

УДК 621.372

Т.Б. Усубалиев

Национальная академия авиации, Баку, Азербайджан

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СПЛАВОВ СИСТЕМЫ CR-AL-PT-ME ДЛЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Представлены результаты физико-химических и структурных исследований образцов полученных расчетно-экспериментальным путем четырехкомпонентных сплавов для теплозащитных покрытий лопаток авиационных газовых турбин. Рентгенофазовым и термическим анализами исследованы фазовые превращения сплава нового состава, результаты которых подтвердили достоверность предлагаемого подхода. Микроскопическим анализом установлено, что все полученный сплавы имеют единую фазу. Эти факты еще раз подтверждают результаты РФА образцов, те, что все образцы сплавов имеют единую фазу и у них при нагреве до температуры 1500 °С не происходят химические превращения - плавление и фазовые переходы.

Ключевые слова: авиационный двигатель, лопатки газовых турбин, защитные покрытия, фазовый и термический анализ, микроструктура.

Введение

Основной тенденцией развития современного авиадвигателестроения является непрерывное повышение температуры газов перед турбиной, что приводит к дальнейшему усложнению конструкции, увеличению термомеханической напряженности лопаток газовых турбин (ГТ), надежность которых оказывает большое влияние на надежность и ресурс двигателя в целом. В этой связи, разработка и внедрение высокоэффективных методов увеличения прочностных свойств и коррозионной стойкости сплавов, защитных покрытий и изделий являются важнейшими в решении проблемы долговечности ГТ. Основным направлением в решении проблемы долговечности ГТ авиадвигателей является создание и применение качественно новых технологий. К критическим технологиям в производстве лопаток могут быть отнесены технологии высокоградIENTного монокристаллического литья заготовок, обработка рабочих поверхностей замка и бандажных полок методом глубинного шлифования, гидроабразивная обработка профиля пера, получение охлаждающих отверстий малого диаметра и большой глубины методом струйной электроэрозионной обработки, защита наружных и внутренних поверхностей лопаток от газовой коррозии и воздействия высоких рабочих температур за счет современных защитных покрытий. В совокупности это значительно повышает надежность и ресурс работы ответственных деталей. Лопатки газовых турбин современных авиадвигателей не могут эксплуатироваться в течение зад-

данного ресурса без надежных высокотемпературных покрытий. Повышение работоспособности жаропрочных сплавов путем применения эффективных покрытий в условиях воздействия скоростного газового потока и высоких термомеханических нагрузок является одним из основных направлений улучшения эксплуатационных характеристик авиационных газотурбинных двигателей [1, 2]. В связи с остротой проблемы, в настоящее время большое внимание уделяется разработке новых жаропрочных сплавов, методов получения направленных и монокристаллических структур лопаточных сплавов и защиты от газовой коррозии. Поиски новых высокотемпературных покрытий связаны прежде всего с оптимизацией химического состава новых композиций, с разработкой и освоением новых технологических процессов, основанных на использовании принципиально новых физических эффектов, а также с применением вновь создаваемых покрытий.

Целью работы является получение защитного покрытия нового состава и физико-химический (фазовый и термический) анализ состава и структуры полученных сплавов.

1. Методика проведения исследований

Для проведения исследований применен керамический метод синтеза. Этот метод является наиболее распространенным и доступным методом проведения твердофазных реакций и выполняется механическим смешением при одновременном измельчении реагентов (как правило, реагенты берут в наиболее доступной химичес-

кой форме с точным известным элементным составом) с последующей термической обработкой. С целью ускорения диффузионных процессов термообработку проводят при максимально возможной с точки зрения термодинамики, температуре. Основным достоинством метода является простота его исполнения, а главным недостатком - значительная неоднородность исходной смеси. Из-за неоднородности реакционной смеси для полного протекания твердофазной реакции часто проводят многократные чередования операций помола и термообработки, существенно увеличивающие время, необходимое для проведения синтеза.

Для проведения синтеза металлы Cr, Pt, Me (чистота 99,4%) измельчались. Эти металлы в обычных условиях не подвергаются окислению. Четвертый компонент сплава - алюминий в обычных условиях подвергается окислению. Поэтому он был измельчен непосредственно перед наполнением смеси в тигель. Количество общей загрузки для одного синтеза составляло 1,5 грамм.

При проведении твердофазного синтеза использовалась бура $\text{Na}_4\text{B}_4\text{O}_7$ [3], так как она широко используется в синтезах, как температуропонижающее вещество.

