

УДК 629.7.023.224

А.А. Смирнов<sup>1</sup>, С.А. Будиновский<sup>1</sup>**ПОВЫШЕНИЕ ЖАРСТОЙКОСТИ  
КОНДЕНСАЦИОННО-ДИФФУЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ  
ДЛЯ ЛОПАТОК ТУРБИН ИЗ СПЛАВА ЖС32**

DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-2-3-10

*Исследовано влияние композиционных барьерных нитридных и карбидных слоев на жаростойкость и кинетику изменения элементного состава композиций из жаропрочного сплава ЖС32 с жаростойкими покрытиями. Проведены исследования микроструктуры композиций «сплав–покрытие» в исходном состоянии и после испытаний на жаростойкость при температурах 1150 и 1200°C на базах 500 и 100 ч соответственно. Установлено, что использование в структуре защитного жаростойкого покрытия состава (Ni–Cr–Al–Ta–Re–Y–Hf)+(Al–Ni–Y) нитридного барьера значительно повышает жаростойкость композиции «сплав–покрытие», не снижая прочностных характеристик сплава ЖС32 (длительная прочность и многоцикловая усталость).*

*Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 17.3. «Многослойные жаростойкие и теплозащитные покрытия, наноструктурные упрочняющие эрозионно- и коррозионностойкие, износостойкие, антифреттинговые покрытия для защиты деталей горячего тракта и компрессора ГТД и ГТУ» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].*

**Ключевые слова:** жаростойкие покрытия, ионно-плазменная технология, жаропрочные никелевые сплавы, вторичная реакционная зона, топологически плотноупакованные фазы.

*The influence of composite barrier nitride and carbide layers on heat resistance and modification kinetics of the elemental composition from the ZHS32 superalloy combinations with heat-resistant coatings is studied. The investigations of microstructure of «alloy–coating» compositions in its original form and after the test for heat resistance at temperatures 1150 and 1200°C at 500 and 100 hours bases respectively are conducted. It is found that the use in the structure of the protective heat-resistant coating composition (Ni–Cr–Al–Ta–Re–Y–Hf)+(Al–Ni–Y) nitride barrier significantly increases the heat resistance of the «alloy–coating» composition and does not reduce the mechanical properties of the ZHS32 alloy (long-term strength and cycle fatigue).*

*Work is executed within implementation of the complex scientific direction 17.3. «Multi layer heat resisting and heat-protective coatings, nanostructural strengthening erosive and corrosion resistant, anti wear, antifrettingovy coatings for protection of details of hot path and the GTE and GTU compressor» («The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030») [1].*

**Keywords:** heat-resistant coatings, ion-plasma technology, high-temperature nickel alloys, the secondary reaction zone, topologically close-packed 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**

Жаропрочные никелевые сплавы (ЖНС), легированные рением (сплавы последнего поколения легированы рением и рутением), в настоящее время являются единственными материалами для изготовления рабочих лопаток турбины газотурбинных двигателей [2–6]. В промышленности продолжают широко применять жаропрочный сплав ЖС32, разработанный в ВИАМ более 20 лет назад для лопаток турбин высокого давления в ГТД различного назначения. Для обеспечения длительного ресурса лопаток из сплава ЖС32 в условиях высоких температур с кратковременны-

ми забросами до 1200°C необходима и применяется защита жаростойкими покрытиями типа СДП-2+ВСДП-16, ВСДП-9+ВСДП-18 и их аналогами [7–12]. В условиях высоких температур под алюминидными покрытиями на сплавах, легированных рением, формируется так называемая вторичная реакционная зона (ВЗР). Данное структурное образование состоит из пластинчатых топологически плотноупакованных (ТПУ) фаз, наличие которых приводит к деградации структуры и последующему разупрочнению поверхностного слоя сплава [13, 14]. Для снижения интенсивности процесса образования ТПУ фаз предложено

использовать в конструкции покрытия внутренний барьерный слой на границе раздела «сплав–покрытие» для торможения диффузионного взаимодействия жаропрочного сплава с жаростойким покрытием [15, 16].

