

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМБИНИРОВАННЫХ ЖАРОСТОЙКИХ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ РЕНИЕМ

Представлены результаты исследований ионно-плазменных жаростойких покрытий для жаропрочных литейных никелевых сплавов ВЖМ1-ВИ, ЖС55 и ЖС36. Показано, что для защиты от высокотемпературного окисления ренийсодержащих ЖС могут быть использованы многослойные ионно-плазменные покрытия системы $MeC + (Ni-Cr-Al-Y-Ta) + (Al-Ni-Cr-Y)$. Введение в конструкцию жаростойких барьерных композиционных слоев, содержащих карбиды металлов, в частности карбида хрома, снижает интенсивность образования ВРЗ и ограничивает ее глубину, что позволяет увеличить жаростойкость сплавов типа ЖС при температуре 1100°C на базе испытаний 500 ч, при сохранении характеристик длительной прочности сплавов ЖС36, ЖС55 и ВЖМ1-ВИ при температуре 1000°C на базе 100 ч.

Ключевые слова: жаростойкие ионно-плазменные покрытия, жаропрочные никелевые сплавы.

Введение

Одним из перспективных направлений развития жаропрочных литейных никелевых сплавов (ЖС) для рабочих лопаток ГТД является легирование композиции рением, что позволяет заметно увеличить характеристики длительной прочности сплавов при рабочих температурах и продлить ресурс работы двигателя в целом. Однако, как показывают зарубежные исследования, нанесение обычных жаростойких алюминидных покрытий на эти сплавы, что также должно способствовать продлению срока службы ГТД, может приводить к снижению ресурса работы лопаток. При диффузионном взаимодействии покрытия с ЖС наблюдается формирование так называемой вторичной реакционной зоны (ВРЗ) под покрытием. Зона представляет собой слой толщиной несколько сот микрометров, в котором происходят изменения фазового состава сплава, сопровождающиеся выделением топологически плотно упакованных фаз (ТПУ фаз) с высоким содержанием рения и других тугоплавких металлов. Большая протяженность ВРЗ и пластинчатая форма ТПУ фаз оказывают отрицательное влияние на жаропрочность сплава. Образование ВРЗ, как правило, связывают со значительной литейной ликвацией рения при изготовлении монокристаллических отливок, которую не удается устранить путем длительного гомогенизирующего отжига [1]. Анализ зарубежной научно-технической литературы показал, что данная проблема решается в двух направлениях. Первый путь – оптимизация состава ЖС и режима его термообработки [2], позволяющая избежать образования ТПУ фаз вследствие снижения фактора сегрегации Re до 40% и ниже [3]. Второе направление – изменение состава поверхности ЖС перед алитированием или осаждением жаростойкого покрытия. Для этих целей используют нанесение на поверхность ЖС покрытий из чистых металлов, осаждают слои из сплавов системы Cr-Al-Ru-(Ni, Co, Fe)-Pt, где количество Ru может достигать 90% [4, 5], или проводят науглероживание поверхности для образования барьерного слоя мелкодисперсных карбидов [6].

В данной работе для подавления процессов образования ВРЗ под жаростойкими покрытиями на поверхности ЖС было предложено наносить ионно-плазменные барьерные слои на основе многокомпонентных сплавов, чистых хрома или титана, осаждение которых проводилось в присутствии газов, для образования на поверхности покрытий, содержащих карбиды или нитриды металлов. Такой подход к решению задачи по

созданию жаростойкого алюминидного покрытия для ренийсодержащих ЖС выгодно отличается от зарубежных технических решений, так как жаростойкое покрытие и барьерный слой формируются с использованием одной и той же ионно-плазменной технологии на серийном промышленном оборудовании для нанесения покрытий.

Оборудование и методика экспериментов

Покрытия и барьерные слои на образцы из ренийсодержащих сплавов ЖС36, ЖС55 и ВЖМ1-ВИ наносились по серийной технологии на установках МАП-1 и МАП-1(М). Составы сплавов для покрытий приведены в табл. 1. В работе использовались также технически чистые хром марки ВХ-1 и титан марки ВТ1-0.

