

УДК 669.018.44:669.295:629.7.023.224

DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s5-61-66

*Д.А. Александров¹, С.А. Мубояджян¹, А.М. Гаямов¹, Д.С. Горлов¹***ИССЛЕДОВАНИЕ ЖАРОСТОЙКОСТИ И КИНЕТИКИ ИЗМЕНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА КОМПОЗИЦИИ ИЗ ТИТАНОВОГО СПЛАВА VT41 С ЖАРОСТОЙКИМИ ПОКРЫТИЯМИ**

Рассмотрены вопросы повышения жаростойкости титанового сплава VT41 путем применения ионно-плазменных защитных покрытий с барьерными слоями, а также влияния состава барьерного и основного слоя на повышение жаростойкости титанового сплава VT41. Исследована кинетика изменения элементного состава покрытий в процессе испытаний.

Ключевые слова: титановый сплав VT41, ионно-плазменные покрытия, барьерный подслой, жаростойкость, элементный состав, термостабильность.

Improvement of heat resistance of VT41 titanium alloy by application of ion-plasma coatings with barrier layers was considered. An effect of the barrier and base layer compositions on increase of heat-resistance of new VT41 titanium alloy was studied. Kinetics of elemental composition of coatings in the course of tests was investigated as well.

Keywords: VT41 titanium alloy, ion-plasma coatings, barrier sub-layer, heat resistance, elemental composition, thermal stability.

¹Федеральное 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

Введение

В настоящее время существует проблема применения в конструкции изделий из титановых сплавов, работоспособных при температурах выше 600°C [1]. Титановые сплавы обладают достаточной жаропрочностью, однако их применение при температурах 620°C и более ограничено вследствие активного поглощения ими кислорода из воздуха, приводящего к охрупчиванию [2, 3]. Поэтому разработанные титановые сплавы предназначены для эксплуатации при температурах не более 600°C. В ВИАМ проводятся работы, направленные на усовершенствование высокожаропрочных титановых сплавов типа VT25У, и создан новый сплав VT41, имеющий более высокую жаропрочность, а также разрабатываются ионно-плазменные эрозионно- и коррозионно-стойкие покрытия для титановых сплавов на рабочие температуры до 500°C. Создание жаростойких покрытий [4–6] для высокожаропрочных титановых сплавов позволит эксплуатировать их при температурах до 650°C, а это, в свою очередь, позволит заменить стальные лопатки компрессора ГТД на титановые с большим выигрышем по массе – до 15–20%.

Основными зарубежными разработчиками в области жаростойких покрытий и технологий их нанесения для защиты высокопрочных титановых сплавов при температурах выше 600°C являются: NASA, General Electric, United Technologies и Grumman Aerospace (США), MTU (Германия), Институт исследования металлов КАН (Китай). Зарубежные разработки в указанной области [7, 8]

связаны либо с созданием систем покрытий на основе хрома и алюминия, либо с созданием барьерного слоя, который защищает подложку от насыщения кислородом. Основными технологиями получения жаростойких покрытий на рабочих лопатках турбин за рубежом являются CVD, EB-PVD и LPPS-процессы, требующие для реализации в промышленных условиях сложного и дорогостоящего оборудования, что приводит к увеличению стоимости производства лопаток турбин (на 15% и более). В России для получения жаростойких покрытий из металлических сплавов, в том числе многокомпонентных, а также соединений металлов (карбидов, нитридов и оксидов) используют оригинальные вакуумно-плазменные технологии высоких энергий (ВПТВЭ) и технологии плазмохимического синтеза (ТПХС) [9, 10], не имеющие серийных аналогов за рубежом (разработка ВИАМ). Для нанесения жаростойких покрытий также широко применяются технологии ионного модифицирования и асистируемого осаждения покрытий [11–13]. В то же время проблема разработки промышленной технологии нанесения жаростойких покрытий на лопатки компрессора ГТД из жаропрочных титановых сплавов является актуальной задачей, так как позволяет использовать новые титановые сплавы при повышенных температурах (до 650°C).