Цель данной работы – повышение служебных характеристик жаростойких конденсационно-диффузионных покрытий для защиты лопаток турбин из сплава ЖС32.

### Материалы и методы

Исследования проведены на цилиндрических монокристаллических образцах из жаропрочного никелевого сплава ЖС32 с кристаллографической ориентацией  $\langle 001 \rangle$ .

В качестве покрытий использовали жаростойкие сплавы, применяемые для изготовления ионно-плазменных покрытий, СДП-41 (Ni–Cr–Al–Ta–Re–Y–Hf), ВСДП-9 (Ni–Al–Cr–Ta–Y) и ВСДП-16 (Al–Ni–Y). Покрытия, исследованные в работе (табл. 1), были получены на промышленной ионно-плазменной установке МАП-2 с автоматизированной системой управления технологическим процессом.

Композиционные барьерные слои [СДП-41+N], [ВСДП-9+N], [СДП-41+C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>] и [ВСДП-9+C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>] (далее – MeN1, MeN2, MeC1 и MeC2 соответственно) формировали при испарении в вакуумном дуговом разряде катодов из сплавов СДП-41 и ВСДП-9. Процесс проводили при подаче в рабочую камеру установки инертных газов (ацетилена или азота) при давлении 0,03–0,1 Па. После формирования барьерного слоя заданной толщины подачу газа прекращали, и процесс нанесения покрытия продолжался в вакууме. После напыления покрытий проводили высокотемпературный вакуумный отжиг (при 1050°C, 3 ч) для окончательного формирования фазового состава покрытия и релаксации напряжений. После каждого технологического процесса нанесения покрытия (слоя) и отжига проводили осмотр образцов на предмет сколов или частичного отслоения металлического слоя защитного покрытия и взвешивание на электронных весах с точностью  $\pm 0,0001$  г для фиксации привеса и толщины полученного слоя.

Исследования изотермической жаростойкости проводили в камерной электропечи Nabertherm в

закрытых керамических тиглях в спокойной атмосфере печи (на воздухе) при температурах 1150 и 1200°C на базе 500 и 100 ч соответственно в соответствии с ГОСТ 6130.

Микроструктуры композиций «сплав–покрытие» до и после испытаний на изотермическую жаростойкость исследовали на растровом электронном микроскопе FEI Inspect f50.

Характеристики длительной прочности определяли на установке ZST2/3-ВИЭТ при 1200°C на базе испытаний до 500 ч в соответствии с требованиями ГОСТ 10145, а характеристики усталости – на испытательной машине МВИ-611М при 900°C на базе испытаний  $2 \cdot 10^7$  циклов при симметричном знакопеременном цикле нагружения по ГОСТ 25.502.

### Результаты

Результаты металлографических исследований образцов из сплава ЖС32 с покрытиями в исходном состоянии и после вакуумного отжига приведены на рис. 1. Покрытия ВСДП-9+ВСДП-16 и СДП-41+ВСДП-16 (рис. 1, а, б) имеют характерное двухзонное строение с внешним (верхним) слоем на основе  $\beta$ -фазы (NiAl), обеспечивающей защиту сплава от окисления. В покрытиях [MeN2+ВСДП-9]+ВСДП-16 и [MeN1+СДП-41]+ВСДП-16 дополнительно присутствует композиционный барьерный слой толщиной 10–12 мкм, состоящий из металлической матрицы и нитридов металлов (рис. 1, в, г).

Функция барьерного слоя заключается в торможении диффузии тугоплавких легирующих элементов из сплава подложки в жаростойкое защитное покрытие, снижающей его жаростойкость, и диффузии алюминия из верхних слоев покрытия в глубь сплава, отрицательно влияющей на его прочность. Покрытия [MeC2+ВСДП-9]+ВСДП-16 и [MeC1+СДП-41]+ВСДП-16 также имеют в своей структуре композиционный барьерный слой толщиной 10–15 мкм, полученный на установке МАП-2 в среде инертного газа – ацетилена (рис. 1, д, е). Применение подобного барьера в конденсационно-диффузионных покрытиях известно и изучено в работах [17–19].

