

С.А. Мубояджян¹, С.А. Будиновский¹, А.М. Гаямов¹, П.В. Матвеев¹

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЖАРОСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ И ЖАРОСТОЙКИЕ СЛОИ ДЛЯ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Рассмотрены высокотемпературные жаростойкие покрытия для защиты безуглеродистых жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС), легированных рением и рутением с рабочей температурой до 1150°C и жаростойкие металлические слои теплозащитных покрытий. Представлены результаты исследований влияния комплексного жаростойкого покрытия с металлокерамическим барьерным слоем на жаростойкость, структурную стабильность и длительную прочность безуглеродистых ЖНС, легированных рением и рутением (ВЖМ1, ВЖМ4). По результатам испытаний образцов из сплава ЖС36 с покрытиями на жаростойкость (1100°C, 1000 ч) проведен выбор жаростойкого металлического слоя теплозащитного покрытия, в качестве которого может быть использовано покрытие ВЖМС-2 (Ni-5Cr-12Al-1Hf)+Al.

Ключевые слова: теплозащитные покрытия, рабочие лопатки турбины, жаростойкие покрытия, металлокерамические слои, вторичная реакционная зона.

S.A. Muboyadjan, S.A. Budinovsky, A.M. Gayanov, P.V. Matveev

HIGH-TEMPERATURE HEAT-RESISTANT COATINGS AND HEAT-RESISTANT LAYERS FOR THERMOPROTECTIVE COATINGS

The high-temperature heat-resistant coatings were considered for the protection of carbon-free Ni-base superalloys, modified by rhenium and ruthenium, at the operating temperature to 1150°C along with the heat-resistant metallic layers of thermoprotective coating. The study results of the effect of complex heat-resistant coating with the metal-ceramic barrier layer upon the heat resistance, structural stability and stress rupture of carbon-free Ni-base superalloy, modified by rhenium and ruthenium (VGM1, VGM4) are given in the present paper. The selection of heat-resistant metallic layer of the thermoprotective coating, in particular, VGMS-2 (Ni-5Cr-12Al-1Hf)+Al was performed on the base of heat-resistance test (1100°C, 1000 h) results of GS 36 specimens.

Keywords: heat-resistant coatings, metal-ceramic layers, secondary reaction zone.

¹ Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Уровень рабочих температур уже существующих отечественных жаропрочных материалов для лопаток авиационных турбин позволяет реализовать новые конструкции авиационных двигателей, которые будут способны конкурировать с лучшими зарубежными образцами. Такая перспектива связана с созданием безуглеродистых жаропрочных никелевых литейных сплавов (БЖНС), легированных рением и рутением с рабочей температурой до 1150°C. Для защиты поверхности лопаток из этих сплавов от высокотемпературного окисления применяют жаростойкие и теплозащитные покрытия, разработка которых имеет ряд особенностей, отличающих их от покрытий, разработанных ранее.

Особенности элементного состава БЖНС приводят к тому, что при действии высоких температур под алюминидным покрытием в поверхностном слое сплавов с содержанием рения >3–5% (по массе) формируется так называемая вторичная реакционная зона (ВРЗ). Зона представляет собой слой металла под покрытием толщиной до 300–500 мкм, в котором происходит выделение топологически плотноупакованных фаз

(ТПУ) пластинчатой формы, представляющих собой интерметаллидные соединения никеля и тугоплавких металлов. Это явление может приводить к снижению длительной прочности сплава на 30–50% [1], что является недопустимым в особенности для рабочих лопаток турбин, представляющих собой тонкостенные конструкции (~1 мм). Для предотвращения или снижения интенсивности процесса формирования ВРЗ на границе сплава с покрытием было предложено формировать барьерные слои, препятствующие развитию процессов диффузионного обмена легирующими элементами покрытия с основой.

