УДК 669.018.44:669.245

### doi: 10.18577/2071-9140-2015-0-3-27-37

А.Г. Галоян<sup>1</sup>, С.А. Мубояджян<sup>1</sup>, Д.С. Кашин<sup>1</sup>

## ФОРМИРОВАНИЕ ТЕРМОДИФФУЗИОННЫХ БАРЬЕРНЫХ СЛОЕВ НА ПОВЕРХНОСТИ БЕЗУГЛЕРОДИСТЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ РЕНИЙ- И РЕНИЙ-РУТЕНИЙСОДЕРЖАЩИХ СПЛАВОВ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ЦЕМЕНТАЦИИ

Рассмотрен процесс вакуумной цементации поверхности деталей и монокристаллических лопаток турбины газотурбинного двигателя (ГТД) из рений и рений-рутенийсодержащих безуглеродистых жаропрочных сплавов (БЖС) на никелевой основе с целью формирования барьерного слоя, состоящего из карбидов тугоплавких элементов матрицы, для последующего нанесения диффузионного алюминидного покрытия применительно к проблеме защиты поверхности внутренней полости монокристаллических лопаток турбины высокого давления (ТВД) из БЖС. Показано, что барьерный слой на основе карбидов тугоплавких элементов препятствует образованию под жаростойким покрытием при длительной высокотемпературной эксплуатации вторичной реакционной зоны, разупрочняющей сплав. Исследована кинетика процесса вакуумной цементации БЖС, определены режимы цементации этих сплавов. Исследован фазовый состав поверхностного слоя после цементации.

Ключевые слова: лопатки турбин, безуглеродистый жаропрочный никелевый рений- и ренийрутенийсодержащий сплав, высокотемпературная газовая коррозия, термодиффузионные жаростойкие покрытия, поверхность внутренней полости лопаток, барьерный слой, термодиффузионное насыщение поверхности углеродом, вторичная реакционная зона (ВРЗ), топологически плотноупакованные фазы (ТПУ фазы).

The formation of a barrier layer based on carbides of the refractory elements of rhenium and rhenium ruthenium containing high temperature nickel based superalloys during vacuum cementation is studied for the subsequent deposition of a diffusion aluminide coating to protect the surfaces of the inner space of the single crystal blades of high pressure turbine in a gas turbine engine that is made of rhenium and rhenium ruthenium containing high temperature superalloys. The barrier layer is shown to prevent the formation of a secondary reaction zone, which softens an alloy, under a heat resistant coating during long term high temperature operation. The kinetics of vacuum cementation of rhenium and rhenium ruthenium containing high temperature alloys is investigated. The phase composition of the surface layer after carburizing is studied.

**Keywords:** superalloys, turbine blades, diffusion barrier coating; oxidation resistant coating; protective coating; hot temperature corrosion, vacuum cementation, secondary reaction zone (SRZ); topologically close packed phases (TCP phases).

<sup>1</sup>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

## Введение

Для защиты лопаток турбин из жаропрочных сплавов от высокотемпературного окисления широко используются диффузионные алюминидные покрытия [1, 2]. Высокие защитные свойства этих покрытий в основном определяются свойствами моноалюминида никеля (NiAl, β-фаза) – основы внешнего слоя диффузионного алюминидного покрытия. Диффузионные алюминидные покрытия получают методами шликерного, порошкового алитирования или насыщением из газовой фазы (методы газового циркуляционного насыщения, CVD-процесс). Технология получения алюминидных покрытий включает диффузионное насыщение поверхности алюминием или алюминием совместно с легирующими покрытие элементами одним из известных методов, а также

высокотемпературную вакуумную термообработку для формирования исходной структуры покрытия и снижения внутренних напряжений.

Легирование диффузионных алюминидных покрытий одним или несколькими элементами (Pt, Cr, Y, Si, Hf, B, Co) повышает защитные свойства этих покрытий в области температур 900– 1050°С и позволяет существенно повысить их долговечность [3]. Общим для всех процессов получения диффузионных алюминидных покрытий является использование галогенидов металлов – в основном хлоридов.

Диффузионные алюминидные покрытия, широко используемые в промышленности для защиты деталей с равноосной или направленной структурой из никелевых жаропрочных сплавов (ЖС) с карбидным упрочнением, имеют внешний слой на основе жаростойкой β-фазы и внутренний переходный слой с гетерофазным строением на основе интерметаллидной матрицы из Ni<sub>3</sub>Al с фазами на основе тугоплавких элементов: карбиды, μ-фаза и другие электронные соединения.

Внутренний переходный слой отделяет жаропрочный сплав от покрытия и является (вследствие большого содержания карбидов) естественным барьером, многократно снижающим диффузионную активность при высокой температуре между внешним слоем алюминидного покрытия, содержащим >25% (по массе) алюминия, и основой (ЖС), содержание алюминия в которой обычно не превышает 5-6% [4]. Поэтому бо́льшая часть алюминия из внешнего слоя покрытия расходуется на поддержание поверхностной пленки на основе оксида алюминия, предохраняющей от высокотемпературного окисления систему «сплав-покрытие». При этом интегральное содержание алюминия (в г/м<sup>2</sup>) и легирующих элементов во внешнем слое покрытия определяет ресурс покрытия, а соответственно и изделия из ЖС с покрытием при фактических условиях эксплуатации.

