

УДК 546.261 : 548.075

ЗАКОНОМЕРНОСТИ КОНТАКТНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДВОЙНЫХ КАРБИДОВ ($Ti_{1-n}Me_n$)C с НИКЕЛЕМ

© 2014 г. **В. А. Жилиев, Е. И. Патраков**

Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург

Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 06.05.2013 г., подписана в печать 01.10.2013 г.

В. А. Жилиев – докт. техн. наук, вед. науч. сотр. Института химии твердого тела УрО РАН (620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91). Тел.: (343) 362-35-24. E-mail: zhilyaev@ihim.uran.ru.

Е. И. Патраков – канд. хим. наук, ст. науч. сотр. Института физики металлов УрО РАН (620990, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18). E-mail: eug.patrakov@ya.ru.

Обобщены закономерности металлургических реакций карбида титана, легированного переходными металлами IV–VI групп, с расплавом никеля. Установлено, что взаимодействие двойных карбидов с никелем характеризуется преимущественным растворением в нем углерода и легирующего металла. Соответственно изменяется состав карбидной фазы. Показано, что эффективность влияния легирующих элементов на скорость растворения карбида титана в никеле зависит от соотношения атомных размеров титана и легирующего металла. Если $R_{Me} > R_{Ti}$ ($Me = Zr, Hf$), то интенсивность взаимодействия карбида титана с никелем возрастает, при $R_{Me} \leq R_{Ti}$ ($Me = V, Nb, Mo, W$) – снижается. В первом случае определяющим фактором является увеличение энергии упругой деформации решетки, а во втором – уменьшение межфазной энергии границы раздела карбид–расплав.

Ключевые слова: двойные карбиды, никель, контактное взаимодействие, реакции, микроструктура.

The regularities of metallurgical reactions of IV–VI group transition metal alloyed titanium carbide with nickel melt are generalized. Interaction of double carbides with nickel is established to be characterized by primary dissolution of carbon and alloying metal in it. Accordingly the carbide phase composition varies. The efficiency of effect of alloying elements on titanium carbide dissolution rate in nickel depends on the atomic dimensional relationship of titanium and alloying metal. If $R_{Me} > R_{Ti}$ ($Me = Zr, Hf$), the intensity of titanium carbide interaction with nickel increases; if $R_{Me} \leq R_{Ti}$ ($Me = V, Nb, Mo, W$), then it decreases. In the first case the defining factor is the increase in elastic strain energy of the lattice; in the second case – the decrease of interphase energy of the carbide–melt interface.

Key words: double carbides, nickel, contact interacting, reactions, microstructure.

ВВЕДЕНИЕ

Среди кубических (типа NaCl) тугоплавких фаз внедрения (ТФВ) – карбидов и нитридов переходных металлов IV, V групп – особое место занимает карбид титана [1]. Он является, в частности, родоначальником семейства современных TiC- и TiCN-керметов со связующей фазой на основе никеля [2–4].

Принципиально важно то обстоятельство, что оптимальное сочетание эксплуатационных свойств TiC- и TiCN-керметов, в отличие от классических твердых сплавов типа WC–Co, достигается лишь в некотором промежуточном химическом, фазовом и структурном состоянии, далеко от равновесного [5, 6]. Поэтому знание закономерностей процессов растворения, фазо- и структурообразования, реализующихся при взаимодействии карбида титана и его производных с расплавами на основе никеля, является необходимым условием их успешной разработки [7–9].

В настоящей работе обобщены результаты изучения механизма взаимодействия карбида титана, легированного переходными металлами IV–VI групп, с расплавом никеля. Аналогичные данные для базовой системы TiC–Ni приведены для сравнения.

Методические особенности экспериментов сводились к следующему.

Горячепрессованные образцы карбидов $Ti_{1-n}Me_nC_x$ ($\varnothing 10$ мм, $h = 5$ мм, пористость 1–3 %) помещали в алундовый тигель на таблетку никеля той же формы и размеров. Изотермические отжижки проводили в вакууме 10^{-1} Па при температуре 1450 °С в течение 1 ч. После окончания эксперимента образцы разрезали перпендикулярно контактной границе, шлифовали и полировали алмазными пастами. Химический состав фаз и структурные особенности зоны контактного взаимодействия изучали методами растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа на приборе JСХА-733.

