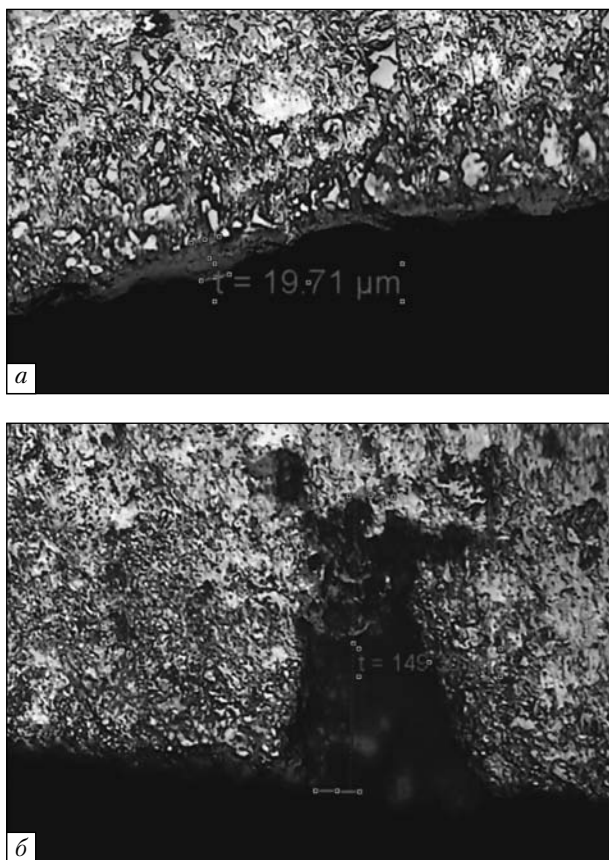


Рис. 2. Окислення сплаву № 10 при 1100 °С: а – утворення поверхневих аморфних окислів; б – окислення в зоні утворення тріщини

Основними складовими незначної кількості окалини в тиглі після випробувань на жаростійкість за даними рентгеноструктурного аналізу були рутил TiO_2 , кобальт-титановий оксид $CoTi_2O_5$, кобальт-хромовий оксид $CoCr_2O_4$ та ільменіт $FeTiO_3$.

Підсумовуючи отримані результати, можна зробити основний висновок: порошкові сплави на основі легованого кобальту з карбідом титану володіють прийнятною жаростійкістю та температурою плавлення вище $1300\text{ }^\circ\text{C}$ і можуть застосовуватись як зносостійкі та жаростійкі сплави для захисту бандажних полиць робочих лопаток ГТД від зношування. Крім того, для таких сплавів можна застосовувати різні технології нанесення: метод пайки пластин необхідного розміру, мікроплазмове порошкове наплавлення, мікророзрядне нанесення, реакційно-дифузійне наплавлення. Різні методи нанесення розроблених порошкових матеріалів на контактуючі поверхні деталей робочих лопаток відпрацьовуються разом з Інститутом електрозварювання ім. Є.О. Патона.

ВИСНОВКИ

1. Розроблені кобальтові порошкові сплави для захисту від зношування торців верхніх бандажних полиць робочих лопаток ГТД з карбідом титану в межах від 30 до 70 % (об.) переважають за жаростійкістю сплави з карбідом ніобію.

2. Жаростійкість порошкових сплавів з карбідом титану при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ одного порядку з жаростійкістю жароміцного сплаву ЖС-32, що обумовлює їх високі захисні властивості. Найменший приріст маси для сплаву з 50 об. % TiC складає приблизно 118 г/м^2 за 50 год. Температура плавлення порошкових сплавів досягає $1320\text{ }^\circ\text{C}$.

3. Суттєвим фактором, що впливає на жаростійкість порошкових сплавів кобальту з карбідами ніобію і титану, є пористість: зі збільшенням пористості показники знижуються незалежно від типу та вмісту карбиду.

