

Жаростійкість ливарного сплаву на основі нікелю з карбідом ванадію

Г. П. Дмитрієва, кандидат технічних наук
Т. С. Черепова, кандидат технічних наук
М. С. Нізамєєв

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

Представлено результати дослідження окислення зносостійкого евтектичного ливарного сплаву на основі нікелю з карбідом ванадію. Випробування проведено на повітрі впродовж п'яти циклів з ізотермічною витримкою при 1100 °С десять годин кожна. Показано, що за умов випробувань досліджений сплав поступається за жаростійкістю серійному зносостійкому ливарному сплаву на основі кобальту з карбідом ніобію, але суттєво перевищує властивості зносостійкого ливарного сплаву на основі кобальту зі складним карбідом на основі ніобію та титану і може бути рекомендований для застосовування в якості зносостійкого і жаростійкого матеріалу для захисту від зношування торців верхніх бандажних полиць робочих лопаток газотурбінних двигунів.

Зношування контактуючих поверхонь верхніх бандажних полиць робочих лопаток ГТД є проблемою при експлуатації газотурбінних двигунів (ГТД) [1] і потребує розробки нових зносостійких і жаростійких матеріалів для її вирішення.

З цією метою в Інституті металофізики НАН України розроблені зносостійкі ливарні евтектичні сплави на основі кобальту:

- 1) сплав, зміцнений карбідом ніобію ХТН – 61, який є серійним сплавом для авіабудівних підприємств України [2];
- 2) його аналог з підвищеною жаростійкістю ХТН – 62 [3];
- 3) сплав з карбідами титану та ніобію ХТН – 37 [4].

Кобальт, який є основою цих сплавів, відноситься до дефіцитних металів і вартість його значно перевищує вартість нікелю. Заміна кобальту нікелем відкриває можливості отримати більш дешевий матеріал і задовольнити вимоги до його зносостійкості при високих температурах, а також зменшити технологічні проблеми щодо нанесення зносостійкого покриття із цього сплаву на кромки бандажних полиць робочих лопаток ГТД.

Зносостійкий ливарний сплав на основі нікелю з карбідом ванадію [5] розроблено на основі системи Ni – VC з евтектичною нонваріантною реакцією $L \leftrightarrow \langle Ni \rangle + VC$ при температурі 1310 °С [6, 7]. Карбід ванадію був обраний в якості фази втілення в сплаві евтектичного походження завдяки найбільшій його об'ємній долі в евтектиці з нікелем порівняно з об'ємною долею фази втілення в евтектиках, які утворюються в сплавах нікелю з іншими карбідами металів IVA – VA груп. Чим більша об'ємна доля твердих дисперсних евтектичних карбідних часток в евтектиці, які сприймають

навантаження, тим вища здатність сплаву до зниження коефіцієнта тертя та зношування. Комплекс легуючих елементів сплаву обрано по аналогії з зносостійким жаростійким сплавом на основі нікелю ВЖЛ – 2. При цьому додатково до складу сплаву оптимального складу було введено кобальт, який підвищує температуру повної розчинності γ' -фази, пластичність і в'язкість, не знижуючи температуру плавлення сплаву, і зменшено вміст молібдену, надлишок якого веде до зниження жаростійкості нікелю, а також вилучено залізо, яке погіршує жароміцність. Сплав оптимального складу на основі нікелю з карбідом ванадію [8] має високі характеристики зносостійкості в умовах газодинамічного навантаження і може застосовуватися для захисту від зношування контактуючих поверхонь лопаток ГТД. Та не менш важливою характеристикою таких сплавів, яка забезпечує зносостійкість при температурі до 1100 °С, є жаростійкість.

В даній роботі досліджено опір окисленню на повітрі при температурі 1100 °С евтектичного сплаву на основі нікелю з карбідом ванадію оптимального складу, який забезпечує йому найвищі властивості зносостійкості.

Сплав отримано дуговим плавленням в атмосфері аргону з вольфрамовим електродом. Під час отримання зливок кілька разів переплавляли з перевертанням для рівномірного розподілу компонентів. Зразки для дослідження жаростійкості виготовляли різанням зливка і шліфуванням його поверхні. Площу поверхні визначали з точністю 0,1 мм². Зразки вкладали в корундові тиглі, накривали кришками, зважували з точністю 1·10⁻⁴ г і закладали в піч опору разом з термпарою, з'єднаною з вимірюючою апаратурою. Визначення жаростійкості проводили при 1100 °С і оцінювали за збільшенням маси зразка. Випробування складались з п'яти циклів, з яких кожен включав нагрів до 1100 °С впродовж однієї години, ізотермічну витримку при 1100 °С протягом 10 годин і наступне охолодження з вимкненою піччю. Після кожного циклу зразки зважували разом з тиглем і кришкою. Вимір маси зразків проводили після 10, 20, 30, 40 і 50 годин витримки. Таким чином максимальний час ізотермічної витримки при 1100 °С склав п'ятдесят годин.