Таблица 1

Состав сплавов для жаростойких покрытий

Марка сплава	Содержание легирующего элемента, % (по массе)					
	Ni	Cr	Al	Y	W	Ta
СДП-2	Основа	18–22	11–13,5	0,3–0,6	–	–
ВСДП-8	Основа	11–15	12–13,5	0,4–0,8	1,5–2,5	–
ВСДП-9	Основа	6–12	12–13,5	0,4–0,8	–	1,5–2,5
ВСДП-18	4–6	4–6	Основа	3–5	–	–

Барьерные слои на основе карбидов или нитридов металлов наносились плазмо-химическим методом при подаче в плазму вакуумного дугового разряда (плазма образуется из материала катода, изготовленного из чистого металла или многокомпонентного сплава) ацетиленом или азота при давлении $\sim 0,1$ Па (потенциал подложки до 150 В, ток вакуумного дугового разряда до 700 А). При конденсации плазмы в этом случае на поверхности подложки образуется керметный слой, состоящий из смеси металла и его твердых соединений. Скорость осаждения слоя при этом составила около 10 мкм/ч. Толщины барьерных слоев из карбидов чистых металлов составляли 3–5 мкм, а композиционных барьерных слоев на основе многокомпонентных никелевых сплавов 10–15 мкм.

Поверх барьерных слоев наносили различные типы жаростойких ионно-плазменных покрытий из никелевых и алюминиевых сплавов, а также их комбинаций, при потенциале подложки ~ 10 В и токе вакуумного разряда 500 А – для алюминиевых сплавов и 700 А – для сплавов на никелевой основе [7, 8]. Скорость осаждения покрытий составляла 15–20 мкм/ч. Толщины покрытий из никелевых сплавов составляли 60–70 мкм. Внешние жаростойкие алюминидные слои были получены при удельных привесах алюминиевых сплавов 45–50 г/м².

Испытания образцов на длительную прочность были проведены в соответствии с требованиями ГОСТ 10145 на установке ZST2/3-ВИЭТ.

Испытания на жаростойкость при температуре 1100°C проводились весовым методом в спокойной воздушной атмосфере печи. Через каждые 100 ч экспозиции проводилось взвешивание образцов с точностью 0,0001 г и визуальный осмотр состояния поверхности. При появлении значительных коррозионных повреждений поверхности образцы с испытаний снимались. Для количественной оценки жаростойких свойств каждой композиции расчетным путем определялась средняя величина изменения массы на единице площади поверхности 4–6 образцов с покрытием каждого вида.

Металлографические исследования ВРЗ и анализ эволюции структуры композиций в процессе испытаний выполнялись на микроскопе Versamet-2 при (250–500)-кратном увеличении.

Кроме того, был проведен рентгеновский фазовый анализ и определена микротвердость покрытий, аналогичных по составу и структуре керметным барьерным слоям на основе многокомпонентных никелевых сплавов, но имеющих большую толщину и полученных при разных параметрах процесса напыления. Исследования структуры слоев выполнялись на дифрактометре D/MAX-2500 фирмы «Rigaku» в интервале углов съемки 10–100 град при ускоряющем напряжении 30 кВ и с расшифровкой рентнограмм с применением компьютерной базы данных. Микротвердость определялась на приборе ПМТ-3 при нагрузке 0,5 Н.

Результаты экспериментов

В табл. 2 представлены результаты металлографических измерений ширины ВРЗ под различными покрытиями на сплавах ВЖМ1-ВИ и ЖС55 после высокотемпературного окисления на воздухе в течение 100–500 ч. Среднее значение и ширина доверительного интервала определены по результатам измерений в 10 произвольно выбранных точках на поле шлифа каждой композиции. Представленные результаты показывают, что наименее развитую ВРЗ шириной 40–60 мкм после 500 ч экспозиции при 1100°C имеют конденсационно-диффузионные покрытия с барьерными подслоями на основе карбидов (рис. 1).