ЛІТЕРАТУРА

1. Пат. України № 8240А Сплав на основі кобальту / Шурін А.К., Дмитрієва Г.П., Черепова Т.С. та ін.; заявл. 4.11.93, опубл. 29.03.96, Бюл. № 1.
2. Пат. України на корисну модель № 39450. Сплав на основі кобальту / Шурін А.К., Черепова Т.С., Андрійченко Н.В., Замковий В.Є.; заявл. 06.10.2008, опубл. 25.02.2009, Бюл. № 4.
3. Шурин А.К., Дмитрієва Г.П., Матюшенко Н.И., Максютта И.И., Черепова Т.С. Высокотемпературная солевая коррозия кобальт-карбидных эвтектических сплавов // Защита металлов. — 1990. — Т. 26, № 4. — С. 659—661.
4. Суперсплавы II. Жаропрочные металлы для аэрокосмических и промышленных установок. Пер. с англ. Ред. Симс. Ч. Т. — М.: Металлургия, 1995. — 384 с.
5. Жаропрочные сплавы на основе кобальта для применения в газовых турбинах // Mater. Sci. and Eng. — 1987— 88. — Р. 11—19.
6. Резник И.Д., Соболев С.Н., Худяков В.М. Кобальт. — М.: Машиностроение. — Т. 1. — 1995. — 440 с; — Т. 2. — 1996. — 470 с.
7. Physical Properties of Materials, Materials Engineering — Materials Selector — 1987. dec. 1986. — V. 103. — NT — 12. P. 81—83.
8. Черепова Т.С., Дмитрієва Г.П., Носенко А.В., Семирга О.М. Зносостійкий сплав для захисту контактних поверхонь робочих лопаток авіаційних двигунів від окислення при високих температурах // Наука та інновації. — 2014. — № 4. — С. 22—31.
9. Войтович Р.Ф. Окисление карбидов и нитридов. — К.: Наук. думка, 1981. — 192 с.
10. Энциклопедия неорганических материалов. — Киев — 1977. — Т.1. — 839 с.

REFERENCES

1. Pat. Ukrainy N 8240A. Splav na osnovi kopal'ta. Shurin A.K., Dmytrijeva G.P., Cherepova T.S. ta in. [in Ukrainian].
2. Pat. Ukrainy na korysnu model' N 39450. Splav na osnovi kopal'tu. Shurin A.K., Cherepova T.S., Andriychenko N.V., Zamkovyj V.Je. [in Ukrainian].
3. Shurin A.K., Dmitrieva G.P., Matjushenko N.I., Maksjuta I.I., Cherepova T.S. Vysokotemperaturnaja solevaja korrozija kopal't-karbidnyh jevtekticheskikh spлавov. Zashhita metallov. 1990, 26(4): 659—661 [in Russian].
4. Supersplavy II. Zharoprochnye metally dlja ajerokosmicheskikh i promyshlennykh ustanovok. Per. s angl. Red. Sims. Ch.T. Moskva: Metallurgija, 1995 [in Russian].
5. Zharoprochnye splavy na osnove kopal'ta dlja primeneniya v gazovyh turbinah. Mater. Sci. and Eng. 1987 — 88. R. 11—19 [in Russian].

6. Reznik I.D., Sobol' S.N., Hudjakov V.M. *Kobal't*. Moskva: Mashinostroenie. 1995, T. 1. 1996. T.2 [in Russian].
7. *Physical Properties of Materials, Materials Engineering – Materials Selector – 1987*. dec. 1986. v. 103. N T – 12. P. 81–83.
8. Cherepova T.S., Dmytrijeva G.P., Nosenko A.V, Semyr-ga O.M. Znosostijkyj splav dlja zahystu kontaktnyh po-verhon' robochyh lopatok aviacijnyh dvyguniv vid okyslennja pry vysokyh temperaturah. *Nauka innov*. 2014, 10(4): 22–31 [in Ukrainian].
9. Vojtovich R.F. *Okislenie karbidov i nitridov*. Kyiv: Nauk.dumka, 1981 [in Russian].
10. *Jenciklopedija neorganicheskikh materialov*. Kyiv, 1977. T. 1. [in Russian].

T.S. Черепова, Г.П. Дмитриева, В.К. Носенко

Институт металлофизики

им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, Киев

ЖАРОСТОЙКОСТЬ ПОРОШКОВЫХ КОБАЛЬТОВЫХ СПЛАВОВ, УПРОЧНЕННЫХ КАРБИДАМИ НИОБИЯ ИЛИ ТИТАНА

Исследованы характеристики жаростойкости при температуре 1100 °С порошковых кобальтовых сплавов, разработанных для защиты бандажных полок рабочих лопаток ГТД от износа. Сплавы получены методом горячего прессования порошков кобальта, хрома, алюминия, железа, карбида ниобия или титана с содержанием карбидов в пределах от 30 до 70 % (об.). Установлено, что сплавы с карбидом титана превосходят по жаростойкости сплавы с карбидом ниобия. Существенным фактором, влияющим на жаростойкость сплавов, является пористость: с ее увеличением показатели снижаются независи-

мо от вида и содержания карбида. Установлен оптимальный состав порошковых жаростойких сплавов с карбидом титана с температурой плавления выше 1300 °С для применения в авиационном двигателестроении.