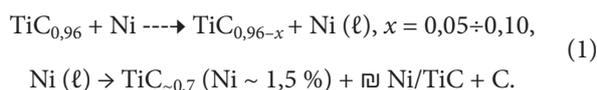
Результаты исследования представлены ниже в виде схем протекания соответствующих химиче-

ских процессов. Для наглядности и полноты описания использованы следующие условные обозначения:

- > – растворение карбидной фазы в расплаве;
- – кристаллизация расплава на основе никеля;
- ↔ – фазовое расслоение карбидной фазы;
- || – совместная кристаллизация карбидных фаз из расплава;
- Ni (ℓ) – расплав на основе никеля;
- ⊞ – карбидная эвтектика.

СИСТЕМА TiC–Ni

Согласно результатам наших предыдущих исследований [10, 11], механизм растворения близкого к стехиометрии карбида титана в никеле (1450 °С, 1 ч) может быть описан следующей реакционной схемой:



Из этой схемы видно, что процесс растворения карбида титана в никеле является инконгруэнтным, т. е. сопровождается изменением состава растворяющейся фазы (в расплав преимущественно переходит углерод). Первично кристаллизующаяся при охлаждении системы карбидная фаза близка по составу к нижней границе области гомогенности (C ~ 15 %, $a = 4,316 \text{ \AA}$) и содержит до 1,5 % Ni. В металлической зоне образца присутствуют выделения свободного углерода.

Неквазибинарность системы $\text{TiC}_x (x \rightarrow 1) - \text{Ni}$ и инконгруэнтный характер растворения карбида титана в никеле хорошо согласуются с твердо-растворной природой ТФВ [12].

СИСТЕМЫ $\text{Ti}_{1-n}\text{Me}_n\text{IVC}-\text{Ni}$

Легирование карбида титана цирконием (система $\text{Ti}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{C}-\text{Ni}$) увеличивает скорость его растворения в никеле (повышается суммарная атомная концентрация основного и легирующего металлов в никеле по сравнению с исходной системой TiC–Ni). При этом в расплав преимущественно переходят углерод и цирконий. При

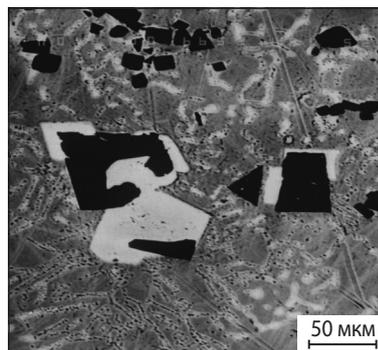
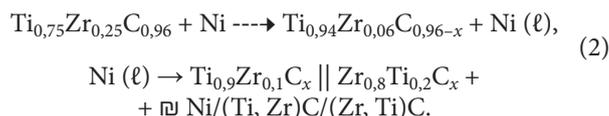


Рис. 1. Микроструктура области контакта $\text{Ti}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{C}$ с никелем (1450 °С, 1 ч)

достижении состава $\text{Ti}_{0,94}\text{Zr}_{0,06}\text{C}_{0,96-x}$ процесс растворения двойного карбида становится конгруэнтным (реализуется режим стационарного растворения):



При охлаждении системы из никелевого расплава сначала кристаллизуются первичные выделения фазы на основе TiC, а затем на ней, как на подложке, осаждается фаза на основе ZrC (рис. 1). Последней затвердевает тройная карбидная эвтектика (рис. 2).

Раздельная кристаллизация двух изоструктурных, резко отличающихся по составу двойных карбидов свидетельствует о метастабильности исходного твердого раствора.

