

Г. Ф. Мьяльница, И. И. Максута, Ю. Г. Квасницкая, Е. В. Михнян

Выбор легирующего комплекса нового коррозионностойкого сплава
для сопловых лопаток ГТД

Резюме

Методом математического планирования с использованием многофакторной схемы экспериментов проведен выбор дополнительного легирующего комплекса жаропрочного сплава типа ХН57КВТЮМБЛ–ВИ с целью повышения стойкости материала к высокотемпературной коррозии при сохранении длительной прочности и пластичности на уровне промышленного сплава на никелевой основе ЧС104–ВИ для сопловых лопаток газотурбинных двигателей.

G. F. Myalnitsa, I. I. Maksuita, Yu. G. Kvasnitskaya, E. V. Mihnyan

Selection of new-alloying corrosion-resistant alloy for the nozzle blades

Summary

The method of mathematical planning schemes using multivariate experiments were applied to select addition complex of alloying elements for heat-resistant alloy type ХН57КВТЮМБЛ–ВИ to improve the resistance of the material to high temperature corrosion, while maintaining long-term strength and plasticity at the level of industrial nickel-based alloy ЧС104–ВИ intended for the manufacture of nozzle blades GTE.

УДК 621.669.018.45:553.92.

*Структура та термемісійні властивості
сплавів системи $LaB_6 - MoB_2$*

Г. П. Кисла, кандидат технічних наук

П. І. Лобода, професор, чл.-кор. НАН України

Л. В. Павленко

Національний технічний університет «КПІ», Київ

Побудовано діаграму стану сплавів системи $LaB_6 - MoB_2$. Досліджено структуру і властивості сплавів системи $LaB_6 - MoB_2$, отриманих в процесі електронно-променевої плавки і спрямованої кристалізації в індукційній установці безтигельної зонної плавки. Визначена щільність струму емісії електронів гексабориду лантану і евтектичного сплаву системи $LaB_6 - MoB_2$ в апараті електронно-променевого зварювання і показано, що при високих температурах щільність струму емісії евтектичного сплаву є вищою, ніж у чистого гексабориду лантану.

Чистий гексаборид лантану використовується переважно як матеріал термокатодів електронно-променевих установок для плавки, напилення і зварювання металів і сплавів, оскільки має відносно високу густину емісії електронів при відносно низьких температурах (1400 – 1700 °С). Але при

температурах вище 1500 °С він інтенсивно випаровується, а при швидкому нагріванні і охолодженні руйнується, тому виникає необхідність у розробці сплавів на його основі, які б забезпечували підвищену термостійкість і не зменшували густину емісії електронів при високих температурах.

Виходячи з цього, пропонується використати для армування термокатодів із гексабориду лантану диборид молібдену, який при високих температурах сам інтенсивно випаровується, збільшуючи поверхню зерен гексабориду лантану і тим забезпечує високу термоемісію. Для підвищеної ефективності використані сплави евтектичного складу $\text{LaB}_6 - \text{MoB}_2$.

Для дослідження в даній роботі використали порошки гексабориду лантану і аморфного бору Донецького заводу хімічних реактивів і молібдену виробництва «Тулачермет». Борид молібдену синтезували із порошоків молібдену і аморфного бору стехіометричного складу, оскільки він є фазою з широкою областю гомогенності. Пресовки із суміші молібдену і бору нагрівали у вакуумній печі зі швидкістю 200 °С/хв в діапазоні температур температур 600 – 1200 °С для уникнення вибуху в результаті екзотермічної реакції. Потім нагрівали до температури 1700 °С і витримували протягом однієї години. В результаті синтезу отримували фазу MoB_2 стехіометричного складу з вмістом бору 18 % по масі і параметрами комірки $a - 0,3026 \text{ нм}$, $c - 0,3060 \text{ нм}$, $c/a - 1,014$.

Для побудови діаграми стану зразки з порошоків гексабориду лантану і дибориду молібдену плавили в електронно-променевої установці. Зразки евтектичного складу отримували з різною швидкістю кристалізації (4 мм/хв та 7 мм/хв) в індукційній установці безтигельної зонної плавки «Кристал – 206», які досліджували за допомогою металографічного та рентгеноструктурного аналізу, визначали мікротвердість на приладі ПМТ-3 і термоемісійні властивості.

Характер зміни температури плавлення та мікроструктура сплавів системи $\text{LaB}_6 - \text{MoB}_2$ різного складу вказує на евтектичний характер кристалізації (рис. 1), тобто повністю відповідає закономірностям кристалізації бінарних евтектичних систем [1].