Ключевые слова: сплавы кобальта, карбид ниобия, карбид титана, жаростойкость.

T.S. Cherepova, G.P. Dmitrieva, V.K. Nosenko

G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics,
NAS of Ukraine, Kyiv

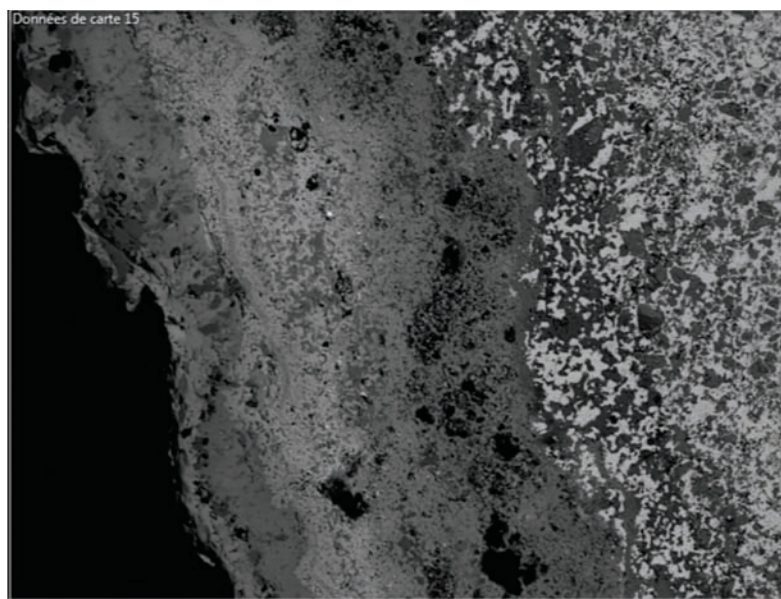
HEAT-RESISTANCE OF THE POWDER COBALT ALLOYS REINFORCED BY NIOBIUM OR TITANIUM CARBIDE

The characteristics of heat-resistance of powder cobalt alloys at 1100 °C were investigated. These alloys were developed for the protection of workers banding shelves GTE blades from wear. The alloys were prepared by hot pressing powders of cobalt, chromium, aluminum, iron and niobium or titanium carbides. The values of heat resistance alloys containing carbides between 30 and 70% (vol.) depend on the type made of carbide alloys: alloys with titanium carbide superior in heat-resistant alloy of niobium carbide. The most significant factor affecting on the heat-resistant alloys, is porosity: with its increase the parameters decline regardless of the type and content of carbide. The optimum composition of powder heat resisting alloys of titanium carbide with a melting point above 1300 °C were determined for use in the aircraft engine.

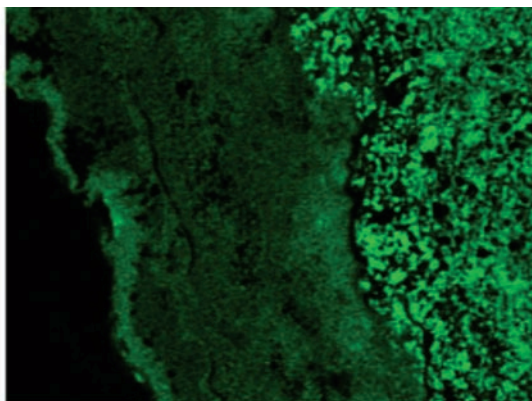
Keywords: cobalt alloys, niobium carbide, titanium carbide, heat resistance.