Приріст маси зразка після кожного десятигодинного циклу визначали за співвідношенням збільшення маси до вихідної площі зразка за формулою:

$$m_t = (m_t - m_0) / S_0 ,$$

де m_t – маса зразка після t годин витримки при 1100 °С (г), m_0 – вихідна маса зразка (г), S_0 – вихідна площа поверхні зразка (мм²).

Жаростійкість сплаву оцінювали як величину, обернену приросту маси. Кількісний і якісний склад елементів в поверхневому шарі зразка після п'яти циклів досліджували методом локального рентгеноспектрального аналізу (ЛРСА) на обладнанні JSM-7100F. Фазовий склад продуктів окислення (жаровини) досліджено методом рентгеноструктурного фазового аналізу (РФА) на дифрактометрі ДРОН-3 в Cu K_α випромінюванні.

Нові технологічні процеси і матеріали

Результати дослідження жаростійкості сплаву оптимального складу представлені в таблиці і свідчать про те, що збільшення часу перебування при температурі 1100 °С на повітрі супроводжується збільшенням маси зразка, визначеної через кожні десять годин ізотермічної витримки. При цьому швидкість окислення в перші десять годин максимальна – 1,79 г/мм²·годину, але впродовж другого та третього циклів вона зменшується до 1,375 і 1,353 г/мм²·годину. Під час останніх двох циклів, коли час загальної витримки зразка при температурі 1100 °С досягає сорока та п'ятидесяти годин, швидкість окислення зменшується і стабілізується – 1,26 і 1,192 г/мм²·годину відповідно.

Жаростійкість ливарних сплавів при температурі 1100 °С

Сплав	Збільшення маси $\Delta m \times 10^5$, г/мм ²				
	10 год.	20 год.	30 год.	40 год.	50 год.
Сплав Ni – VC	17,30	27,50	40,60	50,40	59,60
ХТН – 37	4,10	81,07	–	–	–
ХТН – 62	4,11	15,34	22,07	28,40	32,50

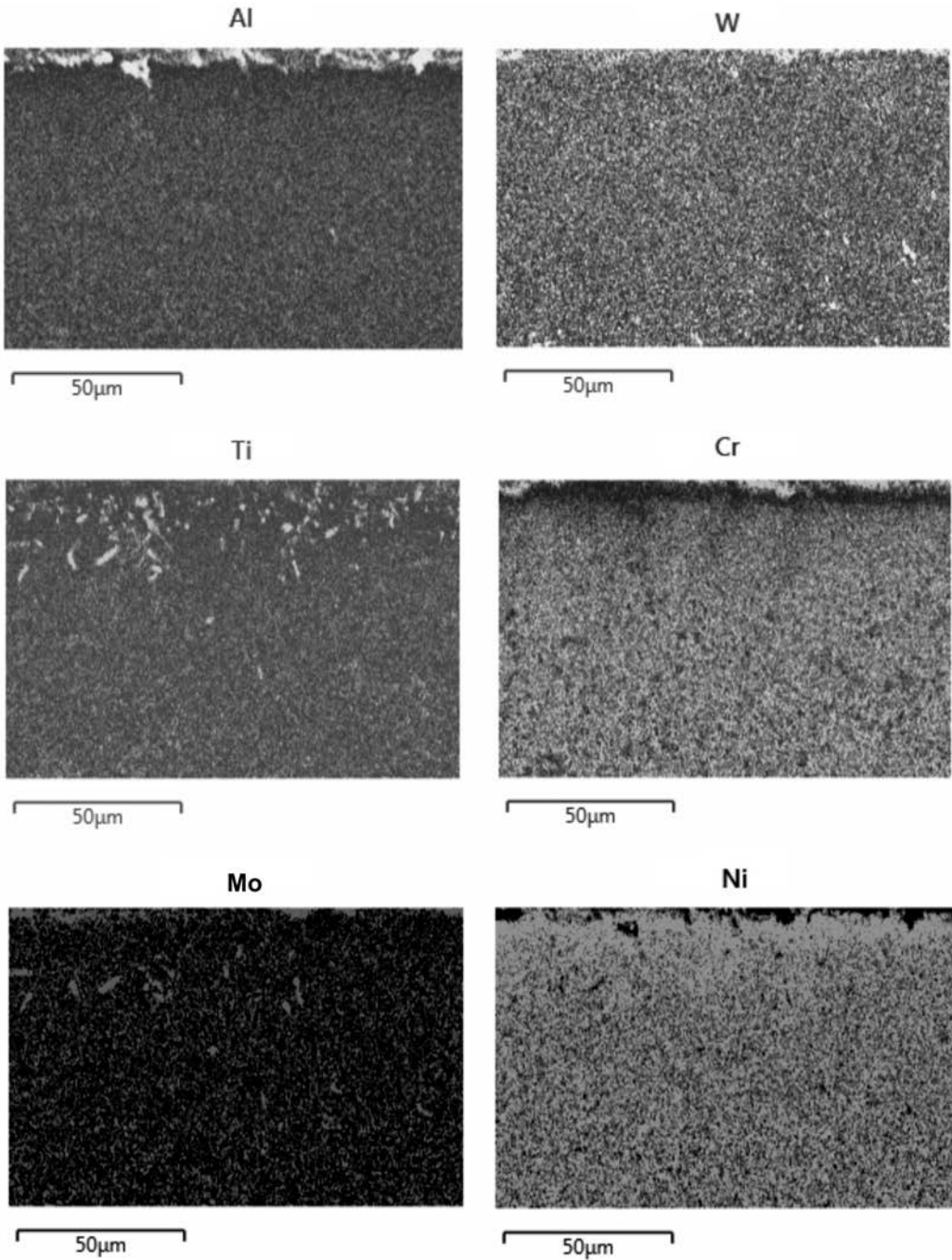
В таблиці також для порівняння наведено дані щодо збільшення маси зразків сплавів ХТН – 37 і ХТН – 62 при випробуваннях, проведених в ідентичних умовах, звідки видно, що зносостійкий сплав ХТН – 37 на кобальтовій основі, зміцнений карбідами ніобію і титану, дуже швидко окислився вже після 20 годин випробувань і далі не досліджувався. Одержані результати свідчать про те, що порівняно з серійним сплавом на основі кобальту ХТН – 62, стійкість сплаву на основі нікелю з карбідом ванадію проти окислення на повітрі при температурі 1100 °С менша, але значно перевищує цю характеристику сплаву на основі кобальту ХТН – 37.

