

С.А. Мубояджян¹, А.Г. Галоян¹

КОМПЛЕКСНЫЕ ТЕРМОДИФФУЗИОННЫЕ ЖАРОСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ БЕЗУГЛЕРОДИСТЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ НА НИКЕЛЕВОЙ ОСНОВЕ

Показано, что защита от высокотемпературной газовой коррозии монокристаллических лопаток турбин перспективных ГТД из безуглеродистых жаропрочных сплавов (БЖС) с высоким содержанием тугоплавких элементов (Re, Ta) возможна при помощи комплексных жаростойких и теплозащитных покрытий, получаемых при различном сочетании химических и физических методов осаждения покрытий.

Предложен оригинальный процесс нанесения комплексного жаростойкого термодиффузионного покрытия с барьерным слоем на основе тугоплавких карбидов матрицы для защиты БЖС от высокотемпературной газовой коррозии.

Ключевые слова: термодиффузионные жаростойкие покрытия, поверхность внутренней полости лопаток, современные безуглеродистые жаропрочные сплавы, рений, цементация, барьерный слой, ТПУ фазы, вторичная реакционная зона.

S.A. Muboyadjan¹, A.G. Galoyan¹

COMPLEX THERMODIFFUSION HIGH-TEMPERATURE COATINGS FOR Ni-BASE CARBON-FREE SUPERALLOYS

It was stated, that the protection against the high-temperature gaseous corrosion for single – crystal turbine blades, made of carbon – free superalloys (CFS) with the high content of refractory elements (Re, Ta) for advanced GTE turbine blades was possible with the use of complex high-temperature and thermoprotective coatings being produced with the various combination of chemical and physical deposition methods.

The original deposition process was suggested for producing the complex high-temperature thermodiffusion coatings with the barrier layer on the base of refractory matrix carbides for the CFS protection against the high – temperature gaseous corrosion.

Keywords: thermodiffusion high-temperature coatings, inner blade cavity surface, present-day carbon-free superalloys, rhenium, cementation, barrier layer, 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

В ВИАМ в лаборатории высокотемпературных покрытий для деталей ГТД разработаны комплексные жаростойкие термодиффузионные алюминидные и хромоалюминидные покрытия для защиты поверхности внутренней полости лопаток ТВД ГТД из современных безуглеродистых жаропрочных сплавов (БЖС) от высокотемпературного окисления, а также барьерные слои, предохраняющие такие сплавы от растворения их поверхности элементами покрытия и тормозящие формирование под покрытием пластинчатых ТПУ фаз – вторичной реакционной зоны (ВРЗ). Такое комплексное жаростойкое покрытие предохраняет БЖС от диффузии в него элементов покрытия и позволяет защитить внутреннюю полость лопаток, работающих при температуре до 1000°C [1].

Жаростойкие покрытия для защиты поверхности внутренней полости лопаток турбин из БЖС

Известные способы защиты поверхности внутренней полости лопаток турбин из современных БЖС путем их алитирования или хромоалитирования не обеспечивают требуемый ресурс покрытия и могут быть использованы только при очень ограниченном ресурсе лопатки (не более 150 ч). Это связано с тем, что сформированный на этих сплавах диффузионный слой не имеет переходной зоны, состоящей преимущественно из карбидов, ограничивающей диффузию алюминия и хрома из покрытия в БЖС, а также диффузию легирующих элементов из БЖС в покрытие. При этом для БЖС диффузия алюминия и хрома из покрытия в сплав приводит к образованию ВРЗ под покрытием. Одновременно с этим вследствие диффузии легирующих элементов из покрытия в БЖС резко снижается жаростойкость покрытия [1].

Для создания работоспособного покрытия на поверхности внутренней полости лопаток из БЖС перед формированием на поверхности жаростойкого алюминидного покрытия, требуется нанесение специального барьерного слоя, препятствующего возникновению ВРЗ. С целью получения барьерного слоя исследованы процессы термодиффузионного насыщения БЖС тугоплавкими элементами: рением и танталом, одностадийное насыщение поверхности рением совместно с иттрием и углеродом и процесс насыщения поверхности танталом совместно с углеродом [2], а также процесс термодиффузионного насыщения поверхности БЖС углеродом.