Стаття надійшла до редакції 30.06.15

Echantillon 76



Co Kα1



Cr Kα1

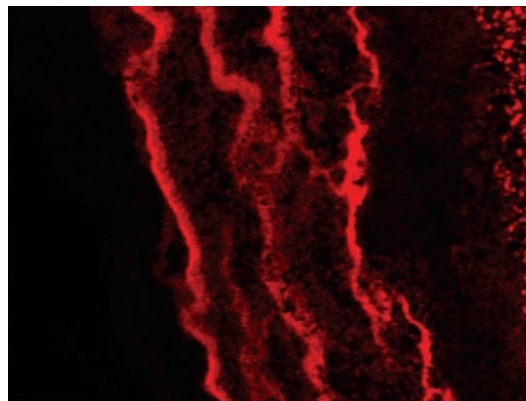


Рис. 3. Мікроструктура та якісний склад окисного шару сплаву № 10 (закінчення див. на звороті)

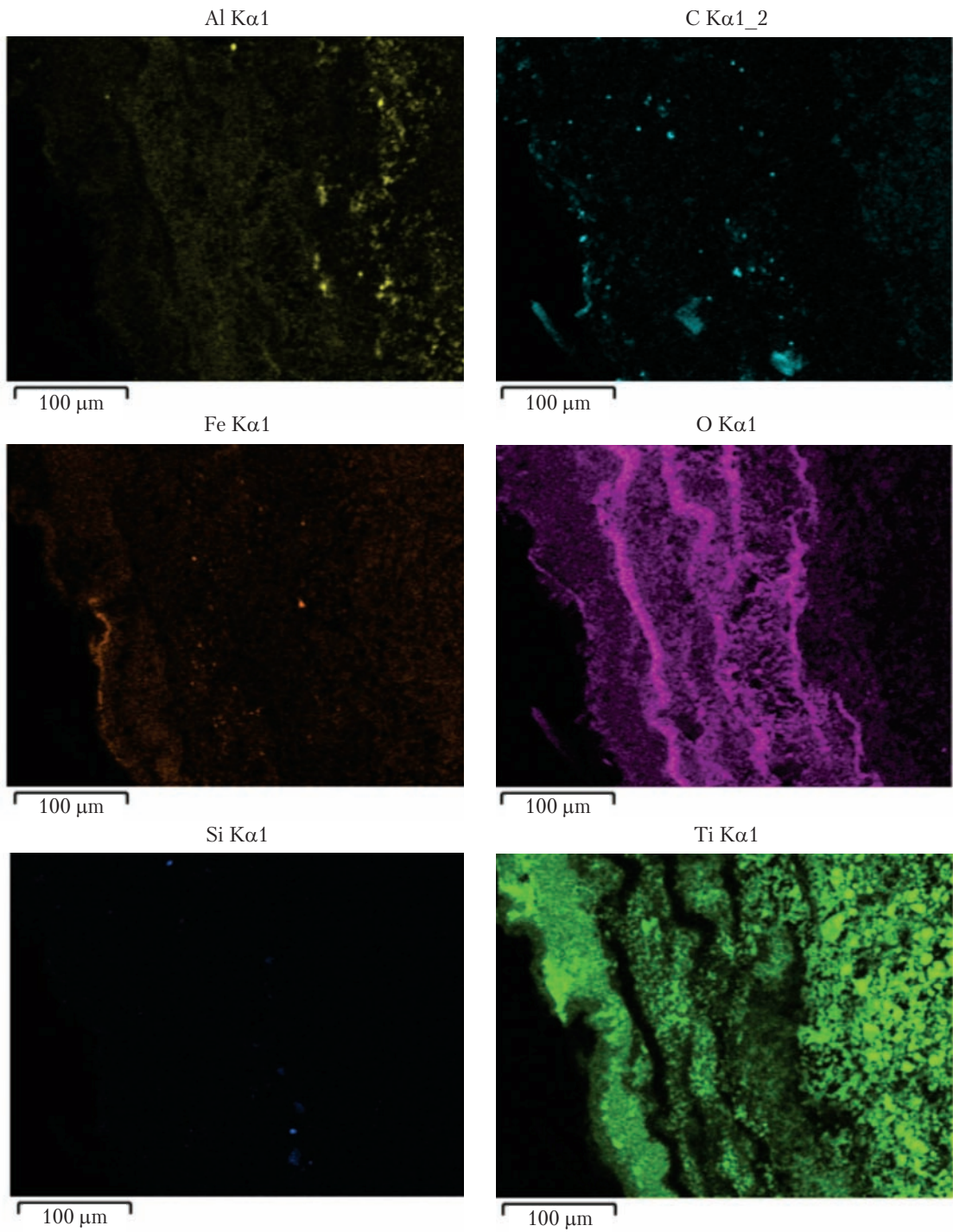


Рис. 3. Закінчення