Удельное изменение массы образцов из сплава ЖС32 с покрытиями и без них в зависимости от продолжительности испытаний на изотермическую жаростойкость при температурах 1150 и

Таблица 1

### Жаростойкие покрытия

Покрытие	Толщина*, мкм
СДП-41 (65 мкм)+ВСДП-16 (50 г/м <sup>2</sup> )	80 (без барьерного слоя)
ВСДП-9 (65 мкм)+ВСДП-16 (50 г/м <sup>2</sup> )	80 (без барьерного слоя)
[MeN1+СДП-41] (70 мкм)+ВСДП-16 (50 г/м <sup>2</sup> )	90/10
[MeN2+ВСДП-9] (70 мкм)+ВСДП-16 (50 г/м <sup>2</sup> )	85/12
[MeC1+СДП-41] (70 мкм)+ВСДП-16 (50 г/м <sup>2</sup> )	80/12
[MeC2+ВСДП-9] (65 мкм)+ВСДП-16 (50 г/м <sup>2</sup> )	90/14

\* Толщина покрытия: в числителе – общая, в знаменателе – барьерного слоя.

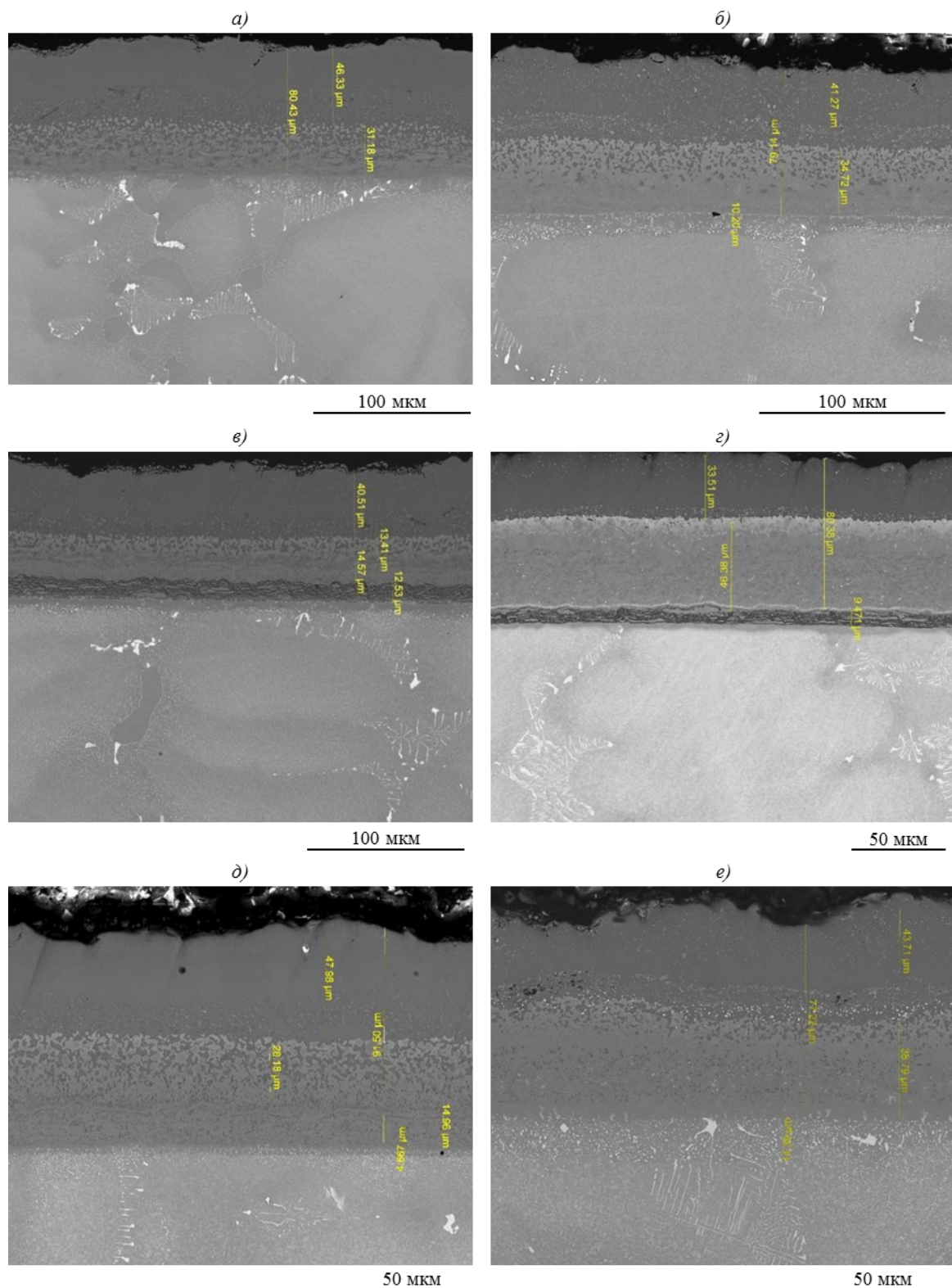