В результате анализа литературных источников [11–13] выявлены следующие тенденции в области разработки жаростойких покрытий для титановых сплавов:

- повышение жаростойкости покрытия путем подбора его компонентов;
- создание внутренних барьерных слоев для снижения диффузионной активности между титановым сплавом и покрытием, а также для снижения уровня остаточных напряжений в покрытии путем выбора его конструкции и материалов на основе многокомпонентных сплавов;
- повышение ресурса получаемого покрытия путем применения покрытий новых систем.

Следует отметить, что при повышении жаростойкости титанового сплава путем применения защитного покрытия необходимо обеспечить снижение взаимной диффузии элементов основы и покрытия, так как это может снизить механические свойства поверхностного слоя титанового сплава.

В работе рассмотрена двухслойная конструкция жаростойкого покрытия, включающая в себя барьерный подслоя, препятствующий взаимной диффузии элементов покрытия и основы, и верхний жаростойкий слой. В качестве барьерных подслоев рассмотрены карбид и оксид титана (TiC и TiO), в качестве верхнего жаростойкого слоя – покрытие из сплава СДП-1 (система Ni–Co–Cr–Al–Y). Перед нанесением покрытия необходимо провести качественную обработку поверхности для обеспечения надежной адгезии покрытия на титановом сплаве [14].

Материалы и методы

Для оценки защитных свойств жаростойких покрытий проводили испытания образцов из титанового сплава BT41 с покрытиями и без них на жаростойкость. Испытания на жаростойкость проводили в атмосферной печи согласно ГОСТ 6130–71 при температуре 650°C на базе 100 и 500 ч. Изменение кинетики элементного состава покрытий в процессе испытаний, а также влияние состава барьерного и основного слоя на повышение жаростойкости титанового сплава BT41 рассматривали при помощи металлографических и металлофизических исследований. Микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) проводили на растровом электронном микроскопе JSM-6490LV с энергодисперсионным анализатором INCA-450 при увеличениях $\times 2000$ – 50000 . Металлографический анализ проводили на оптическом микроскопе с цифровой системой обработки изображения фирмы Olimpus при увеличениях до $\times 1000$. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре D/MAX-2500 фирмы Rigaku с монохроматиче-

ским Cu K_α -излучением.

На первом этапе работы проведен выбор барьерного подслоя для жаростойкого покрытия. С этой целью на предварительно обработанные при помощи виброгалтовки образцы-шайбы из титанового сплава BT41 были нанесены различные варианты подслоев из соединений TiC и TiO на установке МАП-3 с ассистированным осаждением покрытий. Результаты испытаний на жаростойкость титанового сплава BT41 с барьерными подслоями при температуре 650°C на базе 100 ч представлены на рис. 1.

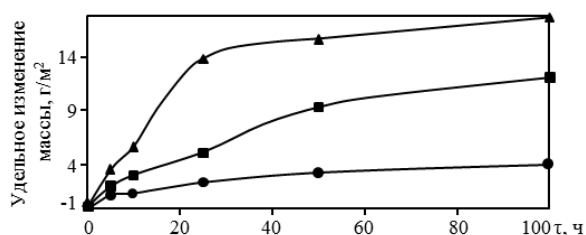


Рис. 1. Результаты испытаний на жаростойкость титанового сплава BT41 с барьерными подслоями TiO (■), TiC (▲) и без подслоя (●) при температуре 650°C в течение 100 ч

Результаты испытаний на жаростойкость показывают, что образцы с подслоем TiC имеют больший привес, который свидетельствует о более сильных процессах окисления. Проведены исследования фазового состава подслоев до и после испытаний на жаростойкость, результаты испытаний приведены в таблице.

По результатам испытаний на жаростойкость и исследований фазового состава подслоев TiC и TiO на образцах из титанового сплава BT41 установлено, что подслои TiC сильно окисляются (до оксида титана), что свидетельствует о его низкой термостабильности. Исходя из этого, в качестве барьерного слоя для дальнейших работ выбран подслои из соединения TiO.