При использовании известных процессов получения алюминидного покрытия методом диффузионного насыщения поверхности монокристаллических лопаток из БЖС возникает проблема, связанная с тем, что сформированный на этих сплавах диффузионный слой не имеет переходной зоны, состоящей преимущественно из карбидов. Такая зона характерна только для диффузионного покрытия на лопатках турбины из обычных углеродсодержащих ЖС. Отсутствие переходной зоны у диффузионного покрытия, препятствующей диффузии алюминия и хрома из покрытия в ЖС, приводит в процессе работы лопатки к быстрому снижению концентрации легирующих элементов в покрытии вследствие их диффузии в поверхностный слой материала лопатки. При этом (из-за диффузии) в поверхностном слое материала лопатки из БЖС на большой глубине, намного превышающей толщину покрытия, нарушается баланс элементов с образованием новых фаз, а также вторичной реакционной зоны (BP3, secondary reaction zone - SRZ), состоящей из хрупких, топологически плотноупакованных пластинчатых фаз (ТПУ фаз), которые обычно располагаются по нормали к поверхности раздела «сплавпокрытие» и снижают прочностные характеристики БЖС: длительную жаропрочность, предел усталости, термостойкость (ТПУ фазы являются хрупкими электронными соединениями переходных элементов [5, 6]). В жаропрочном сплаве ТПУ фазы выделяются в форме пластин из у-твердого раствора и служат источником преждевременного зарождения и распространения трещин, приводящих к хрупкому разрушению (рис. 1), а также, связывая значительное количество основных легирующих элементов (хром, вольфрам, рений), обедняют ү-фазу, снижая

эффективность твердорастворного упрочнения [7]. Установлено, что основными причинами образования ВРЗ под алюминидным покрытием являются диффузия алюминия из покрытия в подложку, наличие рения в составе сплава и его ликвация в дендритной структуре ЖС, а также остаточные напряжения в поверхности сплава [8–12].



Рис. 1. Микроструктура (×400) рений-рутенийсодержащего жаропрочного никелевого сплава ВЖМ4 с жаростойким алюминидным покрытием ( $\Delta m_{\rm AI}$ =40 г/м<sup>2</sup>) без барьерного слоя после испытаний на жаростойкость по режиму 1000°С, 700 ч

Одновременно с этим вследствие диффузии алюминия и других элементов, легирующих покрытие, в БЖС значительно снижается жаростойкость покрытия вследствие фазового перехода NiAl—Ni<sub>3</sub>Al. Использование известных диффузионных покрытий для защиты БЖС путем их порошкового или газоциркуляционного алитирования или хромоалитирования не обеспечивает требуемый ресурс покрытия (эксплуатация лопаток с данными покрытиями очень ограничена (~100 ч)). Следует отметить, что ресурс рабочих лопаток турбины современных теплонапряженных ГТД составляет несколько тысяч часов и более.

Для повышения термической стабильности жаростойких покрытий и сохранения прочностных характеристик БЖС в контакте с покрытием в процессе эксплуатации, необходима разработка специального барьерного слоя, препятствующего возникновению BP3 или сдерживающего чрезмерное развитие этой зоны в поверхностном слое БЖС. Для внешней трактовой поверхности лопаток ГТД эта проблема решается путем использования ионно-плазменных барьерных слоев на основе соединений металлов (карбидов, оксикарбидов или нитридов) [13-26]. Однако область применения таких покрытий ограничена защитой только внешней поверхности пера лопатки турбины вследствие особенностей ионно-плазменного технологического процесса.

Данная статья посвящена вопросам создания термодиффузионного барьерного слоя под жаростойким алюминидным покрытием на поверхности внутренней полости рабочих и сопловых лопаток турбины высокого давления ГТД из рений- и рений-рутенийсодержащих БЖС, а также исследованию некоторых свойств этих покрытий.

### Материалы и методы

Процессы газовой цементации поверхности образцов и лопаток из БЖС с целью формирования барьерного слоя проводили в вакуумной печи для химико-термической обработки (ХТО). Процесс диффузионного алитирования проводили в контейнерах из жаропрочного сплава в камерных электропечах сопротивления в воздушной атмосфере [27].

Для исследования процессов вакуумной цементации и алитирования использовали образцы в виде дисков диаметром 10–15 мм и толщиной ~2–5 мм из равноосных жаропрочных сплавов ЖС6У и ЖС26 и безуглеродистых жаропрочных сплавов типа ЖС36, ЖС40, ВЖМ3, ВЖМ4, ВЖМ5 и ЖСКС2, а также монокристаллические рабочие лопатки ТВД из сплавов ЖС36 и ВЖМ5. Для испытания образцов с покрытиями на жаростойкость использовали цилиндры из указанных сплавов с монокристаллической структурой диаметром 10 мм и высотой 40 мм. Для определения длительной жаропрочности и усталостной прочности образцов из БЖС с диффузионными покрытиями использовали стандартные образцы.