Таблица 2

Результаты определения ширины ВРЗ под жаростойкими покрытиями после испытаний на жаростойкость при температуре 1100°C

Покрытие	Время испытания, ч	Ширина ВРЗ, мкм, под покрытием на сплаве	
		ВЖМ1-ВИ	ЖС55
ВСДП-18	300	–	96,35±8,11
СДП-2	100	63,88±8,13	81,4±7,90
	300	79,70±14,56	–
	500	–	105,1±12,73
CrC + СДП-2	100	33,75±7,38	49,4±3,79
	300	41,25±7,99	–
	500	–	109,5±5,17
СДП-2(20 мкм)+ВСДП-18	100	110,01±8,97	–
	500	150,63±20,81	–
ВСДП-8+ВСДП-18	100	89,88±12,94	–
	500	147,50±25,42	190,15±11,85
CrC+ВСДП-8+ВСДП-18	100	40,63±8,70	–
	500	43,75±7,02	57,75±3,99
(ВСДП-8+C ₂ H ₂)+ВСДП-8+ВСДП-18	500	46,90±6,29	–
(СДП-2+C ₂ H ₂)+СДП-2+ВСДП-18	500	–	52±1,34
(СДП-2+N ₂)+СДП-2+ВСДП-18	500	–	195±44,12

Максимальную по ширине ВРЗ имеют диффузионные покрытия ВСДП-18 и СДП-2 (20 мкм)+ВСДП-18, конденсационно-диффузионное покрытие ВСДП-8+ВСДП-18 с относительно невысоким содержанием хрома в слое, и покрытие СДП-2+ВСДП-18 с композиционным нитридным подслоем. Следует отметить, что во всех случаях ширина ВРЗ под ионно-плазменными покрытиями не превышает 200 мкм, в то время как для

платиноалюминидных покрытий, судя по опубликованным за рубежом данным, после испытаний в аналогичных условиях ширина ВРЗ достигает 300 мкм и более [1].