На втором этапе работы на образцы из титанового сплава BT41 на ионно-плазменной установке МАП-3 были нанесены жаростойкие покрытия – как двухслойные композиции, так и отдельно барьерные подслои: TiO+СДП-1, TiO+(СДП-1)С+СДП-1, СДП-1.

На оптическом микроскопе проведены металлографические исследования нанесенных покрытий. Микроструктуры исследованных покрытий приведены на рис. 2.

Результаты металлографических исследований показывают, что толщины исследуемых покрытий

Результаты исследования фазового состава подслоев

Тип подслоя	Фазовый состав подслоя	
	в исходном состоянии	после испытаний на жаростойкость при 650°C в течение 100 ч
TiO	TiO (ГЦК)	TiO ₂
TiC	TiC (ГЦК), Ti ₆ C _{3,75} (гексагональная)	TiO ₂

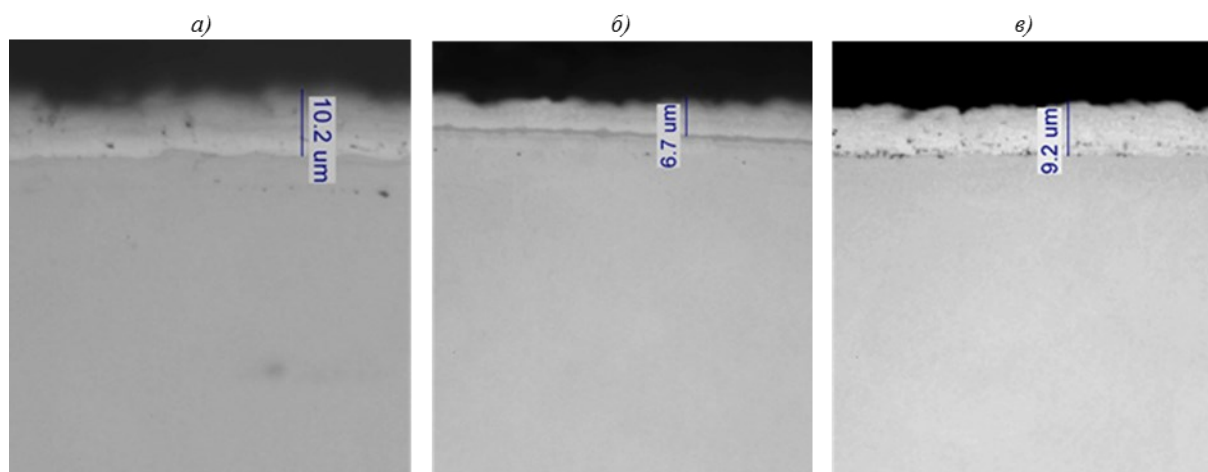


Рис. 2. Микроструктуры ($\times 1000$) жаростойких покрытий, нанесенных на титановый сплав ВТ41:
а – TiO+СДП-1; б – TiO+(СДП-1)С+СДП-1; в – СДП-1

Рис. 3. Кривые удельного изменения массы образцов из титанового сплава ВТ41 с жаростойкими покрытиями TiO+СДП-1 ($\blacklozenge$), TiO+(СДП-1)С+СДП-1 ($\blacktriangle$), СДП-1 ($\blacksquare$) и без покрытия ($\bullet$) после испытаний на жаростойкость при температуре 650°C в течение 100 ч