Предварительная подготовка поверхности образцов и лопаток включала обезжиривание поверхности с последующим обдувом поверхности образцов сухим электрокорундом и промывку в ультразвуковой ванне для удаления остатков электрокорунда. Для очистки поверхности внутренней полости лопаток применяли гидроабразивную обработку с последующим удалением абразива из внутренней полости лопаток путем продува чистым сжатым воздухом и ультразвуковой очистки.

Для подготовки порошковых смесей, необходимых для алитирования, использовали стандартное оборудование: шкаф вытяжной, барабансмеситель, барабан для размола компонентов смеси, сушильный шкаф и др.

Исследования покрытий проводили с использованием металлографических микроскопов Versamet-2 и GX-51 (фирма Olympus) и рентгеновского дифрактометра с монохроматическим Си К<sub>а</sub>-излучением. При проведении фазового анализа использовали банк рентгенограмм фаз «PHAN». Для фазового анализа применяли панорамную съемку в угловом интервале 10-85 град. Исследование элементного состава и микроструктуры покрытия проводили методами микрорентгеноспектрального анализа и растровой электронной микроскопии на аппарате Суперпроб (JCMA-733, фирма Jeol, Япония): диапазон регистрируемых микроанализатором элементов от В (Z=5) до U (Z=92), локальность анализа 1 мкм<sup>2</sup>, глубина анализа ~1 мкм. Исследования свойств композиций «жаропрочный сплавдиффузионное алюминидное покрытие» проводили на образцах для оценки жаростойкости металлов (ГОСТ 6130-71), определения характеристик длительной прочности (ГОСТ 10145) и выносливости (ГОСТ 25.502).

### Результаты

В работе представлены результаты исследований процесса вакуумной газовой цементации поверхности образцов и лопаток из БЖС. В отличие от известного процесса порошкового диффузионного насыщения углеродом поверхности образцов и лопаток из БЖС [28] процесс насыщения углеродом проводится в вакуумной печи для химико-термической обработки ВХТ-16-12 с нагревателями из композиционного материала на основе углерода. В качестве источника углерода для насыщения поверхности образцов и лопаток из БЖС использовали ацетилен ( $C_2H_2$ ). Степень насыщения углеродом поверхности образцов контролировали гравиметрическим способом по удельному привесу (г/м<sup>2</sup>) на образцах.

Отработку процесса газовой цементации проводили на механически обработанных образцах из сплавов ЖС36, ЖС40 и ВЖМ5 размером 10×10 мм, толщиной 2,5–3,5 мм с площадью поверхности ~3 см<sup>2</sup>.

Процесс вакуумной цементации включает следующие стадии:

- подготовка поверхности;
- процесс насыщения;
- контроль процесса.
- Подготовка поверхности

Поверхность образцов перед цементацией обдувают электрокорундом марки F 100 до формирования однородной матовой поверхности, а затем – чистым сжатым воздухом. После этого образцы промывают в течение 1–1,5 мин в ультразвуковой ванне и обезжиривают в спирте (или нефрасе).

Процесс насыщения заключается:

в нагреве печи с загруженными образцами до температуры насыщения при давлении в камере ≤5·10<sup>-4</sup> мм рт. ст.;

 в заполнении ацетиленом камеры до рабочего давления и выдержке образцов при этом давлении в течение заданного технологическим режимом времени (работа в динамическом вакууме);

– в завершении процесса насыщения поверхности углеродом путем закрытия подачи ацетилена в камеру и его откачки из камеры до ≤5 · 10<sup>-4</sup>мм рт. ст.;

– в вакуумном отжиге (ВО) образцов после насыщения по режиму  $(1050-1100)\pm10^{\circ}$ С в течение 0,5–1 ч при давлении в камере  $<5\cdot10^{-4}$  мм рт. ст.;

 в отключении нагрева печи и выгрузке деталей (после достижения температуры ≤200–300°С).

Контроль процесса проводят расчетногравиметрическим способом и путем визуального осмотра. Для этого рассчитывается удельный привес по углероду на контрольных образцах расчетно-гравиметрическим способом с использованием аналитических весов с точностью измерения ±10<sup>4</sup> г. Визуальный осмотр деталей проводят с целью отбраковки образцов, имеющих неравномерную

#### Таблица 1

Портоние на рт. от	Удельный привес по углероду, г/(м <sup>2</sup> ·ч), при температуре, °С			
давление, мм рт. ст.	900	950	1000	
0,1+0,01	-	2,6–4,4	7,4-8,3	
0,5+0,01	—	4,6–5,6	8,6–9,8	
1+0,1	1–1,4	6,6–7,0	10,3–12,1	

Зависимость скорости цементации поверхности образцов из сплавов ЖСЗ6 и ВЖМ5 от температуры и давления (при постоянной продолжительности насыщения 34 мин)

окраску поверхности. Поверхности образцов и деталей должны иметь равномерную светлую окраску с оттенками серого цвета (допускается слабая пятнистость по контролируемым поверхностям).