Рис. 1. Микроструктуры образцов из сплава ЖС32 с жаростойкими покрытиями ВСДП-9+ВСДП-16 (а), СДП-41+ВСДП-16 (б), [MeN2+ВСДП-9]+ВСДП-16 (в), [MeN1+СДП-41]+ВСДП-16 (г), [MeC2+ВСДП-9]+ВСДП-16 (д) и [MeC1+СДП-41]+ВСДП-16 (е) после вакуумного отжига

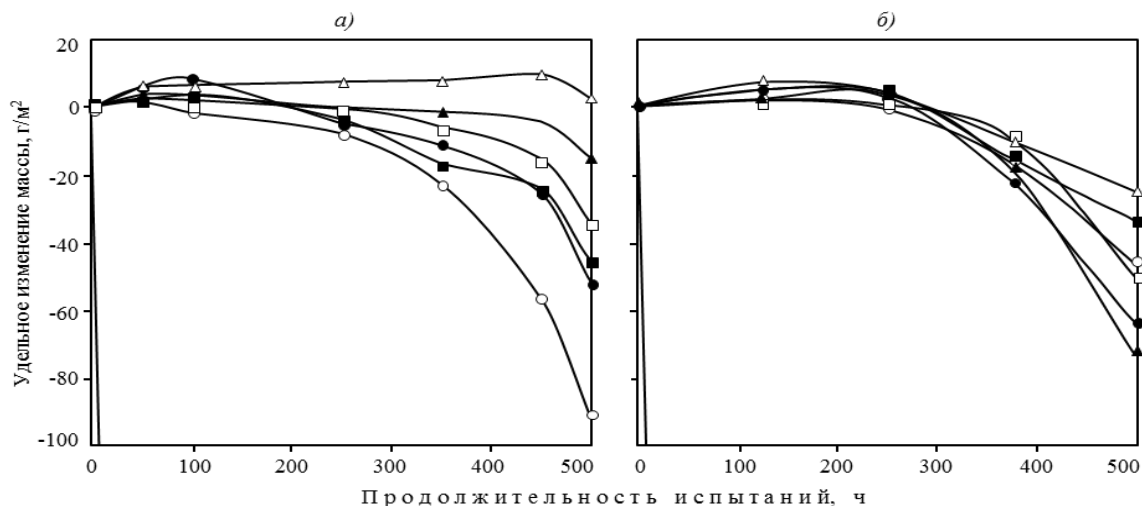


Рис. 2. Удельное изменение массы образцов из сплава ЖС32 без покрытия (—) и с жаростойкими покрытиями СДП-41+ВСДП-16 (■), ВСДП-9+ВСДП-16 (□), [MeN1+СДП-41]+ВСДП-16 (Δ), [MeN2+ВСДП-9]+ВСДП-16 (○), [MeC1+СДП-41]+ВСДП-16 (●) и [MeC2+ВСДП-9]+ВСДП-16 (▲) после изотермической выдержки при 1150°C на базе 500 ч (а) и 1200°C на базе 100 ч (б)

Таблица 2

Внешний вид поверхности образцов из сплава ЖС32 с жаростойкими покрытиями и без них после высокотемпературных испытаний