По результатам проведенных исследований было показано, что при введении в конструкцию жаростойких покрытий для БЖНС барьерных слоев на основе карбидов хрома или композиционных металлических слоев, содержащих карбиды хрома, снижается интенсивность формирования ВРЗ и ограничивается ее толщина, что позволяет увеличить жаростойкость БЖНС при сохранении характеристик длительной прочности сплавов. Для защиты от окисления рабочих лопаток турбин из БЖНС, легированных рением, могут быть использованы серийные конденсационно-диффузионные ионно-плазменные покрытия, дополненные барьерным слоем, сформированным при нанесении внутреннего слоя покрытия из сплавов в присутствии ацетилен. В этом случае конденсированный слой сплава системы Me–Cr–Al–Y представляет собой ($\gamma+\gamma'$)-матрицу на основе интерметаллида Ni_3Al и твердого раствора никеля, в которой содержатся частицы карбидов хрома [2–4].

На рис. 1 и 2 представлены результаты исследований влияния толщины барьерного слоя в покрытии [СДП-2+ C_2H_2]+СДП-2+ВСДП-16 на жаростойкость и микроструктурную стабильность образцов из сплава ВЖМ1. Результаты данных исследований показали, что наиболее благоприятным является барьерный слой толщиной 10–15 мкм. Увеличение толщины до 20 мкм и более способствует снижению жаростойкости и потере адгезии покрытия с подложкой.

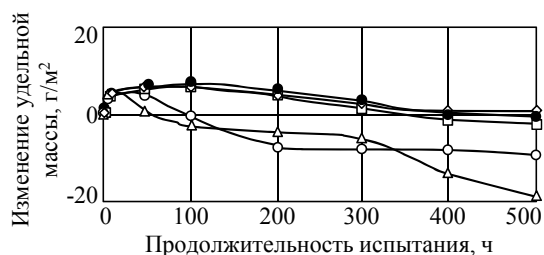


Рис. 1. Жаростойкость образцов из сплава ВЖМ1 с покрытием [СДП-2+ C_2H_2]+СДП-2+ВСДП-16 при температуре 1100°C и толщине барьерного слоя [СДП-2+ C_2H_2]: 5 (◇), 10 (□), 15 (●), 20 (○) и 30 мкм (Δ)

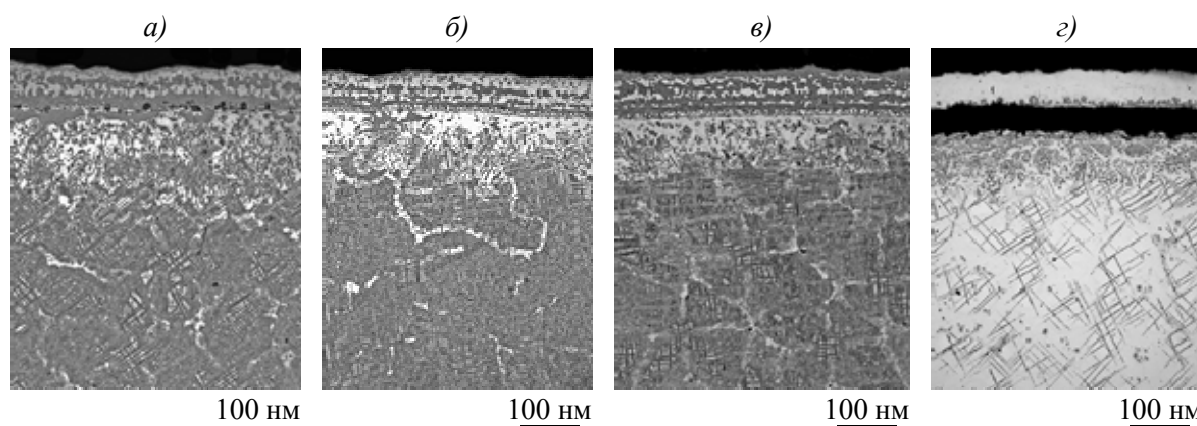


Рис. 2. Микроструктура ($\times 200$) образцов из сплава ВЖМ1 после испытаний при температуре 1100°C в течение 500 ч в условиях изотермического окисления с покрытием [СДП-2+ C_2H_2]+СДП-2+ВСДП-16 при толщине барьерного слоя 5 (а), 10 (б), 15 (в) и 20 мкм (г)

Исследование влияния покрытия [СДП-2+С₂Н₂]+СДП-2+ВСДП-16 на длительную прочность БЖНС проводилось на образцах из сплава ВЖМ4 на базах испытаний 100, 500 и 1000 ч при температуре 1150°С (рис. 3). Установлено, что с увеличением базы испытаний положительное влияние покрытия на предел длительной прочности увеличивается, и для базы 1000 ч прирост составляет ~15%. Это объясняется тем, что при высокотемпературных испытаниях барьерный слой [СДП-2+С₂Н₂] препятствует образованию ВРЗ.