Экспериментально установлено, что для всех типов рассмотренных в работе БЖС заметное диффузионное насыщение поверхности углеродом начинается при температуре 900°С, поэтому исследования проводили при температурах 900, 950 и 1000°С и давлении 0,1–1 мм рт. ст. Продолжительность процесса во всех случаях постоянна и составляет 34 мин. Степень насыщения углеродом поверхности образцов из БЖС оценивалась по удельному, отнесенному к площади поверхности образца, изменению массы образца, которая определяется режимом насыщения (температурой, давлением и продолжительностью процесса). Результаты исследования представлены в табл. 1.

По данным табл. 1 видно, что проводимые при температуре 1000°С и давлении 0,1–1 мм рт. ст. процессы имеют большие скорости насыщения (7,4–12,1 г/( $M^2$ ·ч)), поэтому становится сложно контролировать удельный привес по углероду. Экспериментально установлено, что проводимые при температуре 950°С и давлении 0,1–0,5 мм рт. ст. процессы имеют достаточную скорость насыщения (2,6–5,6 г/( $M^2$ ·ч)) и обладают хорошей повторяемостью. По скорости насыщения преимущество имеют процессы, проводимые при температуре 950°С и давлении 0,5–1 мм рт. ст.

Металлографические исследования образцов и лопаткок после вакуумной цементации проводили на микроскопе GX-51 (фирма Olympus). Исследованы образцы из сплавов ЖСЗ6 и ВЖМ5 после вакуумной цементации (с привесом по углероду от 1 до 7 г/м<sup>2</sup>) и вакуумного отжига. Микроструктура цементованного слоя на образцах из сплавов ЖСЗ6 и ВЖМ5 и лопатке ТВД из сплава ЖСЗ6 после вакуумной цементации представлена на рис. 2.

По результатам исследований микроструктуры цементованного слоя на лопатке ТВД из сплава ЖСЗ6 установлено, что толщина насыщенного слоя на поверхности внутренней полости и внешней трактовой поверхности лопатки, а также толщина науглероженного слоя на поверхности перфорационных отверстий совпадают – слой получается равномерным и имеет одинаковую толщину (~170 мкм) по всей высоте лопатки – от замка до торца (см. рис. 2,  $\partial$ -ж).

Металлографическими и металлофизическими исследованиями образцов из сплава ЖСЗ6 после вакуумной цементации (удельный привес по углероду  $\Delta m_{\rm C}=4,5$  г/м<sup>2</sup>) выявлено, что в поверхностном слое образцов формируется двухзонный слой (рис. 3, а). Первая зона представляет собой наиболее насыщенный углеродом слой толщиной от 2 до 10 мкм (в зависимости от значения удельного привеса по углероду), где содержание углерода достигает 33% (по массе) (рис. 3, б), и который проявляется только после травления (в качестве травителя использовали плавиковую кислоту) в виде четко сформированной белой (рис. 4, б) либо черной (в случае перетрава, см. рис. 4, а) полосы поверхности образцов. Вторая на зона (диффузионный слой) состоит из двух слоев (слои *1* и 2 – см. на рис. 4, *a*), имеющих толщину 22–24 и 30-32 мкм соответственно. После высокотемпературного вакуумного отжига толщина второй зоны увеличивается (см. рис. 4, б) – до 53-55 (слой 1) и 67-69 мкм (слой 2). Диффузионный слой с зонами 1 и 2 также проявляется после травления, однако в некоторых случаях его видно в оптический микроскоп при небольшом увеличении (×200) на поле шлифа без травления. Общая толщина диффузионного слоя (зона 1+зона 2) зависит от режима вакуумного отжига и возрастает пропорционально увеличению температуры и продолжительности выдержки.

Рентгенофазовый анализ поверхности образцов из сплава ЖС40 в исходном состоянии и после вакуумной цементации ( $\Delta m_C=4,5 \text{ г/m}^2$ ) показал, что после насыщения углеродом (в вакууме) в поверхностном слое наблюдаются линии карбида тантала, а также свободный углерод и карбид хрома Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> (рис. 5).

О наличии свободного углерода в поверхностном слое образцов после вакуумной цементации косвенно свидетельствует черный цвет поверхности образцов. Установлено, что после высокотемпературного вакуумного отжига, цементации при температуре  $1100^{\circ}$ С и давлении  $<5 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст. и выдержки при этой температуре в течение 30 мин поверхность образцов становится чистой, блестящей и приобретает характерный металлический цвет. Предположительно в процессе высокотемпературного вакуумного отжига часть свободного углерода с поверхности образцов испаряется,

# АВИАЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ



Рис. 2. Микроструктура цементованного слоя на поверхности образцов из сплавов ЖСЗ6 (а, б) и ВЖМ5 (в, г), на лопатке ТВД (д, е, ж) и контрольном образце из сплава ЖСЗ6 (з)



	б)			
Элемент	Содержание элемента, %			
	по массе	атомный		
С	33,04	69,80		
Al	5,85	5,50		
Nb	0,71	0,19		
Мо	0,64	0,17		
Ti	2,22	1,18		
Cr	3,14	1,53		
Со	5,96	2,57		
Ni	42,04	18,17		
W	5,41	0,75		
Re	0,98	0,13		

Рис. 3. Элементный анализ поверхности образца из сплава ЖС36 после цементации ( $\Delta m_C$ =4,5 г/м<sup>2</sup>) без отжига: *а* – микроструктура покрытия; *б* – элементный состав зоны 1