Покрытие	Внешний вид образцов после испытаний по режиму	
	1150°C, 500 ч	1200°C, 100 ч
Без покрытия		
СДП-41+ВСДП-16		
ВСДП-9+ВСДП-16		
[MeN1+СДП-41]+ВСДП-16		
[MeN2+ВСДП-9]+ВСДП-16		
[MeC1+СДП-41]+ВСДП-16		
[MeC2+ВСДП-9]+ВСДП-16		

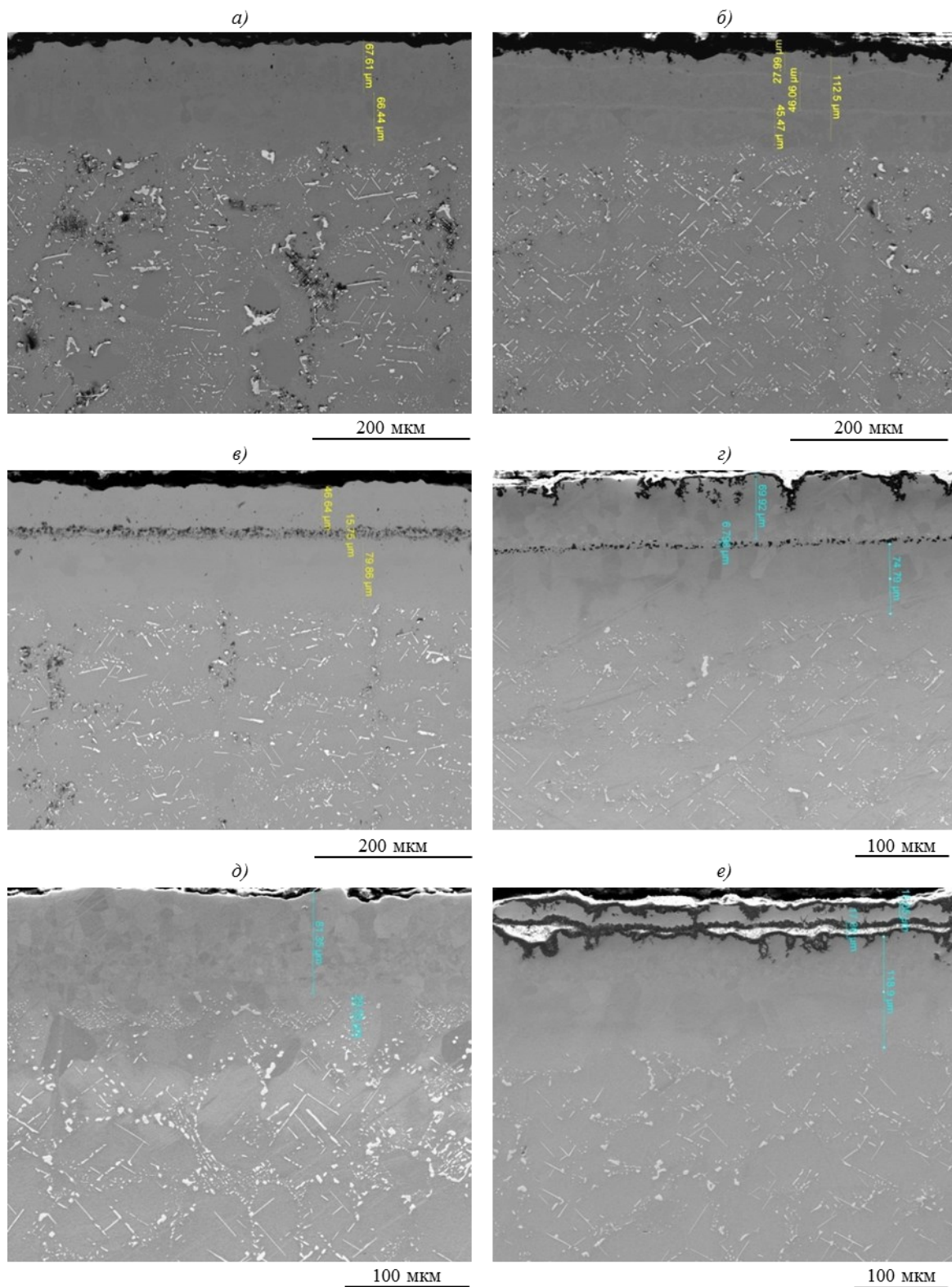


Рис. 3. Микроструктура образцов из сплава ЖС32 с жаростойкими покрытиями ВСДП-9+ВСДП-16 (а), СДП-41+ВСДП-16 (б), [МеN2+ВСДП-9]+ВСДП-16 (в), [МеN1+СДП-41]+ВСДП-16 (г), [МеС2+ВСДП-9]+ВСДП-16 (д) и [МеС1+СДП-41]+ВСДП-16 (е) после испытаний на изотермическую жаростойкость при температуре 1150°С в течение 500 ч