Процесс насыщения поверхности рением проводился в камерной печи, в атмосфере воздуха при 1000°C в течение 4 ч. В качестве источника рения использовался перренат калия. На рис. 1 показана микроструктура насыщенного слоя на сплаве ЖС32 после диффузионного отжига в вакууме при 1050°C в течение 3 ч.

Микрорентгеноспектральные исследования показывают, что во внешнем слое покрытия (рис. 2) образуется твердый раствор никеля в рении с содержанием рения до ~77% (по массе), а во внутреннем слое (на границе сплава с покрытием) – твердый раствор рения в никеле с содержанием рения до ~6–7% (по массе), что превышает содержание рения в сплаве ЖС32.

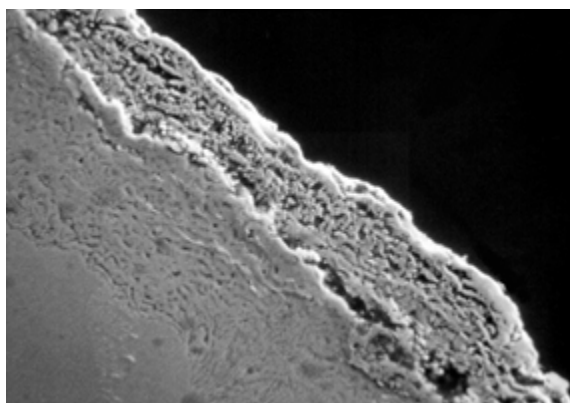


Рис. 1. Микроструктура ($\times 1000$) поверхности сплава ЖС32 после насыщения рением при 1000°C в течение 4 ч и электрохимического травления

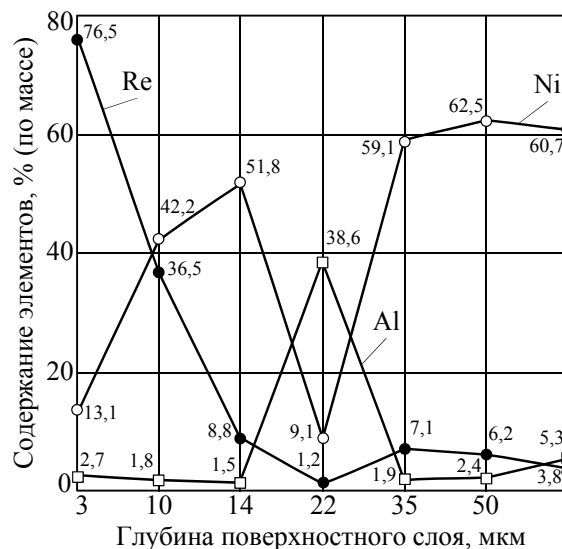


Рис. 2. Содержание рения, алюминия и никеля в поверхностном слое глубиной 50 мкм сплава ЖС32 (по данным микрорентгеноспектрального анализа)

С целью выявления полученных фаз и их расположения по глубине слоя, проведен послойный фазовый анализ, при котором полученный после насыщения слой послойно (7–20 мкм) растворялся с выделением фаз, содержащихся в исследуемом микрослое.

Результаты послойного фазового анализа образца из сплава ЖС32 после насыщения рением (при 1000°C в течение 4 ч) представлены в таблице.

Фазовый состав по глубине поверхностного слоя сплава ЖС32, насыщенного рением*

Глубина анализируемого слоя, мкм	Фазовый состав
7	Твердый раствор на основе Re
14	Твердый раствор на основе Re, фазы Ni ₁₇ Re ₈ и Al ₃ Ni ₅
30	Твердый раствор на основе Ni, фазы Ni ₃ Al, Al ₃ Ni ₅ , AlNi, Al ₃ Ni ₁₇ , Ni ₁₇ Re ₈ , Ni (гексагональный) по типу Mg
50	Твердый раствор на основе Ni, фазы Ni ₃ Al, Ni ₁₇ Re ₈ , Ni (гексагональный) по типу Mg
60	Подложка – сплав ЖС32

* Исследования проводила ведущий научный сотрудник Г.А. Морозова (ВИАМ).