Рис. 4. Микроструктура образца из сплава ЖСЗ6 после цементации ( $\Delta m_{\rm C}$ =3 г/м<sup>2</sup>): *а* – без отжига (зоны *1* и *2* – глубина 22–24 и 30–32 мкм соответственно); *б* – после отжига 1050°С, 1 ч (зоны *1* и *2* – глубина 53–55 и 67–69 мкм соответственно)



Рис. 5. Дифрактограмма образца из сплава ЖС40 в исходном состоянии (*a*) и после вакуумной цементации ( $\delta$ ,  $\Delta m_C$ =4,5 г/м<sup>2</sup>)



Рис. 6. Внешний вид образцов из сплавов ЖС36 и ВЖМ5 после цементации при  $950^{\circ}$ С и давлении 0,5+0,01 мм рт. ст. в течение 34 мин, без отжига (*a*), после вакуумного отжига при  $1100^{\circ}$ С в течение 30 мин (*б*)

часть – диффундирует в подложку с образованием диффузионной зоны (рис. 6).

На микротвердомере ПМТ-3 проведены замеры микротвердости цементованного слоя на образце из сплава ВЖМ5 после вакуумной цементации ( $\Delta m_{\rm C}$ =4,5 г/м<sup>2</sup>) при нагрузке 50 г. Данные измерения показали, что твердость насыщенного слоя приблизительно в 2–3 раза больше твердости основы (рис. 7).

Исследована микроструктура образца из сплава ВЖМ5 после вакуумной цементации при 950°С и давлении 1 мм рт. ст. в течение 0,75 ч ( $\Delta m_C$ =4,9 г/м<sup>2</sup>), вакуумного отжига при 1100°С и давлении <4·10<sup>-4</sup> мм рт. ст. в течение 0,5 ч и порошкового алитирования ( $\Delta m_{Al}$ =37 г/м<sup>2</sup>). Согласно данным, полученным в результате исследования, после цементации и алитирования на поверхности формируется алитированный слой толщиной ~25 мкм, под которым сформирован термодиффузионный барьерный слой толщиной ~25 мкм (рис. 8).

Проведены испытания на изотермическую жаростойкость образцов из БЖС (ЖСЗ6 и ВЖМ5) с комплексным алюминидным покрытием с барьерным слоем ( $\Delta m_{\rm C}$ =4,7–4,9 г/м<sup>2</sup>)+порошковое алитирование ( $\Delta m_{\rm Al}$ =35–38 г/м<sup>2</sup>)+вакуумный отжиг (1050°С, 3 ч) и с алюминидным покрытием без барьерного слоя ( $\Delta m_{\rm Al}$ =35–38 г/м<sup>2</sup>)+вакуумный отжиг (1050°С, 3 ч). Результаты испытаний (по режиму 1100°С, 50 ч) образцов из сплавов ЖСЗ6 и ВЖМ5 представлены на рис. 9.

По результатам сравнительных испытаний на жаростойкость по режиму 1100°С, 50 ч установлено, что образцы из БЖС с барьерным слоем (вакуумная цементация+алитирование) обладают лучшими показателями жаростойкости.

Проведены сравнительные испытания на изотермическую жаростойкость при температуре 1000°С на базе 700 ч образцов из сплавов ЖСЗ6 и ВЖМ4 с комплексными термодиффузионными жаростойкими покрытиями с барьерным слоем и без него (табл. 2).

Металлографические исследования образцов из сплава ВЖМ4 после испытаний на жаростойкость при 1000°С в течение 700 ч показали, что на образцах с комплексным жаростойким покрытием (с барьерным слоем) с удельным привесом по углероду 1 г/м<sup>2</sup> на поверхности образцов образуется сплошной слой ВРЗ по всему периметру образца, имеющий толщину, равную ~4–5 от толщины покрытия (рис. 10, *a*). На образцах с комплексным жаростойким покрытием ( $\Delta m_{\rm C}$  – от 2 до 3,5 г/м<sup>2</sup>) ВРЗ образуется на участках, где под жаростойким покрытием барьерный слой (переходная зона) не сформирован (рис. 10, *б*, *в*). На образцах с удельным привесом по углероду >4 г/м<sup>2</sup> ВРЗ носит точечный характер (рис. 10, *г*).

Для исследования влияния комплексных покрытий (жаростойкое покрытие+барьерный слой) на механические свойства сплава проведены испытания на длительную и усталостную прочность образцов без покрытия, с жаростойким алюминидным и комплексным покрытиями (алюминидное покрытие+барьерный слой).

Испытания на длительную прочность образцов с диффузионными серийным и комплексным покрытиями и без них проводили на сплавах ВЖМЗ, ЖСЗ6 и ЖСКС2. Тип покрытия, режим испытаний и время до разрушения образцов из БЖС приведены в табл. 3.