Легирование карбида циркония титаном ($\text{Zr}_{0,76}\text{Ti}_{0,24}\text{C}_{0,95}$) также увеличивает скорость рас-

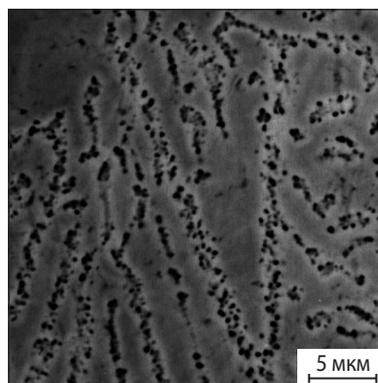
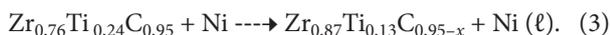


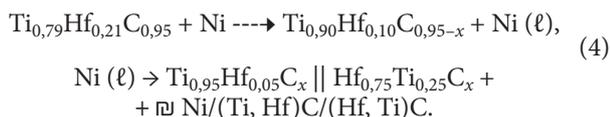
Рис. 2. Тройная эвтектика в металлической зоне образца $\text{Ti}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{C}/\text{Ni}$

творения двойного карбида в никеле. Однако в этом случае в расплав преимущественно переходит титан:



Преимущественный переход в расплав легирующего металла IV группы, независимо от его растворимости в никеле, свидетельствует о том, что решающий вклад в дестабилизацию решетки двойного карбида вносит энергия упругой деформации решетки (большое различие в размерах атомов основного и легирующего металлов).

Основные закономерности процессов растворения, фазо- и структурообразования в системе $\text{Ti}_{1-n}\text{Hf}_n\text{C}-\text{Ni}$ практически не отличаются от установленных для системы $\text{Ti}_{1-n}\text{Zr}_n\text{C}-\text{Ni}$. И здесь решающим фактором, ответственным за дестабилизацию решетки двойного карбида в контакте с никелем, является высокая энергия упругой деформации. Характерный пример, иллюстрирующий сказанное, приведен ниже:



Важно подчеркнуть, что наблюдаемая очередность выделения карбидных фаз при охлаждении расплава (сначала – на основе TiC , а затем – на основе ZrC или HfC) хорошо согласуется с тем фактом, что температура кристаллизации эвтектики в системе $\text{TiC}-\text{Ni}$ (1280 °C) значительно выше, чем в системах $\text{ZrC}-\text{Ni}$ (1160 °C) и $\text{HfC}-\text{Ni}$ (1180 °C) [11].

СИСТЕМЫ $\text{Ti}_{1-n}\text{Me}_n^{\text{V}}\text{C}-\text{Ni}$

Легирующие металлы V группы, в отличие от металлов IV группы, не повышают, а снижают скорость растворения карбида титана в никеле. При этом процесс растворения сопровождается фазовым расслоением исходного двойного карбида – легирующий металл V группы диффундирует из сердцевины карбидных зерен на их периферию, обогащая приграничные области (реакции (5) и (6), рис. 3):

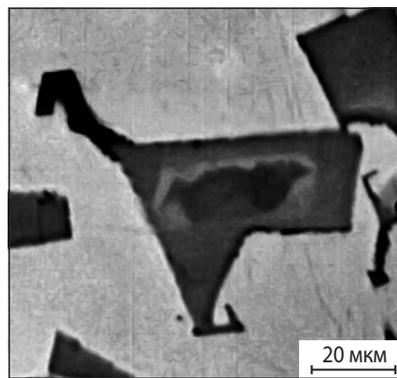
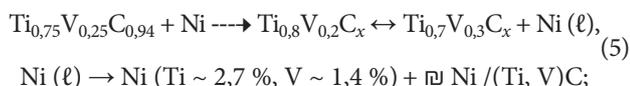
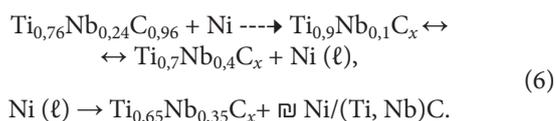