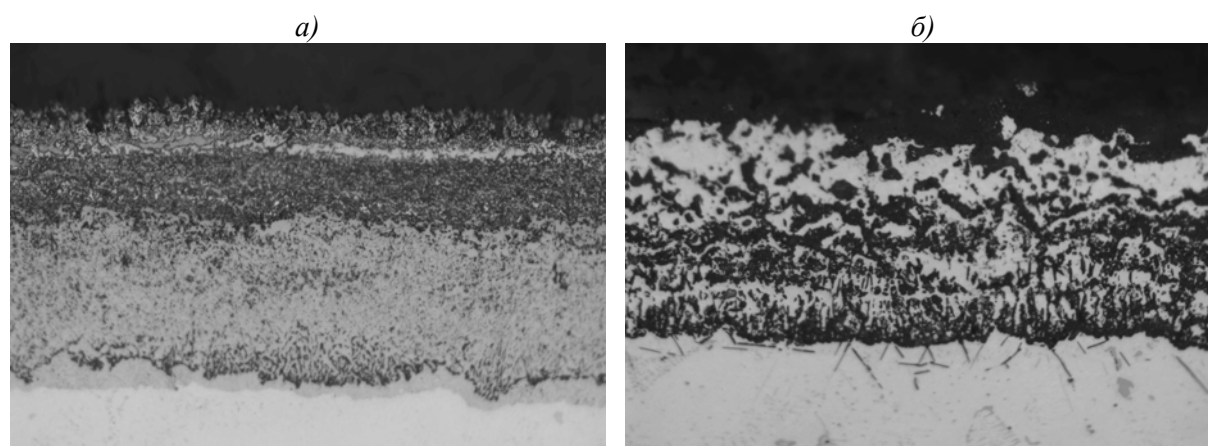


Рис. 3. Микроструктура ($\times 1000$) сплава ЖС32 с комплексным жаростойким покрытием (Re+Al) в исходном состоянии (а) и после испытания на жаростойкость при 1000°C в течение 700 ч (б)

Методом растровой электронной микроскопии проведены исследования образцов из сплава ЖС32 после насыщения рением при 1000°C в течение 4 ч (привес по Re: 6,5 г/м²), алитирования по режиму 950°C в течение 2 ч (привес по Al: 50 г/м²), вакуумного отжига (по режиму 1050°C, 3 ч) и испытания на жаростойкость по режиму 1000°C, 700 ч (рис. 3). Исследование показало, что комплексное жаростойкое покрытие системы «рений + алюминидное покрытие + термообработка» не обладает достаточной жаростойкостью, так как рений, интенсивно диффундируя через покрытие к поверхности, превращается в летучий оксид Re₃O₇. Таким образом (учитывая также высокую стоимость рения), данный метод является неэффективным для защиты БЖС от высокотемпературного окисления.

Исследован процесс одностадийного насыщения сплава ЖС6У рением совместно с иттрием и углеродом. Насыщение поверхности БЖС проводилось из расплава перрената иттрия (по режиму 1000°C, 4 ч) в камерной печи в среде СО и СО₂. На рис. 4, а показана рентгенограмма с поверхности образца после насыщения, полученная на дифрактометре D/MAX-2500. Видно, что насыщенный слой состоит из фаз: Re, YC_{0,4}, Y₂O₃.

углеродного порошка и дистиллированной воды при температурах 900–1100°C в течение 2–8 ч. Выбранная фракция порошка углерода обеспечивала легкое заполнение (легкое удаление) внутренней полости лопатки порошком или пастой на основе углеродного порошка. На рис. 5 показана температурная зависимость величины удельного привеса по углероду на поверхности образцов из БЖС (ЖС36, ЖС40, ВЖМ1, ВЖМ3, ВЖМ4) в процессе термомодифицирующего насыщения.