Для проведения исследований были уточнены диапазоны процентного содержания каждого выбранного элемента (таблица 1), выявлены диапазоны температур, время и количество проводимых опытов [4, 5, 6, 7].

Таблица 1
Процентные содержания элементов в образцах

| Номер образцов | Процентное содержание элементов, % | | | |
|----------------|------------------------------------|------|------|-----|
| | Cr | Al | Me | Pt |
| 1 | 74,0 | 22,1 | 3,4 | 0,5 |
| 2 | 69,0 | 23,7 | 5,3 | 2,0 |
| 3 | 64,3 | 24,0 | 5,7 | 6,0 |
| 4 | 64,0 | 25,2 | 7,3 | 3,5 |
| 5 | 62,5 | 23,8 | 7,7 | 6,0 |
| 6 | 62,0 | 25,0 | 7,8 | 5,2 |
| 7 | 61,7 | 27,3 | 6,0 | 5,0 |
| 8 | 61,0 | 25,0 | 7,0 | 7,0 |
| 9 | 60,5 | 23,0 | 10,0 | 6,5 |
| 10 | 60,3 | 27,6 | 6,4 | 5,7 |
| 11 | 59,2 | 27,2 | 8,3 | 5,3 |
| 12 | 59,0 | 26,7 | 9,3 | 5,0 |
| 13 | 58,3 | 25,5 | 6,7 | 9,5 |
| 14 | 57,5 | 26,2 | 8,3 | 8,0 |
| 15 | 56,5 | 29,0 | 9,0 | 5,5 |
| 16 | 54,0 | 28,2 | 11,3 | 6,5 |

Все 16 тиглей были загружены в вышеуказанном порядке и сверху насыпаны заранее обезвоженной бурой до 3/4 части тигля. В каждый тигель над бурой были заложены по две таблетки активированного угля с целью предотвращения доступа кислорода в смесь до плавления буры. После этого все тигли были размещены в сушильную печь и выдержаны в печи в течение двух часов, чтобы температура тиглей достигла температуры печи. После этого они вынимались из сушильной печи, размещались в муфельную печь и нагревались до температуры 1000 °С. Нагрев тиглей до температуры 1000 °С занимал приблизительно 4 - 5 часа. За это время таблетки из активированного угля возгорались, а бура, плавясь при температуре 750 °С, образовывала над смесью тонкий слой, который предохраняет сплавы от окисления.

Горячие тигли были помещены в высокотемпературную печь, нагреты до температуры 1450 °С и при этой температуре выдержаны в течение 6 часов. После этого печь выключалась и тигли самоохлаждались до комнатной температуры. Синтез сплавов проводился поэтапно: сначала 2, потом 7 и в последующий день 7 опытов. Из полученных сплавов были приготовлены навески для рентгенофазового анализа [8].

Микроструктура сплавов изучалась на оптическом микроскопе «Toshiba Inspection Report» модели РМЕ с увеличением $\times 56$ и $\times 100$. Образцы шлифовались на шлифовальной машине NERIS и полировались наждачной бумагой P400, P1000.

Фазовый состав полученных сплавов изучался на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.0 (CuK_α - излучение, Ni - фильтр). Съемки проводились при анодном напряжении 32кВ и токе 14ма на скоростях 2 и 4 град/мин. Исследования проводились в диапазоне углов отражения $\theta = 15 - 75^\circ$. Углы измерялись с точностью $\pm 0,1^\circ$.

Термический анализ проводился на «Q-Дериватографе 1500-Д» со следующим режимом съемки: скорость нагрева - 10 град/мин; скорость движения бумаги - 2,5 мм/мин; чувствительность - ДТА, ДТГ, ТГ и Т равна 500 мВ.

2. Результаты исследований и их обсуждение

Предварительное сравнение образцов рентгенограмм показало, что все максимумы в рентгенограммах появляются под одним и тем же углом. Чтобы получить более четкие максимумы и более четкую структуру, исследуемые сплавы были измельчены по отдельности в корундовой ступе до получения мелкозернистого порошка. Затем порошки были помещены в корундовые тигли и помещены в муфельную печь, нагреты до температуры 800 °С, а после этого эти тигли в горячем виде размещены в высокотемпературную печь и

выдержаны до 60 часов при температуре 1100 °С. В таблице 2 представлены данные экспериментальных исследований.

Из рентгенограмм было видно, что максимумы не поменяли свое месторасположение, причем они становились более четкими и интенсивность их немного увеличивались. По полученным результатам можно сказать, что после обжига структура сплавов не изменилась, а несколько стабилизировались (рис. 1).