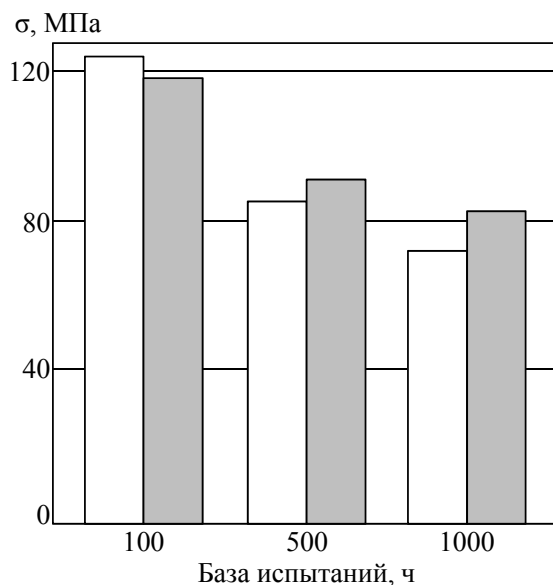


Рис. 3. Длительная прочность при температуре 1150°С образцов из сплава ВЖМ4 без покрытия (□) и с покрытием [СДП-2+С₂Н₂]+СДП-2+ВСДП-16 (■)

При использовании покрытий с композиционными барьерными слоями в области высоких температур в результате карбидных реакций возможно разрушение карбидов хрома и образование карбидов тугоплавких металлов, входящих в состав защищаемого сплава. Поэтому дальнейшее совершенствование жаростойких алюминидных покрытий с композиционными барьерными слоями связано с созданием композиций, содержащих оксиды металлов [5].

Наиболее эффективным средством защиты рабочих лопаток ГТД из БЖНС являются теплозащитные покрытия (ТЗП), поскольку их применение позволяет значительно (на 50°С и более) снизить рабочую температуру пера лопатки и, следовательно, повысить ее ресурс. Теплозащитные покрытия представляют собой комбинацию из внешнего керамического и внутреннего жаростойкого слоев. В качестве материала керамического слоя применяют диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия (yttria stabilized zirconia – YSZ). Диоксид циркония имеет низкую теплопроводность (<3 Вт/(м·К)), что обеспечивает теплозащитный эффект при нанесении ТЗП на поверхность лопаток турбин.

Жаростойкий внутренний слой ТЗП обеспечивает сцепление керамического слоя с подложкой и защиту поверхности лопатки от высокотемпературного окисления, поскольку YSZ является «прозрачным» для кислорода [6, 7].

Следует отметить, что требования к металлическому жаростойкому внутреннему слою ТЗП заметно отличаются от требований, предъявляемых к жаростойким защитным покрытиям. Он должен не только защитить поверхность от окисления, но и максимально долго препятствовать созданию условий для скола керамического слоя. В качестве переходного (или «клеящего») слоя на границе «керамика–металл» применяют тонкий слой оксида алюминия Al₂O₃, имеющего хорошую адгезию с жаростойким

слоем. Но при высоких температурах вследствие диффузионного взаимодействия с защищаемым сплавом в состав жаростойкого слоя ТЗП попадают тугоплавкие металлы. Образование оксидов тугоплавких металлов на границе «керамика–металл» увеличивает толщину и нарушает сплошность пленки Al_2O_3 . Не менее важными свойствами жаростойкого слоя ТЗП являются не только жаростойкость и термостойкость, но и низкая скорость окисления. Поэтому состав жаростойкого слоя ТЗП должен иметь ряд принципиальных отличий от состава наиболее жаростойкого на сегодняшний день серийного покрытия типа СДП-2+ВСДП-16.