Рентгеноструктурные исследования образцов (рис. 6) из сплава ВЖМ4 после процесса насыщения поверхности углеродом показали, что поверхностный диффузионный слой содержит мелкодисперсные карбиды тугоплавких элементов матрицы Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 , TaC .

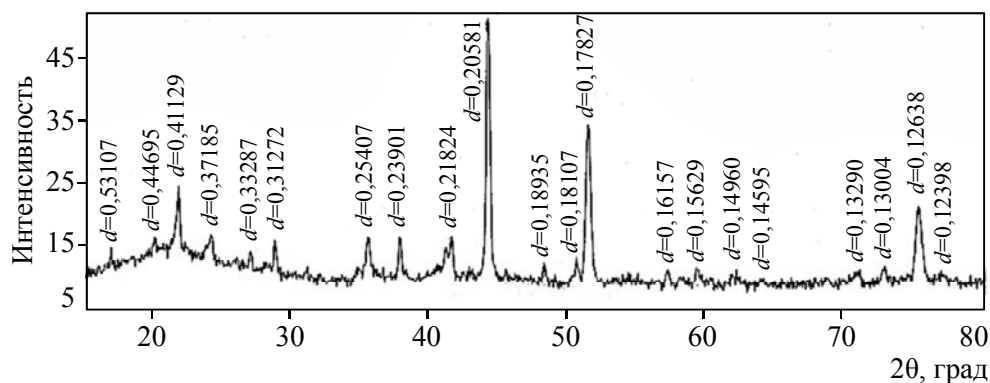


Рис. 6. Дифрактограмма сплава ВЖМ4 после насыщения поверхности углеродом с удельным привесом по углероду на поверхности 4 г/м^2

Методом растровой электронной микроскопии исследована микроструктура этих образцов (рис. 7). Показано, что после насыщения углеродом основная часть карбидов (светлые точки на фотографиях микроструктуры сплава) преимущественно расположена около поверхности образца (на глубине до 20–30 мкм). Карбиды имеют округлую форму. Размер крупных карбидов в диаметре достигает 0,5 мкм, диаметр видимых (зависит от максимального разрешения микроскопа) мелких карбидов составляет $<0,1 \text{ мкм}$. На образцах с удельным привесом по углероду на поверхности 4 г/м^2 , карбиды наблюдаются на расстоянии от поверхности до 50 мкм. После насыщения поверхности БЖС углеродом, проводится порошковое хромирование, алитирование и вакуумный отжиг при 1050°C в течение 3 ч – для окончательного формирования защитного алюминидного покрытия.