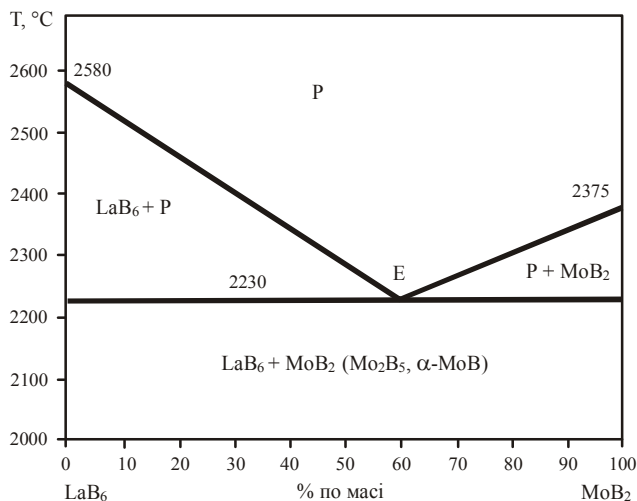


Рис. 1. Діаграма стану системи $\text{LaB}_6 - \text{MoB}_2$.

Температура плавлення евтектики становить 2230 °С, а вміст дибориду в ній дорівнює 60 % по масі.

У доевтектичних сплавах фаза дибориду молібдену кристалізується по границях зерен гексабориду лантану, а у заевтектичних сплавах вона є матрицею і фаза гексабориду лантану виділяється в ній у вигляді кристалів кубічної форми (рис. 2).

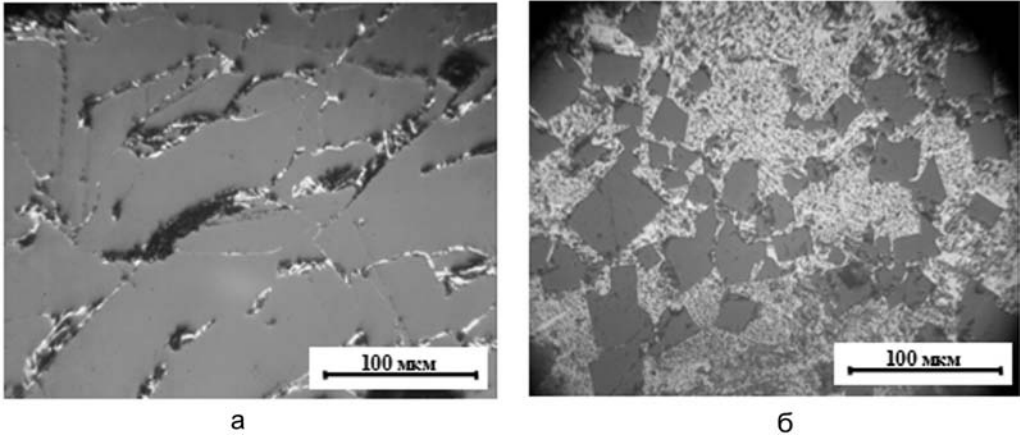


Рис. 2. Структура доевтектичних (а) і заевтектичних (б) сплавів $LaB_6 - MoB_2$.

Щоб уявити процес кристалізації евтектичної колонії, розглянемо її структуру на рис. 3, із якого видно, що провідну роль у її формуванні відіграє фаза гексабориду лантану, яка ініціює евтектичну кристалізацію. Квадрат пластин LaB_6 , від їх вершин ідуть темні діагоналі – перетин граней евтектичних пірамід, тобто піраміди відділені одна від одної пластинами LaB_6 . Таким чином на перетині бачимо чотири трапеції з основою на сторонах квадрату. Трапеції мають пластинчасту структуру з пластин гексабориду лантану і дибориду молібдену. Розтин цієї колонії відбувся за площиною кубу (001). На рис. 3 також спостерігається колонія трипроменевої зірки. Ця колонія розрізана площиною октаедру (111) і має структуру пластин гексабориду лантану і дибориду молібдену, що ідуть під кутом 45° до граней пірамід.

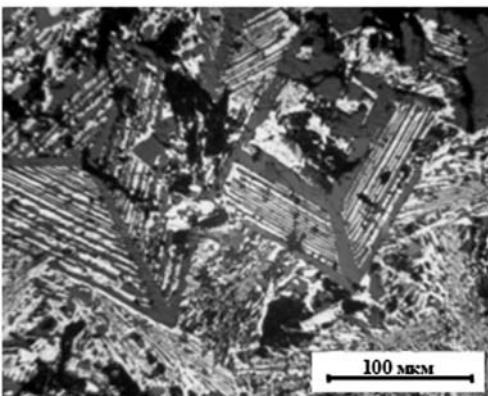


Рис. 3. Перетин колоній евтектики $LaB_6 - MoB_2$.