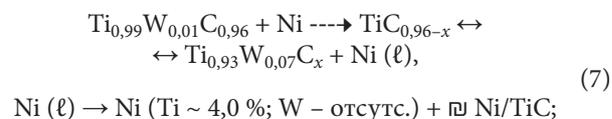
Рис. 3. Микроструктура частицы карбидной фазы в образце $\text{Ti}_{0,76}\text{Nb}_{0,24}\text{C}_{0,96}/\text{Ni}$ (1450 °C, 1 ч)



Несмотря на обогащение легирующими элементами V группы периферии карбидных зерен, относительная скорость их перехода в жидкую фазу остается заметно выше, чем титана. Важно, однако, подчеркнуть, что, в отличие от композиций $\text{Ti}_{1-n}\text{Me}_n^{\text{IV}}\text{C}-\text{Ni}$, преимущественный переход в расплав ванадия или ниобия сохраняется независимо от того, является ли металл V группы основным компонентом карбидной фазы или легирующим. Это означает, что фактором, ответственным за эффект фазового расслоения карбидов $\text{Ti}_{1-n}\text{Me}_n^{\text{V}}\text{C}$ в контакте с никелем и уменьшения скорости их растворения, является межфазная активность металлов V группы, снижающая поверхностное натяжение на границе с расплавом.

СИСТЕМЫ $\text{Ti}_{1-n}\text{Me}_n^{\text{VI}}\text{C}-\text{Ni}$

Эффект фазового расслоения карбида титана в контакте с никелем в максимальной степени проявляется при легировании его малыми добавками молибдена или вольфрама. Легирующие металлы в этом случае практически не покидают пределов карбидных зерен, концентрируясь на их периферии (реакции (7)–(9), рис. 4):



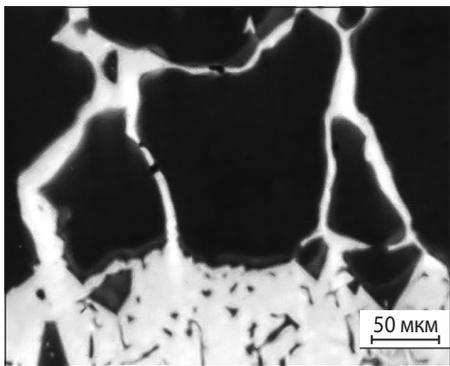
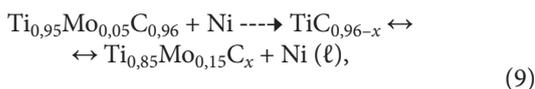
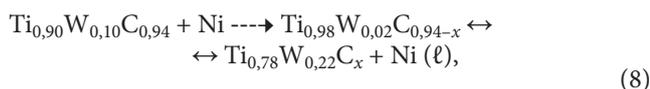


Рис. 4. РЭМ-изображение зерен $Ti_{0,99}W_{0,01}C_{0,96}$, претерпевших фазовое расслоение



Очевидно, и здесь, как в предыдущем случае, причиной интенсивной внутренней адсорбции легирующих металлов на поверхности карбидных зерен является снижение межфазной энергии границы карбид–расплав. Отметим, что аналогичный эффект наблюдался и в промышленных мелкозернистых (~ 1 мкм) сплавах на основе системы $Ti_{1-n}Mo_nC-Ni$ [13].

Несомненный интерес представляет вопрос о взаимном влиянии легирующих металлов V и VI групп на механизм растворения карбида титана в расплаве никеля при их совместном присутствии в карбидной фазе. Для выяснения этого вопроса

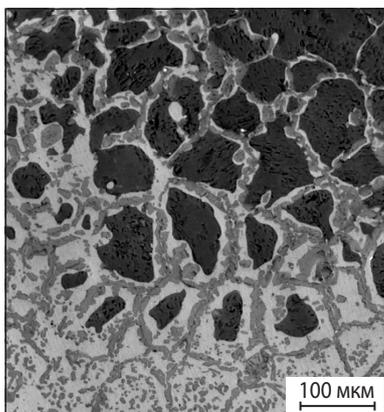
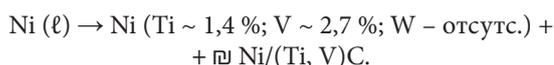
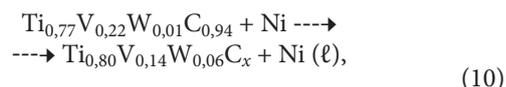