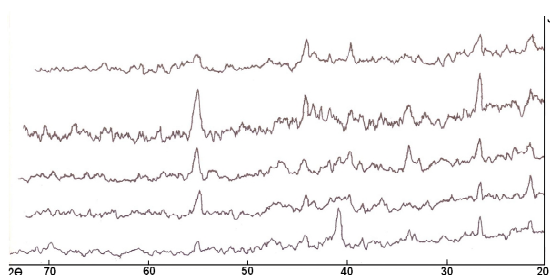


Рис. 1. Дифрактограмма полученных сплавов Cr-Al-Pt-Me

Анализ дифрактограммы был начат с идентификации фазы. Для этого были пронумерованы все пики (j) (максимумы), которые имеются в рентгенограммах с общей последовательностью возрастающих углов θ_j . Характеристической для каждой фазы считается выборка более интен-

сивных пиков в пределах $d(\theta) \geq 1,27 \text{ \AA}$. Так как индексы (HKL) неизвестны, начались индцирование отражений в вышеуказанном порядке [9]. Для их решения мы обоснованно предполагали кубическую сингонию, так как все металлы взятые для синтеза сплавов имеют кубическую решетку и атомные радиусы всех металлов не превышают 15%-ный передел, то есть они легко могут в пределах одной кристаллической решетки подменять друг-друга. Индцированием рентгенограммы для твердых растворов синтезированных сплавов определены сингония, параметры кристаллической решетки всех 16-ти об-

разцов, составляющие в среднем $10,003 \text{ \AA}$ и тип элементарной ячейки (гранцентрированная кубическая решетка) [10]. Таким образом, результаты рентгенографического анализа показали, что все образцы сплавов (твердых растворов) независимо от содержания металлов являются однофазной системой и имеют одинаковую структуру. Это позволяет утверждать, что кристаллическая структура твердых растворов формируется из кристаллических решеток Cr и Al, так как в сплавах основную массу составляют эти металлы.

Для определения формы и размеров зерен, характеризующих изменение внутреннего строения сплава под влиянием различных режимов обработки, выявления микропороков (микротрещин, раковин и др.) образцов сплавов был применен микроскопический анализ. Микроструктура одного из образцов сплавов приведена на рис. 2.

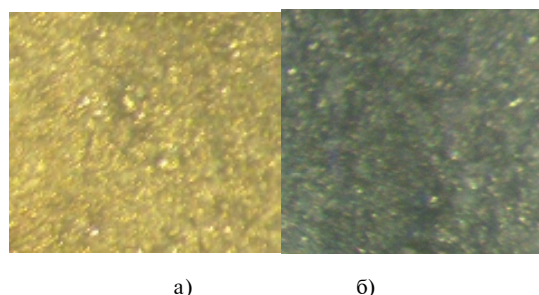


Рис. 2. Микроструктура образца а) $\times 56$, б) $\times 100$

Результаты микроскопического анализа показали, что все образцы состоят из одной фазы и результаты хорошо согласуются с результатами рентгенофазового анализа.

Для изучения термической устойчивости полученных сплавов проведен дифференциальный термический анализ (ДТА). Как известно, изменения, происходящие в твердых растворах и во всех других соединениях, сопровождаемые поглощением или выделением энергии, в термограммах выражаются, соответственно, в виде эндотермических и экзотермических эффектов. Термограмма одного из образцов сплавов приведена на рис. 3.

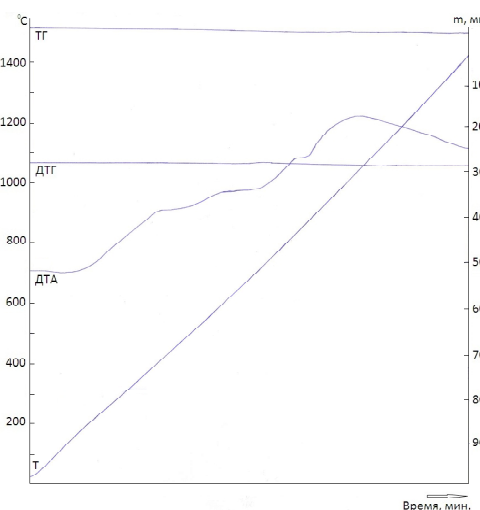


Рис. 3. Термограммграмма образца сплава

Как видно из термограммы образца сплава, при начале нагрева наблюдается значительное отклонение дифференциальной кривой (кривой

ДТА) от начального положения. Подобное отклонение обусловлено погрешностью прибора [11].