Евтектичні сплави мають дефекти, які суттєво впливають на їх властивості. Дефекти обумовлені порушенням площини фронту кристалізації, флуктуаціями дифузійного і конвективного полів, коливаннями теплового потоку, зміною швидкості руху розплаву перед границею [2]. Властивості фази дибориду молібдену зазнають змін (таблиця).

Температура плавлення і мікротвердість сплавів системи $\text{LaB}_6 - \text{MoB}_2$

Вміст MoB_2 у сплаві, % (по масі)	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$H_{\mu}, \text{ГПа},$ LaB_6	$H_{\mu}, \text{ГПа},$ MoB_2
0	2580	19,8	
20	2460	19,8	
40	2350	19,8	25,6
60	2230	32 (евтектика)	
70	2250	19,7	26,2
80	2300	19,8	27
100	2375		28

З таблиці видно, що мікротвердість евтектики є найвищою, мікротвердість гексабориду лантану є постійною, а мікротвердість дибориду змінюється із зміною температури плавлення сплаву. Це пояснюється тим, що у фазі MoB_2 в процесі охолодження виділяються нанокристали Mo_2B_5 в інтервалі температур 1517 – 2140 $^\circ\text{C}$, а при температурах нижче 1517 $^\circ\text{C}$ також і $\alpha\text{-MoB}$ відповідно до діаграми стану системи $\text{Mo} - \text{B}$ [3].

Мікротвердість дибориду молібдену є тим вищою, чим вища температура плавлення сплаву, оскільки відповідно до діаграми стану $\text{Mo} - \text{B}$ кількість утвореного Mo_2B_5 у сплавах тим вища, чим вища температура плавлення сплаву. Отже і маємо вищу твердість фази, яка фактично є нерівноважною.

Фази гексабориду лантану і дибориду молібдену мають різні коефіцієнти лінійного розширення, тому в евтектиці вони знаходяться у напруженому стані, що зумовлює найвищу мікротвердість евтектики.

В якості термостійких катодів використовуються переважно катоди, отримані методом спрямованої кристалізації в установці безтигельної зонної плавки [4]. Як показано вище, морфологія евтектичної колонії $\text{LaB}_6 - \text{MoB}_2$ представляє бікристаліти кубічної форми із пластин обох фаз, що ростуть на зародковому кристалі гексабориду лантану. В процесі спрямованої кристалізації такий сплав повинен формуватися у вигляді пластин, товщина яких залежить від швидкості переміщення фронту кристалізації.

Фактично маємо справу з евтектикою аномальної [5] мікроструктури, оскільки фази мають різну швидкість росту і плоский фронт кристалізації не утворюється. У цій системі фаза LaB_6 вільно просувається у розплав і разом з фазою MoB_2 сплав кристалізується у вигляді бікристалітів з LaB_6 і MoB_2 (рис. 4).

Як видно з рис. 4, структура поздовжнього і поперечного перерізу евтектичних сплавів $\text{LaB}_6 - \text{MoB}_2$ при швидкості кристалізації 4 мм/хв залишається структурою пластинчастої колонії, як і після кристалізації в процесі електронно-променевої плавки. Колонії двофазних кристалітів ростуть не виклинюючись [6].

При більш високій швидкості кристалізації (≥ 7 мм/хв) структура подрібнюється та наближається до пластинчастої (рис. 5).