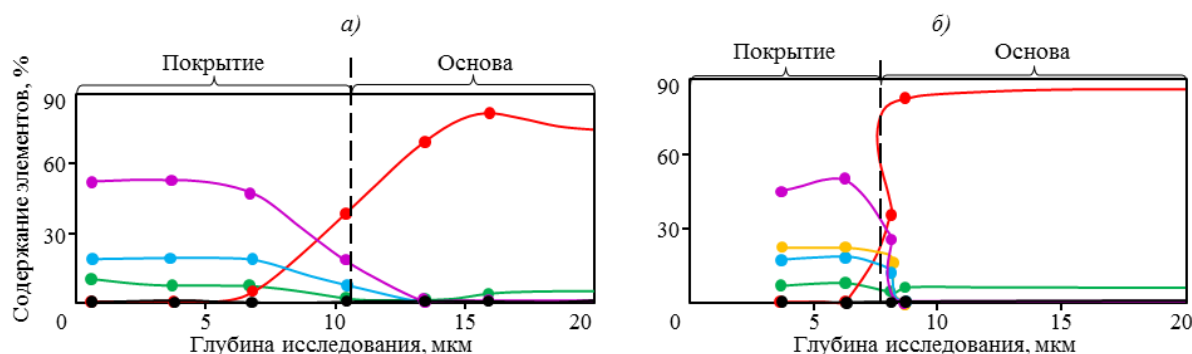
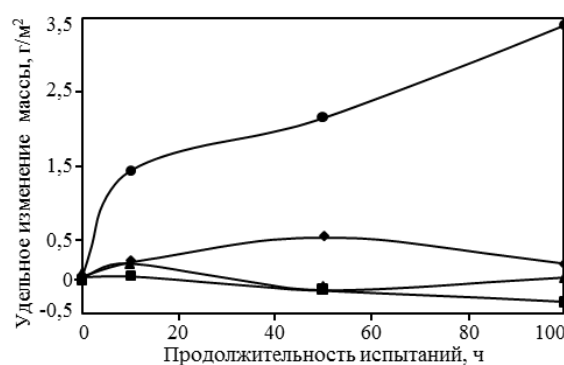


Рис. 4. Кинетика изменения элементного состава покрытий TiO+СДП-1 (а) и TiO+(СДП-1)С+СДП-1 (б) на образцах из титанового сплава ВТ41 в исходном состоянии: $\bullet$ – Al, $\bullet$ – Ti, $\bullet$ – Cr, $\bullet$ – Co, $\bullet$ – Ni, $\bullet$ – Mo

находятся в пределах от 6,7 до 10,2 мкм. Подслой из соединения TiO имеет толщину ~ 3 мкм (см. рис. 2, а), карбидный подслой (СДП-1)С: ~ 1 –2 мкм (на рис. 2, б показан темным цветом).

Проведены испытания на жаростойкость нанесенных композиций подслоев с покрытиями и без них (рис. 3).

Результаты испытаний на жаростойкость показывают, что все исследованные покрытия обеспечивают существенное увеличение жаростойкости

титанового сплава ВТ41. После испытаний на жаростойкость проведено исследование кинетики изменения элементного состава покрытий до и после испытаний на жаростойкость. Результаты МРСА представлены на рис. 4 и 5.

На образце из титанового сплава ВТ41 с покрытием TiO+СДП-1 проведены качественные спектральные исследования кислорода по всей глубине покрытия в сравнении с поверхностным слоем образца без покрытия (рис. 6). По результа-