В составе жаростойкого слоя необходимо наличие небольшого количества Hf или Zr [8, 9]. Данные элементы способствуют снижению скорости роста оксидного слоя, а также улучшению его адгезии к жаростойкому слою. Содержание хрома в соединительном слое должно составлять до 5–7%, что является достаточным для коррозионной стойкости ТЗП и значительно ниже, чем у серийного покрытия. Наличие в составе соединительного слоя Y является нежелательным, поскольку «островки» оксида иттрия в составе связующего слоя Al_2O_3 способствуют отслаиванию связующего слоя.

В соответствии с данными требованиями выполнены исследования экспериментальных покрытий системы Ni–Cr–Al–Hf–(Zr)+Al в сравнении с покрытием СДП-2+ВСДП-16 (толщина никелевых слоев составила 60 мкм, удельный привес Al и ВСДП-16: 45 г/м²).

Проведены испытания образцов из сплава ЖС36 с покрытиями на жаростойкость при температуре 1100°C в течение 1000 ч, результаты которых приведены на рис. 4. Видно, что покрытие ВЖМС-2+Al характеризуется наиболее плавным изменением массы в ходе высокотемпературной выдержки и по результатам испытаний имеет наименьшие весовые потери, что свидетельствует о стабильности и сплошности внешнего оксидного слоя Al_2O_3 .

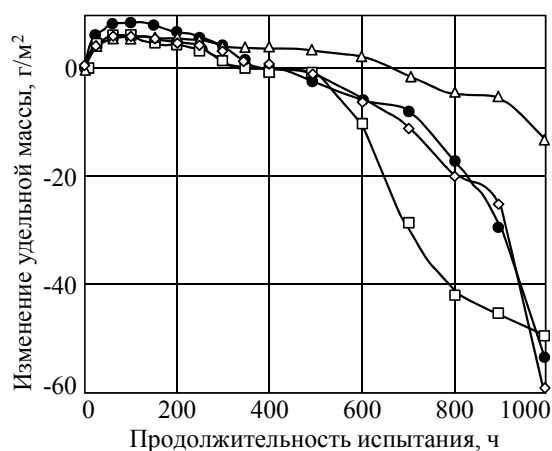


Рис. 4. Жаростойкость при температуре 1100°C в течение 1000 ч образцов из сплава ЖС36 с покрытиями ВЖМС-1+Al (◇), ВЖМС-3+Al (□), СДП-2+ВСДП-16 (●) и ВЖМС-2+Al (Δ)

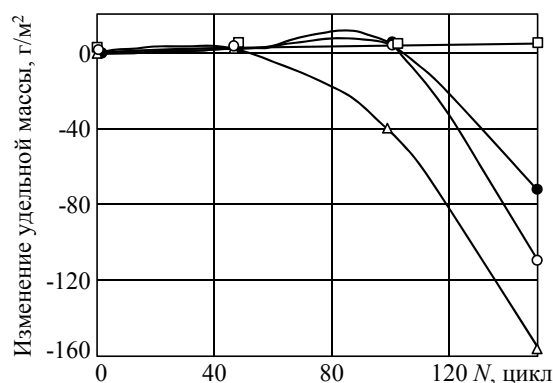


Рис. 5. Термостойкость при температуре до 1100°C в течение $N=150$ циклов («нагрев–охлаждение») образцов из сплава ЖС36 (Δ – без покрытия) с покрытиями СДП-2+ВСДП-16+(Zr–Gd–Y)O (●), ВЖМС-2+Al+(Zr–Gd–Y)O (□) и ВЖМС-3+Al+(Zr–Gd–Y)O (○)

Проведены испытания образцов из сплава ЖС36 с ТЗП с разными внутренними металлическими слоями и одним и тем же внешним керамическим слоем Zr–Y–Gd–O на термостойкость в условиях циклического нагрева. Цикл испытаний включал в себя выдержку образцов при температуре 1100°C в течение 50 мин с последующим охлаждением при комнатной температуре в течение 10 мин. Результаты испытаний пред-

ставлены на рис. 5. Видно, что ТЗП с внутренним слоем из сплава ВЖМС-2 имеет преимущество по сравнению с другими покрытиями, которые после 100 циклов испытаний имеют значительную потерю массы вследствие скола керамического слоя $Zr-Gd-Y-O$ с поверхности образцов.