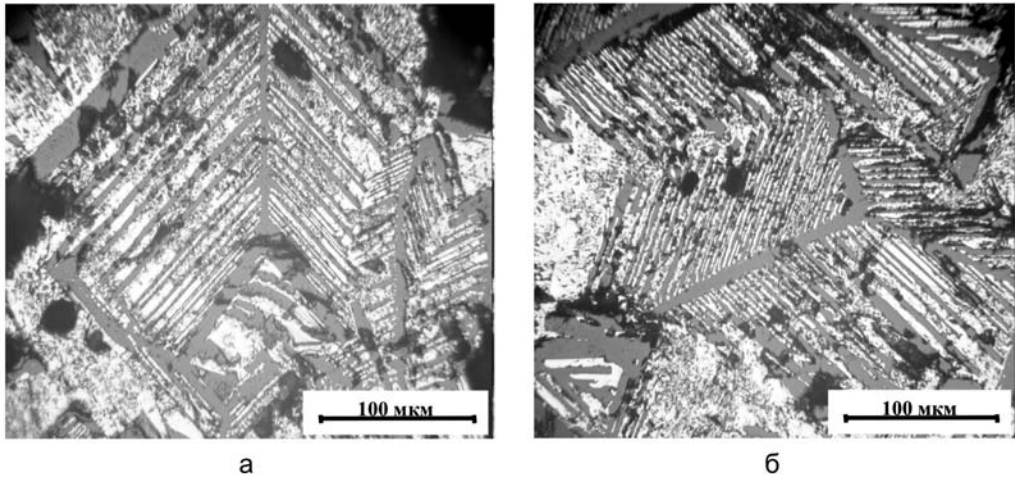


Рис. 4. Структура поздовжнього (а) і поперечного (б) перетину зразків евтектичного сплаву $\text{LaB}_6\text{-MoB}_2$.

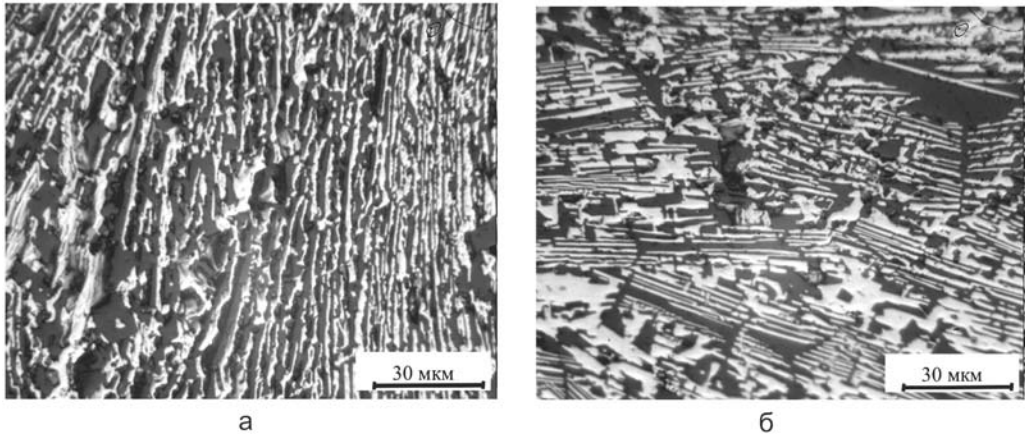


Рис. 5. Структура поздовжнього (а) і поперечного (б) перетину евтектичного сплаву $\text{LaB}_6\text{-MoB}_2$.

Як бачимо, швидкість кристалізації впливає на дисперсність структури. Велика швидкість кристалізації також приводить до порушення структури, кристалізується суміш неупорядкованих фазових складових.

Термоемісійні властивості евтектичних сплавів $\text{LaB}_6\text{-MoB}_2$ обумовлені роботою виходу електронів обох компонентів (LaB_6 і MoB_2). Вони можуть бути використані лише як катоди термоемісії, оскільки є сплавами аномальної структури. Вони мають достатньо високу стійкість у низькому вакуумі, що дозволяє використовувати їх в апаратах електронно-променевого зварювання металів і сплавів [7].

Катоди діаметром 0,25 – 0,31 см і плоскою полірованою поверхнею досліджували в апараті електронно-променевого зварювання. Отримана залежність щільності струму від температури наведена на рис. 6.

Як видно з рис. 6, катод з евтектичного сплаву $\text{LaB}_6\text{-MoB}_2$ при низьких температурах має нижчу щільність струму емісії порівняно з катодом із

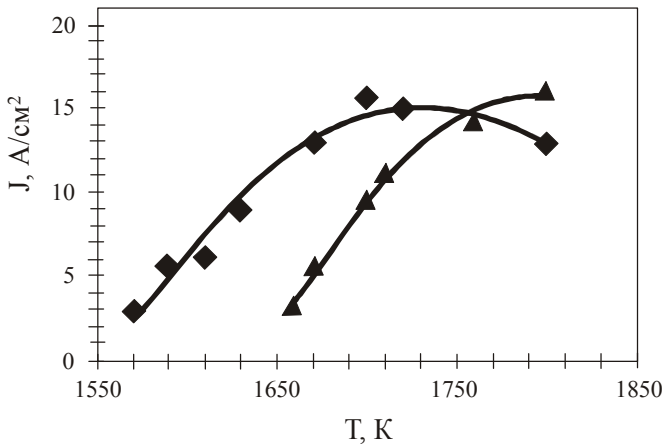


Рис. 6. Залежність щільності струму емісії від температури. ◆ – LaB₆, ▲ – LaB₆ – MoB₂.

гексабориду лантану, але при високих температурах він, навпаки, має вищу щільність струму емісії, що зумовлено розвинутою поверхнею катоду (рис. 7).