За даними РФА фазовий склад дослідженого сплаву представлено твердим розчином на основі нікелю з періодом решітки $a_0 = 0,3591$ нм і карбідом ванадію з періодом решітки $a_0 = 0,4205$ нм. Карбідоутворюючі елементи в карбіді ванадію представлені в середньому (% по масі): 12,5 Cr, 15 W, 16,4 (Mo+V), 2 Ti; твердий розчин на основі нікелю містить в середньому (% по масі): 9,8 Co, 3,5 Cr, 7,0 Al, 4,0 W, 1,5 (V+Mo). Фазовий склад сплаву залишається стабільним до температури 1100 °С. Сплав оптимального складу містить (% по масі): 13,8 Co, 2,0 Ti, 4,5 Mo, 5,2 W, 9,5 Cr, 3,8 Al, 4,8 V, 0,9 C, 0,02 B і має температуру плавлення 1330 ± 10 °С.

Метали, які входять до складу нікелевої основи сплаву, здатні утворювати оксиди. Відомо, що жаростійкість сплаву в окислювальній атмосфері повітря визначається властивостями оксидів, які утворюються на його поверхні і здатні заважати дифузії газу в глибину сплаву і запобігати розвиненню газової корозії [9]. Швидкість окислення нікелю і кобальту висока, тому на перших етапах окислення оксиди NiO і CoO утворюються і ростуть швидше, ніж захисні оксиди хрому Cr₂O₃ і алюмінію Al₂O₃, але останні здатні розростатися і утворювати захисний шар на стадії сталого окислення сплаву. За енергією швидкості росту оксиди, які можуть

Нові технологічні процеси і матеріали

утворитися в дослідженому сплаві утворюють ряд: NiO, CoO, Cr₂O₃, Al₂O₃, TiO, WO₂. Оксиди NiO і CoO входять до складу шпінелей типу NiO + Cr₂O₃ із захисними властивостями.



Розподіл хімічних елементів в поверхневій зоні торцевого шліфа сплаву на основі нікелю з карбідом ванадію, який пройшов випробування на жаростійкість при 1100 °C протягом 50 годин.

Встановлено, що жаростійкість сплаву на основі нікелю в перші тридцять годин поступово знижується в півтора рази в кожні наступні 10 годин ізотермічної витримки. Надалі інтенсивність окислення уповільнюється. Це пояснюється тим, що в перші години ще не сформований захисний шар на поверхні зразка, що викликає інтенсивне окислення з утворенням оксиду NiO, який не має захисних властивостей і не здатний протидіяти окисленню. Це продовжується доти, доки на поверхні зразка не скупчиться досить хрому і алюмінію, щоб утворити захисні оксиди і шпінелі, в даному експерименті це займає близько тридцяти годин. Захисні шпінелі за даними дослідження методом РФА продуктів окислення після завершення експерименту відповідають формулам NiCr_2O_4 , NiMoO_4 , NiWO_4 . Основною захисною фазою, яка утворюється на поверхні зразка дослідженого сплаву при окисленні на повітрі при 1100 °C є шпінель NiCr_2O_4 з періодом кристалічної решітки 0,8039 нм, що наближається до періоду кристалічної решітки для шпінелі $\text{NiO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 = 0,8031$ нм, якій притаманні захисні властивості.