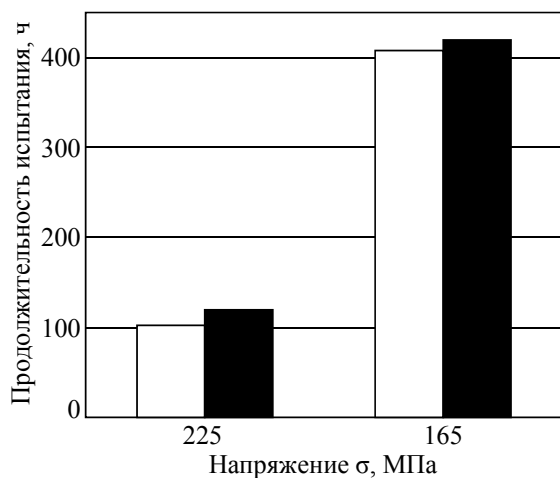


Рис. 6. Долговечность при температуре $1000^{\circ}C$ на базах испытаний 100 и 500 ч образцов из сплава ЖС36 без покрытия (\square) и с покрытием ВЖМС-2+Al+(Zr-Y)O (\blacksquare)

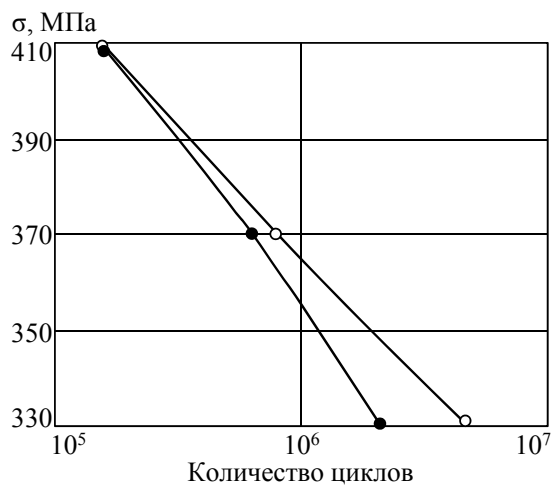


Рис. 7. Усталостная прочность при температуре $900^{\circ}C$ на базе испытаний $2 \cdot 10^7$ цикл образцов из сплава ЖС32 без покрытия (\bullet) и с покрытием ВЖМС-2+Al (\circ)

Выполнены исследования влияния покрытия ВЖМС-2+Al на механические свойства БЖНС. Результаты испытаний образцов из сплава ЖС36 на длительную прочность при температуре $1000^{\circ}C$ на базе 100 и 500 ч показаны на рис. 6, а образцов из сплава ЖС32 на многоцикловую усталость при температуре $900^{\circ}C$ – на рис. 7. Видно, что покрытие ВЖМС-2+Al не снижает прочностных свойств сплавов ЖС36 и ЖС32.

Следует подчеркнуть, что в связи с существующей вероятностью скола керамического слоя, жаростойкий подслоу ТЗП должен достаточно долго сохранять свои защитные свойства при температурах, которые имеют место на поверхности покрытия. Поэтому следует понимать, что, когда в зарубежных источниках говорится о теплозащитных эффектах $100^{\circ}C$ и более, рабочая температура на поверхности пера лопатки вряд ли может превышать рабочие температуры существующих жаропрочных никелевых сплавов и жаростойких алюминидных покрытий, иначе после разрушения и скола керамики возможно катастрофическое разрушение пера рабочей лопатки турбины.