Рис. 5. Микроструктура области контактного взаимодействия в образце $Ti_{0,77}V_{0,22}W_{0,01}C / Ni$ (1450 °С, 1 ч)

нами были изучены особенности растворения карбида $Ti_{0,77}V_{0,22}W_{0,01}C_{0,94}$ в тех же условиях. Выбор именно этого состава карбидной фазы был продиктован тем обстоятельством, что относительное содержание в нем легирующих металлов IV и V групп соответствует таковому в аналогичных, ранее изученных двойных карбидах $Ti_{0,75}V_{0,25}C_{0,94}$ и $Ti_{0,99}W_{0,01}C_{0,96}$ (см. реакции (5) и (7)).

Эксперимент показал, что в присутствии вольфрама скорость перехода ванадия в расплав по сравнению с титаном резко возрастает:



Соответственно изменяется на противоположное и соотношение концентраций титана и ванадия в закристаллизовавшейся металлической фазе (сравни реакции (5) и (10)). Следствием интенсификации диффузионных процессов в твердой фазе является, очевидно, накопление в обогащенной вольфрамом оболочке карбидных зерен значительных механических напряжений, релаксация которых вызывает ее отслоение (рис. 5).

Другим следствием аномально быстрого диффузионного перераспределения легирующих металлов в пределах карбидных зерен является возникновение в их объеме значительного количества пор (чего не наблюдалось в системе $Ti_{0,75}V_{0,25}C_{0,94}-Ni$). Можно полагать, что причиной появления избыточных пор является известный эффект Френкеля [14]. Согласуется с этим предположением и повышенная скорость растворения сердцевин карбидных зерен по сравнению с их отслоившимися оболочками (см. рис. 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщая изложенный выше материал, можно констатировать, что эффективность влияния легирующих элементов на скорость растворения карбида титана в никеле зависит от соотношения атомных размеров титана и легирующего металла. Действительно, если $R_{Me} > R_{Ti}$ ($Me = Zr, Hf$), то интенсивность взаимодействия карбида титана с никелем возрастает, а если $R_{Me} \leq R_{Ti}$ ($Me = V, Nb, Mo, W$) – снижается. В первом случае определяющим

фактором является увеличение энергии упругой деформации решетки, а во втором – уменьшение межфазной энергии границы раздела карбид–расплав. Одновременное легирование карбида титана ванадием и вольфрамом вызывает своеобразный синергетический эффект – резкое повышение скорости перераспределения легирующих элементов в карбидной фазе, появление в ней в связи с этим избыточных пор и, как следствие, увеличение скорости растворения карбида в расплаве.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кипарисов С. С., Левинский Ю. В., Петров А. П. Карбид титана: получение, свойства, применение. М.: Металлургия, 1987.
2. Lengauer W., Eder A. Carbides: Transition metal solid-state chemistry. Encyclopedia of inorganic chemistry. Chichester: John Wiley & Sons, 2005.