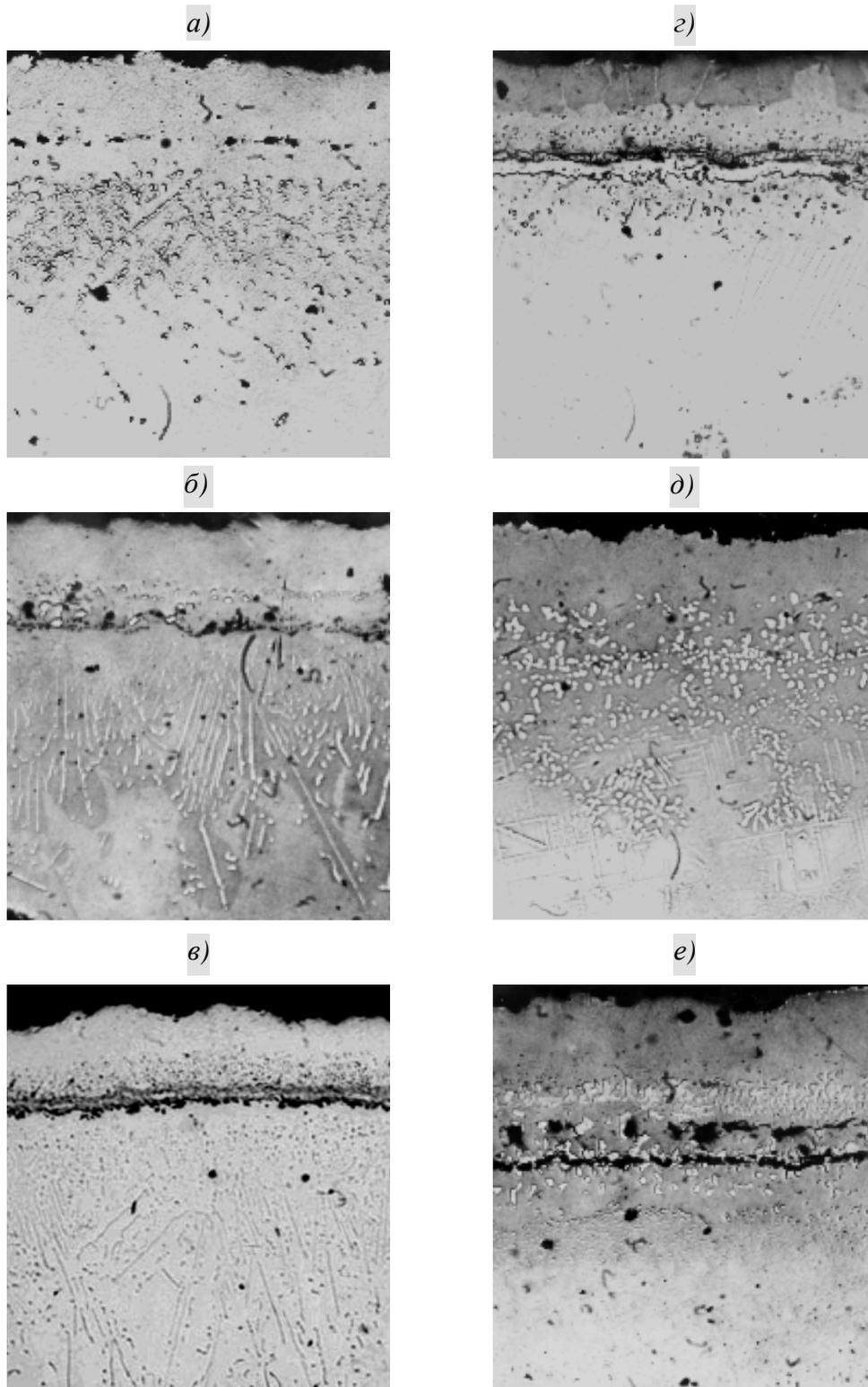


Рис. 1. Микроструктура ($\times 250$) покрытий на жаропрочных сплавах ЖС55 (*a – в, e*) и ВЖМ1 (*z, d*) после испытаний на жаростойкость при температуре 1100°C в течение 500 ч:
a – CrC+СДП-2; *б* – ВСДП-8+ВСДП-18, 300 ч; *в* – TiC+СДП-2+ВСДП-18;
z – CrC+ВСДП-8+ВСДП-18; *d* – (ВСДП-8+ C_2H_2)+ВСДП-8+ВСДП-18;
e – (СДП-2+ C_2H_2)+ВСДП-8+ВСДП-18

По результатам металлографических исследований ВРЗ под ионно-плазменными жаростойкими покрытиями после высокотемпературных испытаний на воздухе, для оценки влияния покрытий на характеристики длительной прочности сплавов были выбраны комбинированные многослойные покрытия с внутренними керметными барьерными слоями на основе карбидов металлов системы $MeC+(Ni-Cr-Al-Y-(Ta))+(Al-Ni-Cr-Y)$. Результаты испытаний на длительную прочность приведены в табл. 3.

Таблица 3

Долговечность образцов из ренийсодержащих сплавов с комбинированными ионно-плазменными покрытиями при 1000°C на базе 100 ч

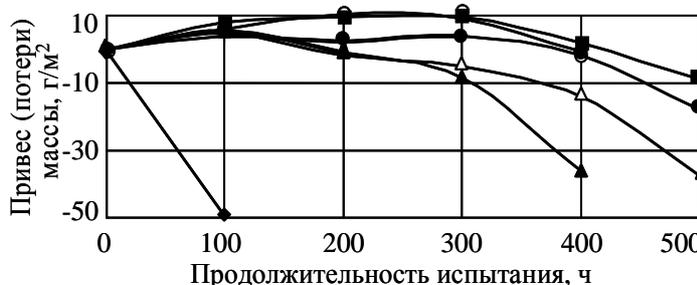
Сплав	Тип покрытия	σ , МПа	Время, ч
ВЖМ1-ВИ	Без покрытия	330	116; 95
	CrC+СДП-2+ВСДП-18	330	85; 83
		320	100
	(СДП-2+C ₂ H ₂)+СДП-2+ВСДП-18	330	80; 92; 183; 110; 75
		320	95
ЖС55	Без покрытия	350	117; 84; 93; 64
	(СДП-2+C ₂ H ₂)+СДП-2+ВСДП-18		93; 63; 95; 99; 95
ЖС36	Без покрытия	250	129
		230	132; 146
	CrC+ВСДП-9+ВСДП-18	255	68
		230	147
	(ВСДП-9+C ₂ H ₂)+ВСДП-9+ВСДП-18	255	67
		230	121
	(СДП-2+C ₂ H ₂)+СДП-2+ВСДП-18	255	73; 75; 73

Несмотря на ограниченный объем проведенных испытаний на длительную прочность, видно, что выбранные комбинированные трехслойные покрытия не снижают на базе испытаний 100 ч гарантированных значений характеристик длительной прочности сплавов при температуре 1000°C.