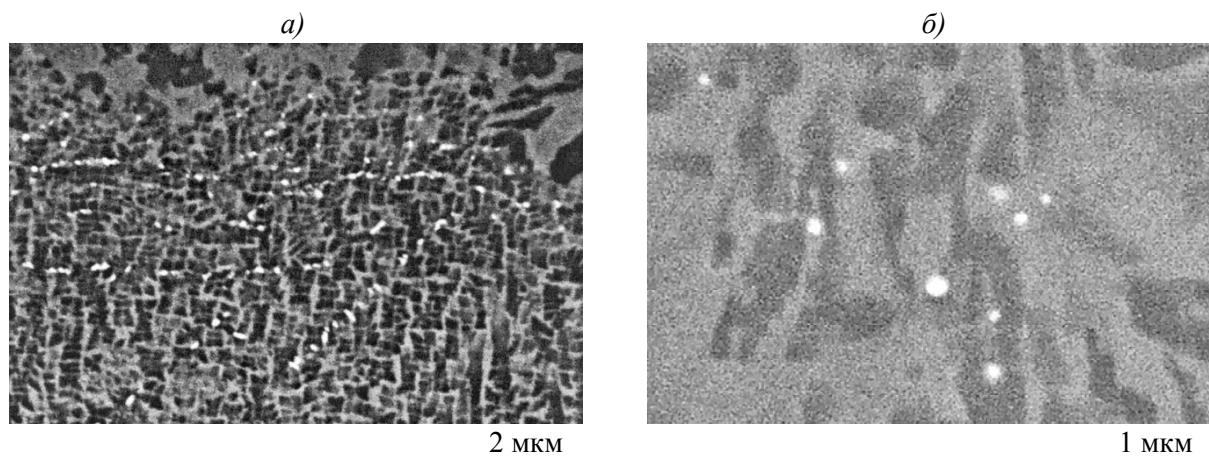


Рис. 7. Микроструктура (*a* – $\times 7000$; *б* – $\times 18000$) образцов из сплава ВЖМ4 после насыщения поверхности углеродом с привесом 4 г/м^2 (светлые точки – карбиды)

На рис. 8 показана микроструктура комплексного защитного термодиффузионного хромоалюминидного покрытия на поверхности БЖС (ЖСКС2, ЖС36 и ВЖМ4) после термодиффузионных порошковых процессов цементации, хромирования, алитирования и вакуумного отжига. Видно, что на поверхности БЖС формируется хромоалюминидное диффузионное покрытие с характерной двухзонной структурой – внешним жаростойким слоем на основе фазы NiAl (I) и внутренним мелкодисперсным переходным диффузионным слоем (II) на основе карбидов из тугоплавких карбидообразующих элементов сплава и фазы Ni₃Al, что характерно для обычных жаростойких сплавов с карбидным упрочнением.

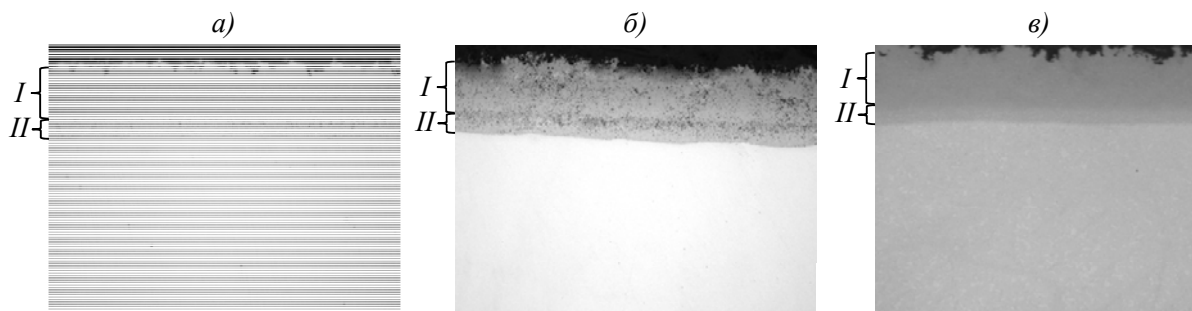


Рис. 8. Микроструктура ($\times 500$) безуглеродистых жаропрочных сплавов ЖСКС2 (а), ЖС36 (б) и ВЖМ4 (в) с комплексным термодиффузионным жаростойким хромоалюминидным покрытием с барьерным слоем на основе тугоплавких карбидов матрицы: $(3,5-3,8 \text{ г/м}^2)\text{C} + (6-8 \text{ г/м}^2)\text{Cr} + (45-48 \text{ г/м}^2)\text{Al}$.