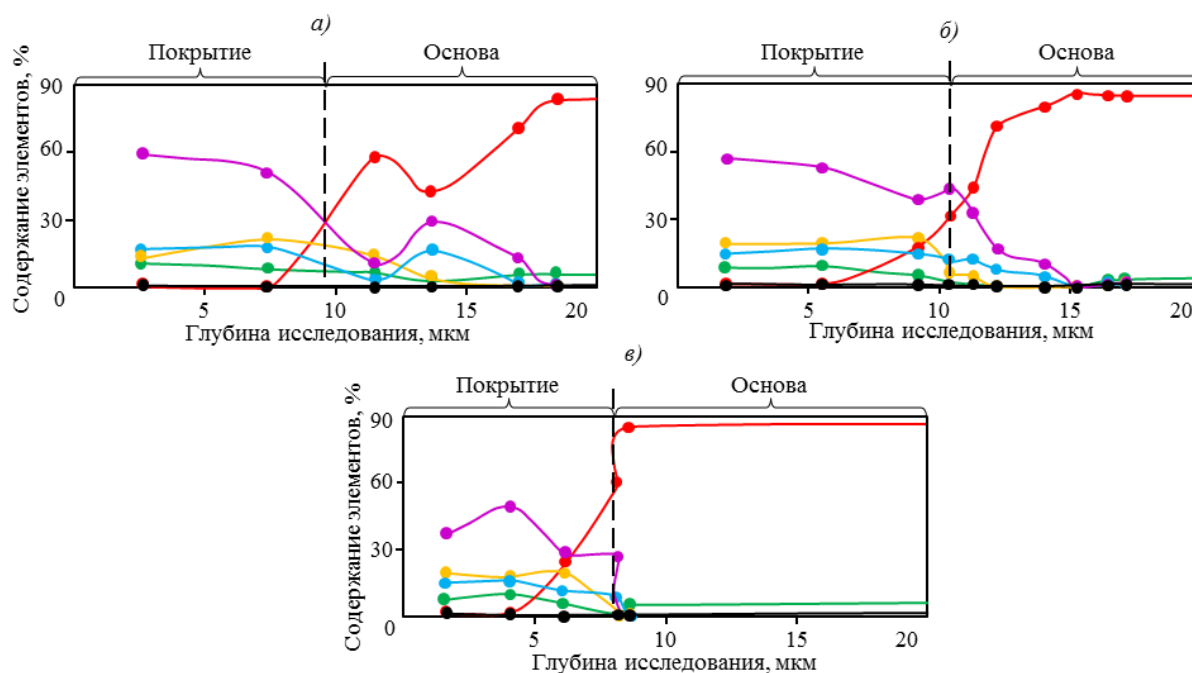


Рис. 5. Кинетика изменения элементного состава покрытий СДП-1 (а), $\text{TiO}+\text{СДП-1}$ (б) и $\text{TiO}+(\text{СДП-1})+\text{СДП-1}$ (в) на образцах из титанового сплава ВТ41 после испытаний на жаростойкость при температуре 650°C в течение 100 ч: ● – Al, ● – Ti, ● – Cr, ● – Co, ● – Ni, ● – Mo