По результатам испытаний на жаростойкость были построены кривые жаростойкости для сплавов ВЖМ1-ВИ и ЖС55 (рис. 2 и 3). Анализ полученных зависимостей показывает, что покрытия с барьерными подслоями при выбранной базе испытаний значительно увеличивают жаростойкость высокорениевых сплавов.

Рис. 2. Зависимости изменения массы при испытании на жаростойкость при 1100°C образцов из сплава ВЖМ1-ВИ с ионно-плазменными покрытиями:

- ◆ – без покрытия; ▲ – ВСДП-18;
- – CrC+СДП-2+ВСДП-18;
- – СДП-2; △ – СДП-2+ВСДП-18;
- – (СДП-2+C₂H₂)+СДП-2+ВСДП-18



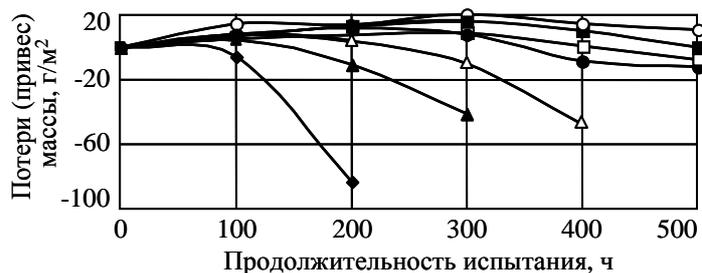


Рис. 3. Зависимости изменения массы при испытании на жаростойкость при 1100°C образцов из сплава ЖС55 с ионно-плазменными покрытиями:

- ◆ – без покрытия;
- ▲ – ВСДП-18;
- – CrC+СДП-2+ВСДП-18;
- – (СДП-2+N₂)+СДП-2+ВСДП-18;
- – СДП-2;
- △ – СДП-2+ВСДП-18;
- – (СДП-2+C₂H₂)+СДП-2+ВСДП-18

Поскольку подобные барьерные слои из многокомпонентных никелевых сплавов на основе сплавов системы Me–Cr–Al–Y ранее не рассматривались [9, 10], были изучены некоторые их свойства. В табл. 4 представлены результаты определения фазового состава и микротвердости покрытий толщиной около 50 мкм, полученных при разных технологических параметрах ионно-плазменного процесса на плоских образцах из сплава ЖС36, – покрытия по структуре и составу аналогичны барьерным слоям в жаростойких композициях.

Таблица 4

Фазовый состав и микротвердость композиционных покрытий

Тип покрытия	Потенциал подложки, В	Фазовый состав	Микротвердость, МПа (средние значения)
СДП-2	0	γ, γ' ($a=0,362$ нм)	8580
	0*	γ, γ' ($a=0,357$ нм)	6300
СДП-2+C ₂ H ₂	0	γ, γ' ($a=0,363$ нм)	16390
	0*	γ, γ' ($a=0,363$ нм); Cr ₃ C ₂	13000
	50	γ, γ' ($a=0,363$ нм); Cr ₃ C ₂ ; Cr ₇ C ₃	21240
	50*	γ, γ' ($a=0,357$ нм); Cr ₃ C ₂ ; Cr ₂₃ C ₆	11030
	100	γ, γ' ($a=0,359$ нм); Cr ₃ C ₂	18090
	100*	γ, γ' ($a=0,357$ нм); Cr ₇ C ₃ ; Cr ₃ C	11050
СДП-2+N ₂	100*	γ, γ' ($a=0,357$ нм); AlN; YN; Ni ₄ N	6490

* После осаждения проведена термовакуумная обработка по режиму 1000°C, 4 ч.