I – жаростойкий слой на основе NiAl;

II – переходная зона на основе тугоплавких карбидов матрицы

За последнее время была разработана опытно-промышленная технология нанесения комплексного жаростойкого алюминидного покрытия с барьерным слоем типа: $(3-5 \text{ г/м}^2)\text{C}$ (цементация)+СДП-2 ($60-80 \text{ мкм}$)+ВСДП-16 ($40-50 \text{ г/м}^2$) – для защиты внешней поверхности лопаток турбин ГТУ и ГТД из БЖС на никелевой основе. Изучены процессы термодиффузионного насыщения поверхности БЖС хромом и алюминием

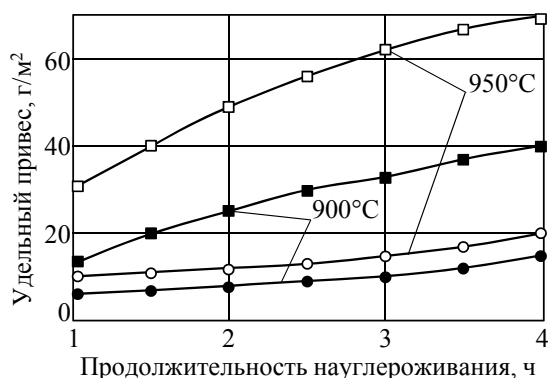


Рис. 9. Зависимость величины удельного привеса по хрому и алюминию на поверхности сплава ЖС36 после науглероживания (удельный привес по углероду $\Delta m_{\text{C}}=3,5 \text{ г/м}^2$) от режимов насыщения (\square, \blacksquare – алитирование, \circ, \bullet – хромирование)

по результатам исследований разработана новая технология порошкового хромирования и алитирования поверхности внутренней полости лопатки ТВД из БЖС. Впервые в мировой практике была создана опытно-промышленная технология термодиффузионного нанесения комплексного жаростойкого покрытия на поверхность внутренней полости лопаток ТВД ГТУ и ГТД из БЖС на никелевой основе типа: $(3-5 \text{ г/м}^2)\text{C}$ (цементация)+ $(8-15 \text{ г/м}^2)\text{Cr}$ (хромирование)+ $(25-45 \text{ г/м}^2)\text{Al}$ (алитирование).

Исследования влияния комплексных термодиффузионных покрытий на характеристики механической прочности литейных никелевых БЖС для лопаток ТВД ГТД с монокристаллической структурой (длительная прочность и усталость) показали, что разработанные комплексные хромоалюминидные покрытия не ухудшают механических свойств исследованных сплавов ЖС36, ЖС32У, ЖСКС2.

Таким образом, насыщение поверхности БЖС углеродом перед нанесением алюминидного покрытия обеспечивает длительную защиту внутренней полости охлаждаемой лопатки турбины из жаропрочного безуглеродистого сплава, что может найти применение при освоении этих сплавов в промышленности.

Полученные к настоящему времени в ВИАМ результаты позволяют считать, что использование термодиффузионных процессов насыщения поверхности жаропрочных никелевых сплавов тугоплавкими элементами и углеродом имеют решающее значение для повышения ресурса и надежности лопаток турбин из современных БЖС для монокристаллического литья.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А., Будиновский С.А., Галоян А.Г. Защитные и упрочняющие покрытия лопаток турбин ГТД /В сб. трудов Международной науч.-технич. конф. «Научные идеи С.Т. Кишкина и современное материаловедение». М.: ВИАМ. 2006. С. 55–65.
2. Мубояджян С.А., Галоян А.Г. Термодиффузионные процессы насыщения поверхности жаропрочных сплавов тугоплавкими элементами и углеродом //Технология легких сплавов. 2007. №2. С. 114–120.

REFERENCES LIST

1. Kablov E.N., Mubojadzhjan S.A., Budinovskij S.A., Galojan A.G. Zashhitnye i uprochnjajushhie pokrytija lopatok turbin GTD [Protective and strengthening coatings turbine blades GTE] /V sb. trudov Mezhdunarodnoj nauch.-tehnic. konf. «Nauchnye idei S.T. Kishkina i sovremennoe materialovedenie». M.: VIAM. 2006. S. 55–65.
2. Mubojadzhjan S.A., Galojan A.G. Termodiffuzionnye processy nasyshhenija poverhnosti zharo-prochnyh spлавov tugoplavkimi jelementami i uglerodom [Thermal diffusion processes of surface saturation superalloys refractory elements and carbon] //Tehnologija legkih spлавov. 2007. №2. S. 114–120.