3. Durlu N. // J. Eur. Ceram. Soc. 1999. Vol. 19. P. 2415.
4. Bellosi A., Calzavarini R., Faga M.G. et al. // J. Mater. Proc. Technol. 2003. Vol. 143/144. P. 527.
5. Chun D. I., Kim D. Y., Eun K. Y. // J. Am. Ceram. Soc. 1993. Vol. 76, № 8. P. 2049.
6. Yanaba Y., Takahashi T., Hayashi K. A. // J. Jap. Soc. Powder and Powder Metall. 2004. Vol. 51, № 5. P. 374.
7. Moskowitz D., Plummer H. K. // Proc. Inter. Sci. Conf. on Hard Mater (N.Y. – London). 1983. P. 299.
8. Yoshimura H., Sugizawa T., Nishigaki K. et al. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 1983. Vol. 2, № 4. P. 170.
9. Wally P., Binder S., Ettmayer P., Lengauer W. // J. Alloys Compd. 1995. Vol. 230, № 1. P. 53.
10. Жилыев В. А., Федоренко В. В. // Тугоплавкие соединения. Киев: ИПМ АН УССР, 1981. С. 51.
11. Жилыев В. А., Патраков Е. И. // Конструкции из композ. материалов. 2006. № 4. С. 199.
12. Жилыев В. А. // Материаловедение. 2012. № 3. С. 3.
13. Heuer A. H., Sears J. S., Zaluzec N. J. // Proc. 2-nd Inter. Conf. Sci. on Hard Mater. (Bristol, Boston, A Hilger Ltd.). 1986. P. 321.
14. Пинес Б. Я., Сидоренко А. Ф. // Журн. техн. физики. 1958. Т. 28, № 8. С. 1748.

УДК 539.213.612.17.533

ПРИМЕНЕНИЕ СИЛЬНОТОЧНЫХ ИМПУЛЬСНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПУЧКОВ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ЛОПАТОК ГАЗОТУРБИННЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

© 2014 г. В. А. Шулов, В. И. Энгелько, А. Н. Громов, Д. А. Теряев, О. А. Быценко, Г. Г. Ширваньянц

Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет) (МАИ)
Научно-исследовательский институт электрофизической аппаратуры им. Д. В. Ефремова, г. Санкт-Петербург
ОАО «Московское машиностроительное предприятие им. В. В. Чернышева» (ММП)

Статья поступила в редакцию 13.05.2013 г., доработана 17.09.2013 г., подписана в печать 19.09.2013 г.

В. А. Шулов – докт. физ.-мат. наук, профессор кафедры технологии производства двигателей летательных аппаратов МАИ (125993, г. Москва, А-80, ГСП-3, Волоколамское шоссе, 4). Тел.: (499) 158-44-24. E-mail: shulovva@mail.ru.

В. И. Энгелько – зам. ген. директора НИИ электрофизической аппаратуры им. Д. В. Ефремова (189631, г. Санкт-Петербург, Металлострой, дорога на Металлострой, 1). Тел.: (812) 462-78-45. E-mail: engelko@niefa.spb.ru.

А. Н. Громов – техн. директор ОАО «ММП им. В. В. Чернышева» (125362, г. Москва, ул. Вишневая, 7). Тел.: (495) 491-56-22. E-mail: zavod@avia500.ru.

Д. А. Теряев – канд. техн. наук, ассистент той же кафедры МАИ. Тел.: (499) 158-44-24. E-mail: teryaev@mail.ru.

О. А. Быценко – канд. техн. наук, нач. лаборатории ОАО «ММП им. В. В. Чернышева». Тел.: (495) 491-57-56. E-mail: zavod@avia500.ru.

Г. Г. Ширваньянц – аспирант той же кафедры МАИ. Тел.: (499) 158-44-24. E-mail: shulovva@mail.ru.

Проанализированы экспериментальные данные о влиянии режимов облучения высокоэнергетическими импульсными электронными пучками (СИЭП) на кинетику абляции поверхностных слоев лопаток компрессора из стали ЭП866Ш и защитного покрытия NiCrAlY на лопатках турбины газотурбинного двигателя из сплава ЖС26НК. Показано, что СИЭП микросекундной длительности является высокоэффективным инструментом для ремонта лопаток компрессора и турбины. Применение СИЭП позволяет удалять за один импульс поврежденные при эксплуатации поверхностные слои покрытий на лопатках турбины толщиной от 5 до 10 мкм при плотности энергии 50–55 Дж/см². Толщина удаляемых за импульс при плотности энергии 48–50 Дж/см² поверхностных слоев лопаток компрессора из стали ЭП866Ш составляет 7 мкм.

Ключевые слова: электронно-пучковая обработка, лопатки компрессора и турбины, сканирующая электронная микроскопия, восстановление свойств.