Представленные в табл. 4 данные показывают, что конденсированные слои, полученные плазмо-химическим методом из многокомпонентных никелевых сплавов, представляют собой ($\gamma+\gamma'$)-матрицу на основе интерметаллида Ni₃Al и твердого раствора никеля, в которой (матрице) в зависимости от состава исходного сплава и вида газа содержатся соответствующие частицы карбидов или нитридов металлов. При простом осаждении сплава в присутствии реактивного газа ($\gamma+\gamma'$)-фаза имеет неоднородный химический состав, о чем свидетельствует размытость линий на дифрактограммах. Отсутствуют также сверхструктурные линии, что свидетельствует о недостаточном упорядочении твердого раствора легирующих элементов в никеле. При последующей термовакуумной обработке или увеличении электрического потенциала подложки, что также ведет к нагреву формирующегося слоя в процессе осаждения покрытия, однородность и упорядочение ($\gamma+\gamma'$)-фаз увеличивается, и на дифрактограммах появляются пики, соответствующие карбидам и нитридам металлов, входящих в состав сплава по-

крытия. Следует отметить, что микротвердость слоев, полученных при нулевом потенциале в присутствии реактивных газов, значительно (в 1,5–2 раза) выше, чем микротвердость покрытий, полученных из тех же сплавов в вакууме. Это свидетельствует о том, что в слое покрытия и в этом случае присутствуют твердые частицы соединений металлов. Однако степень их дисперсности не позволяет выявить их присутствие использованным в работе методом анализа фазового состава.

Таким образом, видно, что барьерные слои, использованные в работе, представляют собой композиционный материал из жаростойкой металлической матрицы и неметаллических включений.

В связи с тем что при работе ГТД температуры различных участков пера, а также внешней поверхности и внутренней полости рабочей лопатки турбины могут значительно отличаться друг от друга, были проведены металлографические исследования динамики развития ВРЗ под покрытиями на основе композиции СДП-2+ВСДП-18 на сплаве ЖС36 при разных температурах испытаний. Были рассмотрены покрытия СДП-2+ВСДП-18 без подслоя, с подслоем MeC толщиной 15 мкм и подслоем из напыленного сплава ЖС36 толщиной 60 мкм. В последнем случае жаростойкое покрытие СДП-2+ВСДП-18 при высокотемпературном нагреве взаимодействует со сплавом ЖС36 с высокой степенью однородности элементного состава, так как при конденсации из плазменной фазы вакуумного дугового разряда флуктуации структуры и состава материала покрытия имеют место в пределах пространства порядка 1 мкм. Таким образом, неравномерное распределение рения, как основная причина образования ВРЗ, практически отсутствует.

На рис. 4 представлены микроструктуры покрытий на сплаве ЖС36 после длительной выдержки в воздушной среде при разных температурах. Видно, что при температуре 900°C в течение 600 ч образования ВРЗ под покрытиями не наблюдается. Для покрытий с подслоем типа MeC и из сплава ЖС36 зона диффузионного взаимодействия покрытия с основой имеет ограниченную толщину (см. рис. 4, а), в отличие от покрытия СДП-2+ВСДП-18 без подслоя, где зона диффузионного взаимодействия соизмерима по ширине с толщиной покрытия. С ростом температуры испытаний интенсивность процессов диффузионного взаимодействия покрытия с основой возрастает. Уже через 200 ч испытаний при 1100°C в поверхностном слое сплава под покрытием ЖС36+СДП-2+ВСДП-18 наблюдается выделение ТПУ фаз округлой формы (см. рис. 4, б), а затем пластинчатой – при 1150°C (см. рис. 4, в). Интересно отметить, что на границе раздела жаростойкого покрытия и подслоя из сплава ЖС36 наблюдается образование пор, количество и размер которых возрастает с ростом температуры испытаний. По-видимому, диффузия в основу алюминия и хрома из жаростойкого слоя СДП-2+ВСДП-18 не компенсируется встречной диффузией из основы легирующих элементов из сплава ЖС36, что приводит к образованию пор по эффекту Киркендала.

Покрытие с подслоем типа MeC ведет себя с ростом температуры испытаний аналогично покрытию с подслоем из сплава ЖС36 (см. рис. 4, д, е). Однако образования пористости в слое покрытия не наблюдается. Обращает на себя внимание, что образование ВРЗ при температуре испытания 1150°C имеет место не непосредственно под жаростойким покрытием, где изменения элементного состава ЖС максимальны, а на некотором удалении от границы сплав–покрытие (см. рис. 4, в, е).