С другой стороны, дифференциальная кривая располагается не строго горизонтально. Это обусловлено рядом факторов. Отклонение дифференциальной кривой от горизонтальной линии может происходить при разной теплопроводности образца и эталона: если масса и теплоемкость образца выше, чем у эталона, то дифференциальная кривая отклоняется вниз и наоборот. В нашем случае масса (330-350 мг) и теплоемкость $(13,87 - 13,96 \text{ Дж} / (\text{г} \cdot \text{К}))$ образца ниже, чем у эталона Al_2O_3 (700 мг) с его теплоемкостью $79,03 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К})$, поэтому дифференциальная кривая отклоняется вверх.

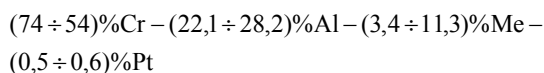
Дифференциальные термографические кривые (ДТГ) образцов всех 16-ти сплавов показывают, что отклонение ДТГ в зависимости от температуры не наблюдается, т.е. всякие эндотермические и экзотермические эффекты, характеризующие разность температур, на дифференциальных кривых отсутствуют. Это означает, что при нагреве в исследуемых образцах сплавов физические или химические процессы, сопровождающиеся тепловыми эффектами, не происходят.

Таким образом, термографические исследования образцов сплавов показали, что все они устойчивы в температурном интервале 20 - 1500 °С.

Эти факты еще раз подтверждают результаты РФА образцов, т.е. что все образцы сплавов имеют единую фазу и у них при нагреве до температуры не происходят химические превращения - плавление и фазовые переходы. Следует подчеркнуть, что у существующих покрытий фазовые переходы происходят обычно в температурных интервалах и это одна из причин неустойчивости и недолговечности покрытий [12].

Заключение

- Рентгенофазовым анализом показано, что сплавы независимо от процентного содержания составляющих элементов -



- Индексированием рентгенограмм для твердых растворов синтезированных сплавов определены сингония, параметры и тип элементарной ячейки: $a = b = c = 10,003 \text{ \AA}$, гранецентрированная кубическая решетка; на основе структуры исходных металлов - Cr, Al, Me и Pt пред-

ложена предполагаемая структура для твердых растворов полученных сплавов.

- Термографическим анализом установлено, что полученные сплавы устойчивы в температурном интервале 20 - 1500 °С и у них в этом температурном интервале не наблюдаются плавление, химические превращения, разложение и фазовые переходы.

- Микроскопическим анализом установлено, что сплавы имеют единую фазу.

Литература

1. Елисеев Ю.С. Химико-термическая обработка и защитные покрытия в авиадвигателестроении [Текст]: учеб. пособие для вузов / Ю.С. Елисеев, Н.В. Абраимов, В.В. Крымов; под общ. ред. Н.В. Абраимова. - М: Высш. шк., 1999. - 514с.
2. Технология производства авиационных газотурбинных двигателей [Текст]: учеб. пособие для вузов / Ю.С. Елисеев, А.Г. Бойцов, В.В. Крымов, Л.А. Хворостухин. - М.: Машиностроение, 2003. - 512 с.
3. Кнунянц И.Л. Краткая химическая энциклопедия [Текст] / И.Л. Кнунянц. - М.: Наука, 1961. Т.1. - 1262 с.
4. Самедов А.С. Комплексная методика выбора состава защитных покрытий для лопаток газовых турбин [Текст] / А.С. Самедов, Т.Б. Усубалиев // Авиационно-космическая техника и технология. - 2008. - №8 (55). - С. 73-77.
5. Самедов А.С. Проблемы тепловой защиты и разработка защитных покрытий для лопаток авиационных газовых турбин [Текст] / Самедов А.С., Усубалиев Т.Б // Вестник двигателестроения. - 2008. - №3. - С. 163-166.
6. Пат. 012224 Евразийская Патентная Организация Евразийское Патентное Ведомств. Способ получения защитных покрытий на лопатках газовых турбин / А.М. Пашаев, А.С. Самедов, Т.Б. Усубалиев, Т.Б. Рзаев, Д.М. Ганбаров: заявитель и патентообладатель Азербайджанская НАА - № 200800146; заявл. 07.11.2007; опубл. 27.02.2009, Бюл. №1'2009
7. Самедов А.С. Тепловая защита авиационных газотурбинных двигателей. Научные основы выбора состава покрытий [Текст] / А.С. Самедов, Т.Б. Усубалиев // Химические проблемы. - 2007.- №3. - С. 436 - 443.
8. Пашаев А.М. Расчетно-экспериментальные исследования высокотемпературных защитных покрытий авиационных двигателей [Текст] / Пашаев А.М., Самедов А.С., Усубалиев Т.Б. // Ученые записки. - 2009. - Т.1, №3. - С. 20 - 28.