Розподіл хімічних елементів в поверховій зоні торцевого шліфа сплаву нікелю з карбідом ванадію досліджено методом локального рентгеноспектрального аналізу і представлено на рисунку, з якого видно, що в поверхневому шарі, який формується останнім і захищає сплав від окислення, скупчуються алюміній, хром, титан, вольфрам і молібден. Водночас бар'єрний шар збіднюється нікелем.

Таким чином опір окисленню ливарного сплаву оптимального складу на основі нікелю з карбідом ванадію при температурі 1100 °C дає підстави рекомендувати його як наплавочний матеріал для захисту від зношування торців верхніх бандажних полиць робочих лопаток ГТД.

Література

1. Пейчев Г.И., Замковой В.Е., Ахрамеєв Н.В. Новые материалы и прогрессивные технологии в авиадвигателестроении // Технологические системы. – 2000. – № 2. – С. 5 – 15.
2. Дмитриева Г.П., Черепова Т.С., Косорукова Т.А. Структура и свойства износостойкого сплава на основе кобальта с карбидом ниобия // Металлофизика и новейшие технологии. – 2015. – 37, № 7. – С. 873 – 982.
3. Черепова Т.С., Дмитриева Г.П., Носенко А.В. Зносостійкий сплав для захисту контактних поверхонь робочих лопаток авіаційних двигунів від окислення при високих температурах // Наука та інновації. – 2014. – 1, № 4. – С. 22 – 31.
4. Дмитриева Г.П., Черепова Т.С. Износостойкость кобальт-карбидного эвтектического сплава в условиях газодинамического нагружения // Металлофизика и новейшие технологии. – 2013. – 35, № 10. – С. 1383 – 1390.
5. Патент України на винахід №102213, МПК С22С 19/05. Ливарний сплав на основі нікелю / Дмитриева Г.П., Черепова Т.С. Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України. Зарєєстровано 10.06.2013.
6. Шурин А.К., Дмитриева Г.П. Современное состояние и перспективы развития исследований квазибинарных и квазитройных сплавов железа, кобальта и никеля с

- карбидами (обзор) // Сб. Диаграммы состояния карбид- и нитридсодержащих систем. – Киев: ИПМ АН УССР, 1981. – С. 28 – 32.
7. Шурин А.К., Дмитриева Г.П., Разумова Н.А. Диаграмма состояний системы Ni – VC – NbC // Порошк. металлургия. – 1987. – № 8. – С. 67 – 89.
8. Дмитриева Г.П., Черепова Т.С. Властивості ливарного сплаву на основі евтектики нікелю з карбідом ванадію // Металознавство та обробка металів. – 2014. – № 3. – С. 34 – 38.
9. Коррозия. Справочник под ред. Л.Л. Шрайера. – М.: Металлургия, 1981. – 632 с.

Одержано 09.12.15

Г. П. Дмитриева, Т. С. Черепова, М. С. Низамеев

**Жаростойкость литейного сплава на основе никеля
с карбидом ванадия**

Резюме

Представлены результаты исследования способности литейного износостойкого сплава на основе никеля, упрочненного карбидом ванадия эвтектического происхождения, сопротивляться окислению при температуре 1100 °С. Показано, что исследованный сплав уступает по жаростойкости серийному износостойкому и жаростойкому сплаву на основе кобальта с карбидом ниобия, но значительно превосходит сплав на основе кобальта со сложным карбидом на основе ниобия и титана и может быть рекомендован для использования в качестве износостойкого и жаростойкого материала для защиты от износа контактирующих поверхностей рабочих лопаток газотурбинных двигателей.

G. P. Dmitrieva, T. S. Cherepova, M. S. Nizameev

Heat resistance of cast nickel-based alloy with vanadium carbide

Summary

The results of the research on ability of the casting wear-resistant nickel-based alloy, hardened with vanadium carbide of eutectic origin, to resist on oxidation in ambient air at a temperature of 1100 °C. It is shown that the investigated alloys is inferior in properties to serial wear-resistant and heat-resistant cobalt-based alloy with a niobium carbide, but far superior to cobalt-based alloy with complicated niobium – titanium carbide and can be recommended for application as a wear-resistant and heat-resistant material to protect against wear of the contacting surfaces of rotor blades of GTE.