ЛИТЕРАТУРА

- Walston W.S., Schaefer J.C., Murphy W.H. A new type of microstructural instability in superalloys – SRZ //In: Superalloys–1996. Warrendale, PA //TMS. 1996. P. 9–18.
- Будиновский С.А., Мубояджян С.А., Гаямов А.М., Косьмин А.А. Жаростойкие ионно-плазменные покрытия для лопаток турбин из никелевых сплавов, легированных рением //МиТОМ. 2008. №6. С. 31–36.
- Мубояджян С.А., Будиновский С.А., Гаямов А.М., Смирнов А.А. Получение керамических теплозащитных покрытий для рабочих лопаток турбин авиационных ГТД магнетронным методом //Авиационные материалы и технологии. 2012. №4. С. 3–8.
- Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Жаростойкие и теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 60–70.
- Будиновский С.А., Мубояджян С.А., Гаямов А.М., Степанова С.В. Ионно-плазменные жаростойкие покрытия с композиционным барьерным слоем для защиты от окисления сплава ЖС36-ВИ //МиТОМ. 2011. №1. С. 34–40.

6. Goward G.W. Progress in coatings for gas turbine airfoils //Surface and Coatings Technology. 1998. P. 73–79, 108–109.
7. Shafrik R., Sprague R. Superalloy technology – a perspective on critical innovations for turbine engines //Key Engineering Materials. 2008. V. 380. P. 113–134.
8. Hazel B., Rigney J., Gorman M., Boutwell B., Darolia R. Development of improved bond coat for enhanced turbine durability //Superalloys. 2008. P. 753–760.
9. Haynes J.A., Pint B.A., Porter W.D., Wright I.G. Comparison of Thermal Expansion and Oxidation Behavior of Various High-Temperature Coating Materials and Superalloys //Materials at High Temperature. 2003. P. 87–94.

REFERENS LIST

1. Walston W.S., Schaefer J.C., Murphy W.H. A new type of microstructural instability in superalloys – SRZ //In: Superalloys–1996. Warrendale, PA //TMS. 1996. P. 9–18.
2. Budinovskij S.A., Mubojadzhan S.A., Gajamov A.M., Kos'min A.A. Zharostojkie ionno-plazmennye pokrytija dlja lopatok turbin iz nikelovyh splavov, legirovannyh reniem [Heat-resistant ion-plasma coverings for shovels of turbines from the nickel alloys alloyed by rhenium] //MiTOM. 2008. №6. S. 31–36.
3. Mubojadzhan S.A., Budinovskij S.A., Gajamov A.M., Smirnov A.A. Poluchenie keramicheskikh teplozashhitnyh pokrytij dlja rabochih lopatok turbin aviacionnyh GTD magnetronnym metodom [Receiving ceramic heat-shielding coverings for working shovels of turbines of aviation GTD a magnetron method] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №4. S. 3–8.
4. Kablov E.N., Mubojadzhan S.A. Zharostojkie i teplozashhitnye pokrytija dlja lopatok turbiny vysokogo davlenija perspektivnyh GTD [Heat-resistant and heat-shielding coverings for shovels of the turbine of a high pressure of perspective GTD] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №5. S. 60–70.
5. Budinovskij S.A., Mubojadzhan S.A., Gajamov A.M., Stepanova S.V. Ionno-plazmennye zharostojkie pokrytija s kompozicionnym bar'ernym sloem dlja zashhity ot okislenija splava ZhS36-VI [Ion-plasma heat-resistant coverings with a composite barrier layer for protection against oxidation of an alloy of ZhS36-VI] //MiTOM. 2011. №1. S. 34–40.
6. Goward G.W. Progress in coatings for gas turbine airfoils //Surface and Coatings Technology. 1998. P. 73–79, 108–109.
7. Shafrik R., Sprague R. Superalloy technology – a perspective on critical innovations for turbine engines //Key Engineering Materials. 2008. V. 380. P. 113–134.
8. Hazel B., Rigney J., Gorman M., Boutwell B., Darolia R. Development of improved bond coat for enhanced turbine durability //Superalloys. 2008. P. 753–760.
9. Haynes J.A., Pint B.A., Porter W.D., Wright I.G. Comparison of Thermal Expansion and Oxidation Behavior of Various High-Temperature Coating Materials and Superalloys //Materials at High Temperature. 2003. P. 87–94.