Таким образом, результаты эксперимента показывают, что на характер развития ВРЗ существенным образом влияет температура. В случае сплава ЖС36 с относительно невысоким содержанием рения (около 2%) при температурах до 900–1000°C развитие ВРЗ под алюминидным покрытием не носит катастрофического характера с точки зрения сохранения структурной стабильности поверхностного слоя ЖС под покрытием.

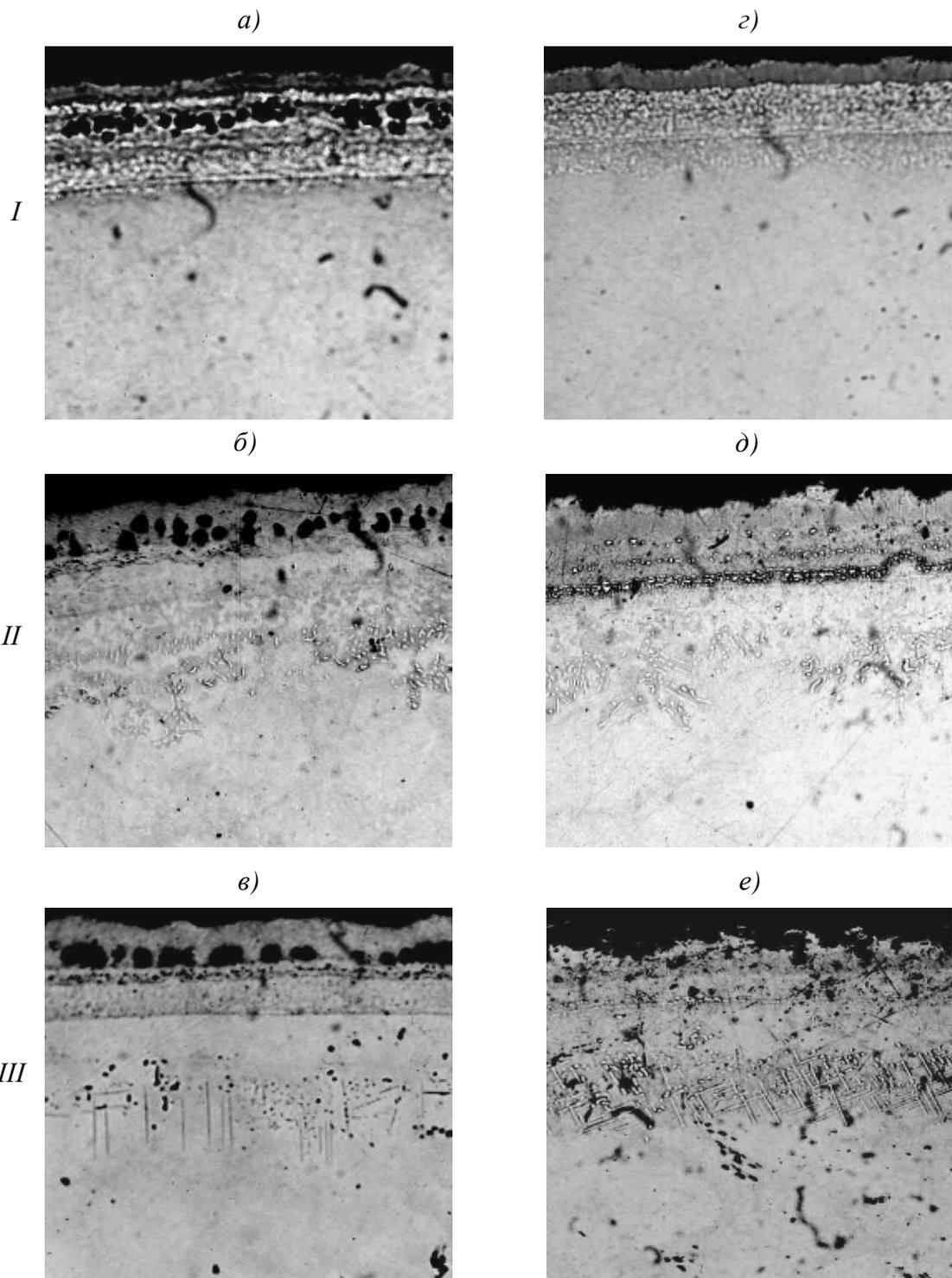


Рис. 4. Микроструктура ($\times 100$) покрытий на сплаве ЖС36 (*а-в* – ЖС36+СДП-2+ВСДП-18; *з* – СДП-2+ВСДП-18; *д, е* – МеС+СДП-2+ВСДП-18) после окисления в воздушной среде по режиму: *I* – 900°C, 600 ч; *II* – 1100°C, 200 ч; *III* – 1150°C, 200 ч

Таким образом, проведенный комплекс исследований показал, что для защиты от высокотемпературного окисления ренийсодержащих ЖС могут быть использованы многослойные ионно-плазменные покрытия системы $MeC+(Ni-Cr-Al-Y-(Ta,W))+(Al-Ni-Cr-Y)$. Введение в конструкцию жаростойких покрытий барьерных композиционных металлических слоев, содержащих карбиды металлов, в частности карбид хрома, снижает интенсивность образования ВРЗ и ограничивает ее глубину, что позволяет увеличить жаростойкость сплавов типа ЖС при температуре 1100°C на базе испытаний 500 ч, при сохранении характеристик длительной прочности сплавов ЖС36, ЖС55 и ВЖМ1-ВИ при температуре 1000°C на базе 100 ч.

Для снижения скорости процессов образования ВРЗ под алюминидными покрытиями на ЖС, легированных рением, при температурах 900–1000°C, могут использоваться также внутренние барьерные конденсированные слои того же состава, что и защищаемый никелевый сплав. Введение такого слоя не исключает возможности образования ТПУ фаз под покрытием при высоких температурах, но влияет на их количество и морфологию.