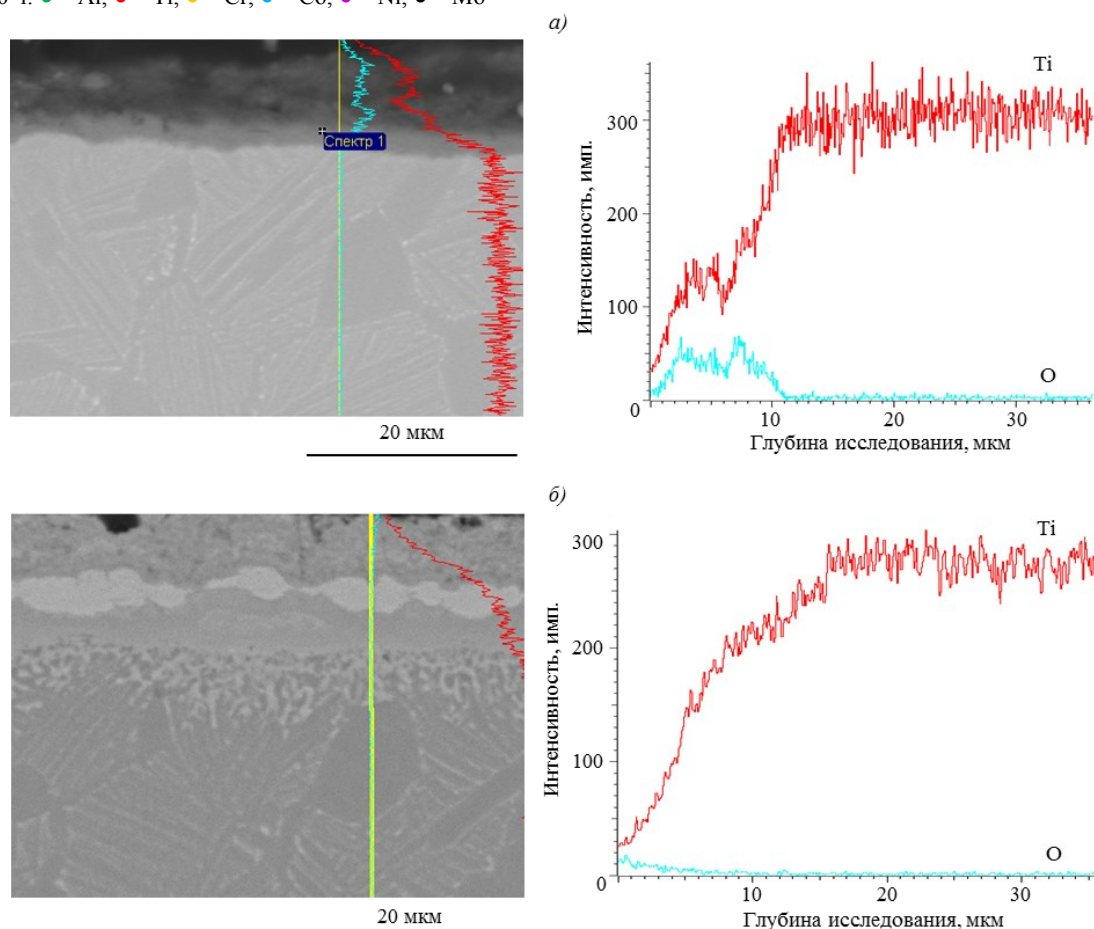


Рис. 6. Распределение титана (—) и кислорода (—) в образце из титанового сплава ВТ41 без покрытия (а) и с покрытием $\text{TiO}+\text{СДП-1}$ (б) после испытаний на жаростойкость при температуре 650°C в течение 100 ч

там исследования построен график, на котором видно, что кривая кислородного спектра для образца из титанового сплава BT41 с покрытием TiO+СДП-1 более пологая, чем для образца без покрытия.

Результаты

По результатам испытаний на жаростойкость образцов из титанового сплава BT41 с покрытиями TiO+СДП-1, TiO+(СДП-1)С+СДП-1 и СДП-1 видно, что все исследованные композиции существенно повышают сопротивление окислению защищаемой основы, что объясняется достаточно большим содержанием алюминия и хрома в сплаве СДП-1. Алюминий и хром в составе покрытия обеспечивают повышение жаростойкости благодаря образованию плотных оксидов на поверхности покрытия, существенно уменьшая окислительные процессы [15, 16]. Установлено, что наибольшей жаростойкостью обладает двухслойная композиция, состоящая из барьерного подслоя из соединения TiO и верхнего жаростойкого слоя из сплава СДП-1 (см. рис. 1 и 3).

Результаты микрорентгеноспектрального анализа показывают, что покрытия TiO+СДП-1, TiO+(СДП-1)С+СДП-1 в целом сохраняют термостабильность в процессе испытаний, т. е. элементный состав покрытия изменяется незначительно (см. рис. 4 и 5). Показано также, что барьерные подслои в покрытиях TiO+СДП-1 и TiO+(СДП-1)С+СДП-1 обеспечивают снижение скорости встречной диффузии никеля и титана из покрытия и основы, предохраняя поверхностный слой основы от разупрочнения [17]. Следует отметить, что применение карбидов по некоторым литературным источникам в защитных покрытиях нежелательно

[17]. Качественные исследования кислорода в образцах из титанового сплава BT41 с покрытием TiO+СДП-1 и без покрытия показали меньшее содержание кислорода в защитном покрытии, чем в окисленном слое образца титанового сплава BT41 без покрытия. Это свидетельствует о том, что исследуемые покрытия защищают сплав BT41 от окисления.