Поверхность образцов была насыщена углеродом ( $\Delta m_{\rm C}$ =4,8–5,0 г/м<sup>2</sup>), часть образцов – алитирована (на поверхности контрольных образцов  $\Delta m_{\rm Al}$ =37–40 г/м<sup>2</sup>). Все образцы с покрытиями подвергали отжигу в вакууме при 1050°С в течение 3 ч. По результатам испытаний видно, что комплексные термодиффузионные жаростойкие покрытия не снижают гарантированных паспортных характеристик длительной прочности сплавов ВЖМЗ, ЖСЗ6 и ЖСКС2.

Результаты сравнительных испытаний образцов с серийным и комплексным покрытиями и без них из сплавов ВЖМЗ и ЖСКС2 на многоцикловую усталость (МнЦУ) на базе 2·10<sup>7</sup> циклов представлены в табл. 4.

В работе [29] показано, что наличие карбидов в поверхностном слое снижает предел выносливости гладких образцов при 900°С на ~10%. Результаты сравнительных испытаний образцов из сплава ВЖМЗ после цементации и в исходном состоянии (см. табл. 4) показали, что после цементации снижения долговечности не наблюдается, однако происходит уменьшение долговечности на цементованных образцах после ВО, что связано со снижением остаточных сжимающих напряжений в поверхностном слое образцов после ВО.

Испытания на МнЦУ показали, что покрытия не оказывают существенного влияния на характеристики циклической прочности сплавов ЖСКС2 и ВЖМЗ.

По методу Н.Н. Давыденкова [30] определены остаточные напряжения в поверхностном слое образцов из сплава ЖСЗ6 после цементации и цементации с последующим вакуумным отжигом. Для этого проведена цементация четырех пластин из сплава ЖСЗ6 по режиму 1000°С, 4 ч. Две пластины после цементации подвергали ВО по режиму 1050°С, 3 ч. Затем с одной стороны пластин был удален слой толщиной ~20 мкм. По образовавшемуся прогибу f определен тип напряжения (сжимающее или растягивающее), и далее по известной формуле [30] с некоторым приближением рассчитаны значения остаточных напряжений в образцах после цементации, а также после цементации и ВО (рис. 11)

$$\sigma = \frac{4}{3} \cdot \frac{f \cdot E(H - \Delta h)^2}{L^2 \cdot \Delta h}.$$

Образовавшийся прогиб свидетельствует о том, что в поверхности образца возникли сжимающие напряжения. Подставив числовые значения  $L, H, \Delta h, E$  и f в формулу, получаем следующие значения напряжения:



Рис. 7. Микротвердость цементованного слоя (зоны 1 и 2) на образце из сплава ВЖМ5 после вакуумной цементации ( $\Delta m_{\rm C}$ =4,5 г/м<sup>2</sup>)



Рис. 8. Микроструктура (×1000) образца из сплава ВЖМ5 после вакуумной цементации при 950°С и давлении 1 мм рт. ст. в течение 0,75 ч и порошкового алитирования ( $\Delta m_{Al}$ =37 г/м<sup>2</sup>)



Рис. 9. Жаростойкость при 1100°С образцов из сплавов ЖСЗ6 и ВЖМ5 с барьерным слоем и без него ( $\Delta m_{\rm C}$ =4,8 г/м<sup>2</sup>,  $\Delta m_{\rm Al}$ =35 г/м<sup>2</sup>): — ЖСЗ6; — ВЖМ5; — ЖСЗ6+С; — ВЖМ5+С

Таблица 2

Удельное изменение массы образцов с комплексными термодиффузионными покрытиями с барьерным слоем и без него при испытаниях на изотермическую жаростойкость

Сплав	Покрытие	Удельное изменение массы, г/м <sup>2</sup> , при 1000°С в течение, ч							
		10	50	150	200	350	400	500	700
ВЖМ4	C $(4,6 \text{ r/m}^2)$ +Al $(38 \text{ r/m}^2)$	3,6	4,1	4,6	4,7	4,9	5,0	5,2	5,4
	Al (38 г/м <sup>2</sup> )	3,5	4,8	5,2	5,4	6,0	6,2	6,7	6,8
ЖС36	C $(4,6 \text{ r/m}^2)$ +Al $(38 \text{ r/m}^2)$	5,3	7,2	8,7	10,5	11,8	12,2	12,3	12,3
	Al (38 г/м <sup>2</sup> )	18,3	20,2	22,1	22,9	24,5	24,9	26,7	27,4



Рис. 10. Микроструктура (×500) образцов из сплава ВЖМ4 с разными значениями удельного привеса по углероду 1–1,5 (*a*); 2–2,5 (*b*); 3–3,5 (*b*) и 4–4,5 г/м<sup>2</sup> (*c*) после испытаний на жаростойкость при температуре 1000°С, 700 ч ( $\Delta m_{A1}$ =38 г/м<sup>2</sup>): 1 – жаростойкое покрытие; 2 – диффузионный барьерный слой; 3 – вторичная реакционная зона (ВРЗ)



Рис. 11. Расчет остаточных напряжений на поверхности образцов из сплава ЖСЗ6:

a – исходный образец из сплава ЖС36 после цементации по режиму 1000°С, 4 ч; H – толщина исходного образца (2,3 мм);  $\Delta h$  – толщина удаленного цементованного слоя (20 мкм); L – длина образца (100 мм);  $\delta$  – образец после удаления цементованного слоя; f – прогиб после удаления цементованного слоя толщиной 20 мкм; f=0,052 мм (образец без вакуумного отжига); f=0,039 мм (образец после вакуумного отжига); E – модуль упругости, равный для карбида хрома (Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>) 372·10<sup>3</sup> МПа