Для защиты от окисления рабочих лопаток турбин из ЖС, легированных рением, могут быть использованы серийные конденсационно-диффузионные ионно-плазменные покрытия СДП-2+ВСДП-16, ВСДП-9+ВСДП-18, дополненные барьерным слоем, сформированным при нанесении внутреннего слоя покрытия из сплавов системы Ni-Cr-Al-Y в присутствии ацетилен.

ЛИТЕРАТУРА

1. Walston W.S., Schaeffer J.C., Murphy W.H. A new type of microstructural instability in superalloys-SRZ /In.: Superalloys 1996 //The Minerals, Metals & Materials Society. 1996. P. 9–18.
2. Nickel-base superalloy and article with high temperature strength and improved stability: pat. 5455120 (US), Int. Cl C22C19/05P6, C22F1/10, 1995.10.03.
3. Method for making a coated Ni-base superalloy article of improved microstructural stability: pat. 5935353 (US), Int. Cl B32B15/01, C22C10/02, 1999.08.10.
4. Method for fabricating a coated superalloy stabilized against the formation of SRZ: pat. 111293 (SG), Int. Cl C23C14/06B, C23C14/16, 2005.05.30.
5. Ni-base superalloy having a coating system containing a diffusion barrier layer: pat. 2004142204 (US), Int. Cl C23C14/06B, C23C14/16US, 2004.07.22.
6. Method for substrate stabilization of diffusion alumunide coate nickel based superalloys: pat. WO 2006093759, Int. Cl C23C8/20, 2006.02.22.
7. Мубояджян С.А., Каблов Е.Н., Будиновский С.А., Помелов Я.А. Нанесение защитных покрытий на детали ионно-плазменным методом //Авиационная промышленность. 1997. №3–4. С. 65–70.
8. Мубояджян С.А., Будиновский С.А. Конденсированные и конденсационно-диффузионные покрытия для лопаток турбин из жаропрочных сплавов с направленной кристаллической структурой //МиТОМ. 1996. С. 15–18.
9. Способ защиты лопаток газовых турбин: пат. 2280096 Рос. Федерация. Бюл. 2006. №20.
10. Способ защиты лопаток газовых турбин: пат. 2283365 Рос. Федерация. Бюл. 2006. №25.