Обсуждение и заключения

Проведены исследования жаростойкости образцов из титанового сплава BT41 с подслоями из соединений TiC и TiO. Для исследований выбран подслон из соединения TiO. Предложены варианты композиций из титанового сплава BT41 с жаростойкими покрытиями TiO+СДП-1, TiO+(СДП-1)С+СДП-1 и СДП-1 и проведены их испытания на жаростойкость при температуре 650°C в течение 100 ч. Проведены исследования кинетики изменения элементного состава композиций из титанового сплава BT41 с жаростойкими покрытиями. Установлено, что исследуемые жаростойкие покрытия (при средней толщине до 10,2 мкм) существенно повышают сопротивление титанового сплава BT41 окислению. Исследования кинетики изменения элементного состава композиции «титановый сплав BT41–жаростойкое покрытие» показывают, что барьерный подслон из соединения TiO обеспечивает снижение встречной диффузии элементов верхнего слоя жаростойкого покрытия и титанового сплава при температуре испытаний. Показано, что для повышения жаростойкости титанового сплава BT41 при температурах до 650°C возможно применение ионно-плазменных покрытий составов: TiO+СДП-1, TiO+(СДП-1)С+СДП-1 и СДП-1.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 7–17.
2. Кашапов О.С., Новак А.В., Ночовная Н.А., Павлова Т.В. Состояние, проблемы и перспективы создания жаропрочных титановых сплавов для деталей ГТД //Труды ВИАМ. 2013. №3. Ст. 02 (viam-works.ru).
3. Кашапов О.С., Павлова Т.В., Ночовная Н.А. Влияние режимов термической обработки на структуру и свойства жаропрочного титанового сплава для лопаток КВД //Авиационные материалы и технологии. 2010. №2. С. 8–14.
4. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Ионное травление и модифицирование поверхности ответственных деталей машин в вакуумно-дуговой плазме //Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение». 2011. №SP2. С. 149–163.
5. 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.
6. 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.
7. Kuranishi T., Habazaki H., Konno H. Oxidation-resistant multilayer coatings using an anodic alumina layer as a diffusion barrier on γ -TiAl substrates //Surface and Coatings Technology. 2005. V. 200. №7. P. 2438–2444.
8. Cvijovic I., Jovanovic V.T., Perusko D. Cyclic oxidation behavior of Ti₃Al-based alloy with Ni–Cr protective layer //Corrosion Science. 2008. V. 50. №7. P. 1919–1925.
9. Косьмин А.А., Будиновский С.А., Мубояджян С.А., Булавинцева Е.Е. Защитные жаростойкие покрытия для интерметаллидного титанового сплава //Сварочное производство. 2013. №6. С. 35–37.

10. Мубояджян С.А., Александров Д.А., Горлов Д.С., Егорова Л.П., Булавинцева Е.Е. Защитные и упрочняющие ионно-плазменные покрытия для лопаток и других ответственных деталей компрессора ГТД //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 71–81.
11. Мубояджян С.А., Луценко А.Н., Александров Д.А., Горлов Д.С. Исследование возможности повышения служебных характеристик лопаток компрессора ГТД методом ионного модифицирования поверхности //Труды ВИАМ. 2013. №1. Ст. 02 (viam-works.ru).
12. Мубояджян С.А., Александров Д.А., Горлов Д.С. Нанослойные упрочняющие покрытия для защиты стальных и титановых лопаток компрессора ГТД //Авиационные материалы и технологии. 2011. №3. С. 3–8.
13. Мубояджян С.А., Помелов Я.А. Защитные покрытия для лопаток компрессора ГТД /В сб.: Авиационные материалы и технологии. Вып. «Высокожаропрочные материалы для современных и перспективных газотурбинных двигателей и прогрессивные технологии их производства». М.: ВИАМ. 2003. С. 116–131.
14. Сибилева С.В., Каримова С.А. Обработка поверхности титановых сплавов для обеспечения адгезионных свойств (обзор) //Авиационные материалы и технологии. 2013. №S2. С. 25–35.
15. Swadźba L., Maciejny A., Formanek B., Liberski P., Podolski P., Mendala B., Gabriel H., Poznańska A. Influence of coatings obtained by PVD on the properties of aircraft compressor blades //Surface and Coatings Technology. 1996. V. 78. №1–3. P. 137–143.
16. Александров Д.А., Мубояджян С.А., Горлов Д.С., Коннова В.И. Повышение эрозионной и коррозионной стойкости стальных лопаток компрессора ГТД с помощью нанослойного покрытия //Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2013. №4. С. 1–7.
17. Хорев А.И., Белов С.П., Глазунов С.Г. Металловедение титана и его сплавов. М.: Металлургия. 1992. 352 с.