### Таблица 3

### Сравнительные испытания на длительную прочность образцов из жаропрочных сплавов (при 1000°С)

Сплав	Состояние	Продолжительность испытаний, ч	σ, МПа	Долговечность*, ч
	Без покрытия	100	255 185	99; 112 372
ЖС36	Цементация+алитирование+ВО	100 500	255 185	105; 121 387; 389
	Без покрытия	100	245	86,5; 104,5
ВЖМ3	Цементация+алитирование+ВО	500 100 500	177 245 177	446; 524 103; 111 451; 475
	Без покрытия	100	383	109; 135
ЖСКС2**	Цементация+алитирование+ВО	500 100 500	294 383 294	448; 475 99; 106 465

\* Образцы сняты до разрушения.

\*\* При 900°С.

Сравнительные испытания на МнЦУ

Таблица 4

Сплав	Состояние	<i>T</i> , °C	σ, МПа	Число циклов до разрушения т <sub>р</sub> ·10 <sup>6</sup>
ВЖМ3	Без покрытия Цементация Цементация+вакуумный отжиг Цементация+алитирование+вакуумный отжиг Без покрытия Цементация+алитирование+вакуумный отжиг	20	294	1,7; 2,7; 3,2; 4,5; 5,6 23,7*; 25,4* 8,9 3,6; 3,7; 6,6 21,3*; 22,8 25,6*; 38,2*
ЖСКС2	Без покрытия Цементация+алитирование+вакуумный отжиг	900	330	13,5; 38,9 48,7; 49,9

\*Образцы сняты с испытаний без разрушения.

- для образцов после цементации ~700 МПа;

 – для образцов после цементации и ВО величина остаточных напряжений в поверхности составила ~525 МПа.

Таким образом, в результате ВО происходит уменьшение значения остаточных напряжений на ~25%.

### Обсуждение и заключения

Показана необходимость применения для поверхности лопаток ТВД из БЖС комплексного жаростойкого покрытия с барьерным слоем, снижающим диффузионную активность на границе «сплавпокрытие» и препятствующим образованию в поверхностном слое сплава под покрытием разупрочняющей материал лопатки вторичной реакционной зоны (ВРЗ), содержащей хрупкие ТПУ фазы.

Показана возможность применения вакуумной цементации поверхности образцов и лопаток ТВД из БЖС (ЖС36, ЖС40, ВЖМ3, ВЖМ4, ЖСКС2), исследованы концентрационно- и температурновременные параметры процесса вакуумной цементации в области температур 900–1000°С и при давлении от 0,1 до 1 мм рт. ст. Получены значения удельного привеса по углероду 4–5,5 г/м<sup>2</sup> на поверхности образцов после цементации, при которых под жаростойким алюминидным покрытием после длительной экспозиции при высокой температуре ВРЗ не образуется. Показано, что после испытаний на жаростойкость при температуре 1000°С в течение 700 ч на образцах из сплава ВЖМ4 (без цементации) толщина ВРЗ под жаростойким алюминидным покрытием составляет ~4–5 от толщины покрытия, а при значениях  $\Delta m_{\rm C}$ >4 г/м<sup>2</sup> – практически отсутствует.

Проведены измерения микротвердости образцов из сплава ВЖМ5 после вакуумной цементации ( $\Delta m_{\rm C}$ =4,5 г/м<sup>2</sup>). Установлено, что твердость насыщенного слоя приблизительно в 2–3 раза больше твердости основного материала.

Исследовано влияние комплексных термодиффузионных жаростойких алюминидных покрытий с барьерным слоем на механические характеристики жаропрочных ренийсодержащих сплавов. Показано, что покрытия обеспечивают гарантированные характеристики длительной прочности сплавов ЖСЗ6, ВЖМЗ, ЖСКС2 на базе 100 и 500 ч, а также многоцикловой усталостной прочности монокристаллических сплавов ВЖМЗ и ЖСКС2 на базе  $2 \cdot 10^7$  циклов.

Экспериментально-расчетным методом определены остаточные напряжения в цементованном слое и показано, что в сплаве ЖСЗ6 после цементации образуются сжимающие напряжения ~700 МПа. После вакуумного отжига образцов с цементованным слоем величина остаточных напряжений сжатия уменьшается на ~25–30%.