Поступила в редакцию 01.06.2012

Таблица 2

| Номер опытов | Металлы, % | | | | Металлы, гр | | | | Темп., °С | Время, час | Темп. Отжига, °С | Время отжига, час |
|--------------|------------|------|------|-----|-------------|--------|--------|--------|-----------|------------|------------------|-------------------|
| | Cr | Al | V | Pt | Cr | Al | V | Pt | | | | |
| Опыт 1 | 74,0 | 22,1 | 3,4 | 0,5 | 1,1100 | 0,3315 | 0,0510 | 0,0075 | 1450 | 6,0 | 1100 | 60 |
| Опыт 2 | 69,0 | 23,7 | 5,3 | 2,0 | 1,0350 | 0,3555 | 0,0795 | 0,0300 | 1450 | 6,0 | 1100 | 60 |
| Опыт 3 | 64,3 | 24,0 | 5,7 | 6,0 | 0,9645 | 0,3600 | 0,0855 | 0,0900 | 1450 | 6,0 | 1100 | 60 |
| Опыт 4 | 64,0 | 25,2 | 7,3 | 3,5 | 0,9600 | 0,3780 | 0,1095 | 0,0525 | 1450 | 6,0 | 1100 | 60 |
| Опыт 5 | 62,5 | 23,8 | 7,7 | 6,0 | 0,9375 | 0,3570 | 0,1155 | 0,0900 | 1450 | 6,0 | 1100 | 60 |
| Опыт 6 | 62,0 | 25,0 | 7,8 | 5,2 | 0,9300 | 0,3750 | 0,1170 | 0,0780 | 1450 | 6,0 | 1100 | 60 |
| Опыт 7 | 61,7 | 27,3 | 6,0 | 5,0 | 0,9255 | 0,4095 | 0,0900 | 0,0750 | 1450 | 6,0 | 1100 | 60 |
| Опыт 8 | 61,0 | 25,0 | 7,0 | 7,0 | 0,9150 | 0,3750 | 0,1050 | 0,1050 | 1450 | 6,0 | 1100 | 60 |
| Опыт 9 | 60,5 | 23,0 | 10,0 | 6,5 | 0,9075 | 0,3450 | 0,1500 | 0,0975 | 1450 | 6,0 | 1100 | 60 |
| Опыт 10 | 60,3 | 27,6 | 6,4 | 5,7 | 0,9045 | 0,4140 | 0,0960 | 0,0855 | 1450 | 6,0 | 1100 | 60 |
| Опыт 11 | 59,2 | 27,2 | 8,3 | 5,3 | 0,8880 | 0,4080 | 0,1245 | 0,0795 | 1450 | 6,0 | 1100 | 60 |
| Опыт 12 | 59,0 | 26,7 | 9,3 | 5,0 | 0,8850 | 0,4005 | 0,1395 | 0,0750 | 1450 | 6,0 | 1100 | 60 |
| Опыт 13 | 58,3 | 25,5 | 6,7 | 9,5 | 0,8745 | 0,3825 | 0,1005 | 0,1425 | 1450 | 6,0 | 1100 | 60 |
| Опыт 14 | 57,5 | 26,2 | 8,3 | 8,0 | 0,8625 | 0,3930 | 0,1245 | 0,1200 | 1450 | 6,0 | 1100 | 60 |
| Опыт 15 | 56,5 | 29,0 | 9,0 | 5,5 | 0,8475 | 0,4350 | 0,1350 | 0,0825 | 1450 | 6,0 | 1100 | 60 |
| Опыт 16 | 54,0 | 28,2 | 11,3 | 6,5 | 0,8100 | 0,4230 | 0,1695 | 0,0975 | 1450 | 6,0 | 1100 | 60 |

T.B. Usubaliyev. Research of structural and physical-chemical characteristics of alloys of Cr-Al-Pt-Me system for protective coatings

Results of physical-chemical and structural researches of samples reached at experimentally four-componential alloys for the thermal barrier coatings blades of aviation gas turbines are presented. RFA and thermal analyses investigated phase transformations of an alloy of the new structure which results confirmed reliable of an offered approach. By the microscopic analysis it is established that all reached alloys have uniform phases. These facts once again confirm results of RFA of samples, that all samples of alloys have a uniform phase and at them when heating up to temperature 1500 °C don't occur chemical transformations - melting and phase transitions.

Key words: aviation engine, blades of gas turbines, protective coatings, phase and thermal analysis, microstructure.