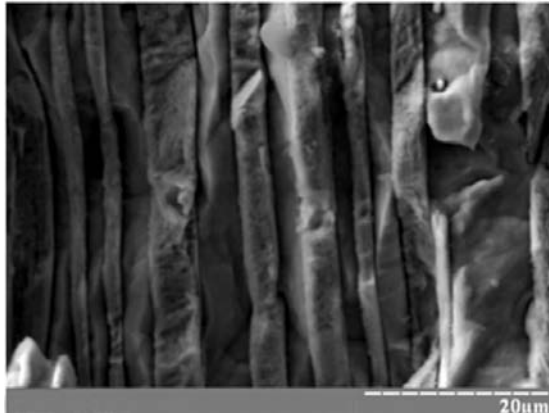


Рис. 7. Структура поверхні катодів LaB₆ – MoB₂ після випробування.

Електронно-променева установка для зварювання, на якій проводили дослідження емісійних властивостей евтектичного сплаву LaB₆ – MoB₂, має низький вакуум, тому на поверхні катоду утворюються оксиди. Оксид молібдену, як відомо, є летючим і випаровується, починаючи від 1000 °С. В результаті на поверхні катоду утворюються виступи гексаборидної фази, її поверхня збільшується, а, відповідно, і щільність струму. Тому (рис. 7) при високих робочих температурах на поверхні катоду маємо структуру виступаючих пластин гексабориду лантану.

Таким чином встановлено, що діаграма стану системи LaB₆ – MoB₂ є евтектичною, структура евтектики формується у вигляді колоній. При збільшенні швидкості спрямованої кристалізації від 4 мм/хв до 7 мм/хв в установці індукційної зонної плавки структура евтектичного сплаву даної системи наближається до пластинчастої. В процесі роботи термокатодів з такою

структурою MoB_2 окислюється і випаровується. Внаслідок цього збільшується площа поверхні гексабориду лантану і щільність струму емісії при робочих температурах понад 1750°C перевищує таку для катоду із гексабориду лантану.

Література

1. Таран Ю.Н., Мазур В.И. Структура эвтектических сплавов. – М.: Металлургия, 1978. – 311 с.
2. Курц В., Зам П.Р. Направленная кристаллизация эвтектических материалов. – М.: Металлургия, 1980. – 272 с.
3. Кузьма Ю.Б., Чабан Н.Ф. Двойные и тройные системы, содержащие бор. – М.: Металлургия, 1990. – 317 с.
4. Лобода П.І. Механізм формування структури спрямовано закристалізованих композитів. // Металознавство та обробка металів. – 2006. – № 1. – С. 23 – 26.
5. Салли И.В. Кристаллизация сплавов. – Киев: Наук.думка, 1974. – 238 с.
6. Чалмерс Б. Теория затвердевания. – М.: Металлургия, 1968. – 421 с.
7. Лобода П.І. Надтверді спрямовано армовані композиційні матеріали на основі тугоплавких сполук. // Металознавство та обробка металів. – 1998. – № 1 – 2. – С. 99 – 105.

Одержано 16.04.13

Г. П. Кислая, П. И. Лобода, Л. В. Павленко

Структура и термоэмиссионные свойства сплавов системы $\text{LaB}_6 - \text{MoB}_2$

Резюме

Построена діаграма стану сплавів системи $\text{LaB}_6 - \text{MoB}_2$. Исследована структура і свойства сплавов системи $\text{LaB}_6 - \text{MoB}_2$, полученных в процессе электронно-лучевой плавки и направленной кристаллизации в индукционной установке бестигельной зонной плавки. Установлена плотность тока эмиссии электронов гексаборида лантана и эвтектического сплава системы $\text{LaB}_6 - \text{MoB}_2$ в аппарате электронно-лучевой сварки и показано, что при высоких температурах плотность тока эмиссии эвтектического сплава является более высокой, чем у чистого гексаборида лантана.

G. P. Kysla, P. I. Loboda, L. V. Pavlenko

Structure and thermoemission properties of $\text{LaB}_6 - \text{MoB}_2$ alloys

Summary

The diagram of alloys of $\text{LaB}_6 - \text{MoB}_2$ systems was created. The structure and properties of alloys of $\text{LaB}_6 - \text{MoB}_2$ systems obtained by electron-beam melting and directional crystallization in induction equipment of floating-zone melting were investigated. The density of electron emission current of LaB_6 and eutectic alloy of $\text{LaB}_6 - \text{MoB}_2$ system in mashine of electron-beam welding is determined and it was shown that at high temperature the emission current density of eutectic alloy is higher then of pure LaB_6 .