## ЛИТЕРАТУРА

- Коломыцев П.Т. Жаростойкие диффузионные покрытия. М.: Металлургия. 1979. 272 с.
- Абраимов Н.В. Высокотемпературные материалы и покрытия для газовых турбин. М.: Машиностроение. 1993. 336 с.
- Мубояджян С.А., Будиновский С.А., Терехова В.В. Ионно-плазменные диффузионные алюминидные покрытия для лопаток газовых турбин //МиТОМ. 2003. №1. С. 14–21.
- Walston W.S., Schaeffer J.C., Murphy W.H. A New Type of Microstructural Instability in Superalloys–SRZ. Superalloys–1996 //The Minerals, Metals & Materials Society. 1996. P. 9–18.
- Locci I.E., MacKay R.A., Garg A., Ritzert F. Successful Surface Treatments for Reducing Instabilities in Advanced Nickel-Base Superalloys for Turbine Blades. NASA/TM-212920. 2004. P. 1–28.
- Каблов Е.Н., Светлов И.Л., Петрушин Н.В. Никелевые жаропрочные сплавы для литья лопаток с направленной и монокристаллической структурой (Часть II) //Материаловедение. 1997. №5. С. 14–16.
- Argence D., Vemault C., DesvallCes Y., Foumier D. MC-NG: a 4-th generation single-crystal superalloy for future aeronautical turbine blades and vanes /In: Superalloys–2000. 2000. P. 829–837.
- Suzuki A., Rae C.M.F. Secondary reaction zone formations in coated Ni-base single crystal superalloys //Journal of Physics: Conference Series. 2009. V. 165. P. 12.
- Substrate stabilization of diffusion aluminide coated nickel-based superalloy: pat. 5.334.263 US; pabl. 02.08.1994.
- Method for fabricating a coated superalloy stabilized against the formation of SRZ: pat. 1522607 EUR; pabl. 14.06.2006.
- Каблов Е.Н., Мубояджян С.А., Будиновский С.А., Егорова Л.П., Луценко А.Н., Галоян А.Г. Защитные и упрочняющие покрытия лопаток и деталей ГТД /В кн. 75 лет. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2007: Юбилейный науч.технич. сб. М.: ВИАМ. 2007. С. 107–124.
- 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 ЖСЗ6-ВИ //МиТОМ. 2011. №1. С. 34–40.
- Каблов Е.Н., Мубояджян С.А., Будиновский С.А., Помелов Я.А. Ионно-плазменные защитные покрытия для лопаток газотурбинных двигателей //Конверсия в машиностроении. 1999. №2. С. 42–47.
- Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД //Металлы. 2012. №1. С. 5–13.
- 15. Способ нанесения покрытия для защиты от высокотемпературного окисления поверхности внутренней полости охлаждаемых лопаток турбин из безуглеродистых жаропрочных сплавов на основе никеля: пат. 2471887 Рос. Федерация; опубл. 17.10.2011.
- 16. Способ нанесения комбинированного жаростойкого

покрытия: пат. 2402633 Рос. Федерация; опубл. 31.03.2009.

- Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Жаростойкие и теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 60–71.
- Каблов Е.Н., Мубояджян С.А., Будиновский С.А., Луценко А.Н. Ионно-плазменные защитные покрытия для лопаток газотурбинных двигателей //Металлы. 2007. №5. С. 23–34.
- Литые лопатки газотурбинных двигателей: сплавы, технологии, покрытия /Под общ. ред. Е.Н. Каблова. 2-е изд. М.: Наука. 2006. 632 с.
- Мубояджян С.А., Галоян А.Г. Комплексные термодиффузионные жаростойкие покрытия для безуглеродистых жаропрочных сплавов на никелевой основе //Авиационные материалы и технологии. 2012. №3. С. 25–30.
- Солнцев Ст.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А. Высокотемпературные стеклокерамические покрытия и композиционные материалы //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 359–368.
- Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Вершков А.В. Редкие металлы и редкоземельные элементы материалы современных и будущих высоких технологий //Труды ВИАМ. 2013. №2. Ст. 01 (viam-works.ru).
- Солнцев С.Ст., Швагирева В.В., Исаева Н.В., Соловьева Г.А. Жаростойкое покрытие для защиты высокопрочных сложнолегированных никелевых сплавов от высокотемпературной газовой коррозии //Труды ВИАМ. 2014. №6. Ст. 04 (viam-works.ru).
- Солнцев Ст.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А., Соловьева Г.А. Высокотемпературные покрытия на основе золь-гель технологии //Труды ВИАМ. 2014. №1. Ст. 03 (viam-works.ru).
- Сорокин О.Ю., Гращенков Д.В., Солнцев С.Ст., Евдокимов С.А. Керамические композиционные материалы с высокой окислительной стойкостью для перспективных летательных аппаратов (обзор) //Труды ВИАМ. 2014. №6. Ст. 08 (viam-works.ru).
- 26. Мубояджян С.А., Галоян А.Г. Термодиффузионные процессы насыщения поверхности жаропрочных сплавов тугоплавкими элементами и углеродом //Технология легких сплавов. 2007. №2. С. 114–120.
- 27. Мубояджян С.А., Галоян А.Г. Защита поверхности внутренней полости монокристаллических лопаток турбины ГТД из современных безуглеродистых жаропрочных сплавов //Авиационные материалы и технологии. 2008. №3. С. 12–17.
- Способ защиты от высокотемпературного окисления поверхности внутренней полости охлаждаемых лопаток турбин из безуглеродистых жаропрочных сплавов на основе никеля: пат. 2349678 Рос. Федерация; опубл. 16.04.2007.
- 29. Акимов Л.М. Выносливость жаропрочных материалов. М.: Металлургия. 1977. 152 с.
- Биргер И.А. Остаточные напряжения. М.: Машгиз. 1963. 232 с.