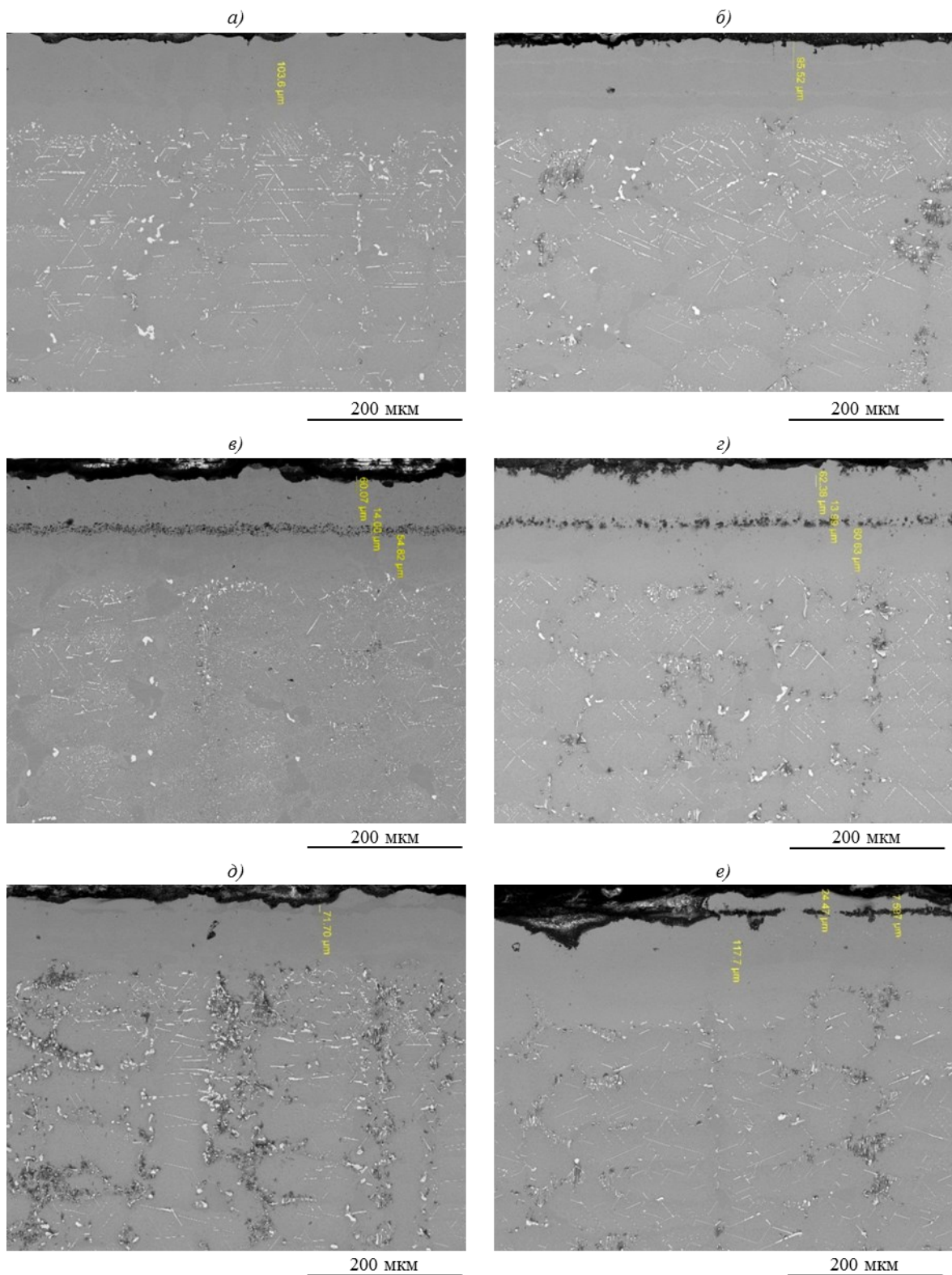


Рис. 4. Микроструктура образцов из сплава ЖС32 с жаростойкими покрытиями ВСДП-9+ВСДП-16 (а), СДП-41+ВСДП-16 (б), [MeN2+ВСДП-9]+ВСДП-16 (в), [MeN1+СДП-41]+ВСДП-16 (г), [MeС2+ВСДП-9]+ВСДП-16 (д) и [MeС1+СДП-41]+ВСДП-16 (е) после испытаний на изотермическую жаростойкость при температуре 1200°С в течение 100 ч

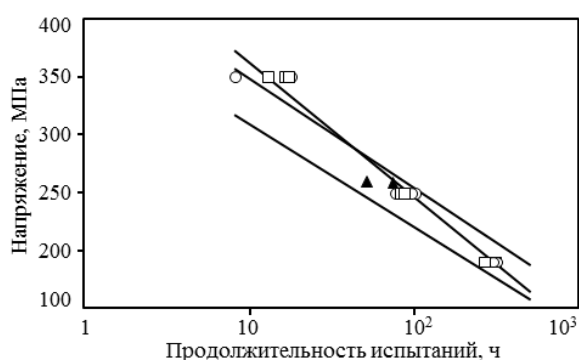


Рис. 5. Длительная прочность образцов из сплава ЖС32 с покрытиями [MeN1+СДП-41] (70 мкм)+ВСДП-16 (50 г/м<sup>2</sup>) (○) и СДП-41 (70 мкм)+ВСДП-16 (50 г/м<sup>2</sup>) (□) и без них (▲) после испытаний при 1000°C на базе 10; 100 и 500 ч

1200°C на базе 500 и 100 ч соответственно приведены на рис. 2. По результатам испытаний наименьшим удельным уносом массы характеризуется покрытие с нитридным барьером [MeN1+СДП-41] (70 мкм)+ВСДП-16 (50 г/м<sup>2</sup>). Образцы с данным покрытием после испытаний при 1150°C в течение 500 ч имеют привес массы 3,3 г/м<sup>2</sup>, а при 1200°C через 100 ч наименьший по сравнению с другими покрытиями удельный унос массы 25 г/м<sup>2</sup>.

Внешний вид поверхности образцов из сплава ЖС32 с защитными жаростойкими слоями и без них после испытаний на жаростойкость представлен в табл. 2. Образцы с наибольшим уносом [MeN2+ВСДП-9]+ВСДП-16 и [MeС2+ВСДП-9]+ВСДП-16 характеризуются коррозионным разрушением поверхности в результате длительного воздействия высокой температуры.

Микроструктура образцов из сплава ЖС32 с жаростойкими покрытиями после испытаний на изотермическую жаростойкость при температуре 1150°C в течение 500 ч приведена на рис. 3. Все покрытия обеспечили защиту сплава ЖС32 от окисления. Однако наблюдается активная диффузия алюминия из покрытия в сплав, что приводит к образованию под покрытием вторичной реакционной зоны, содержащей ТПУ фазы. Толщина ВЗР и доля ТПУ фаз определяют конструкцией покрытия. Покрытия без барьерных слоев практически утратили многослойную структуру (рис. 3, а, б). Под ними на небольшой глубине сформировалась зона с ТПУ фазами пластинчатой формы. Наименьшие изменения в структуре имеет сплав с покрытиями, содержащими барьерные слои на основе нитридов (рис. 3, в, г). Выделения ТПУ фаз под покрытием

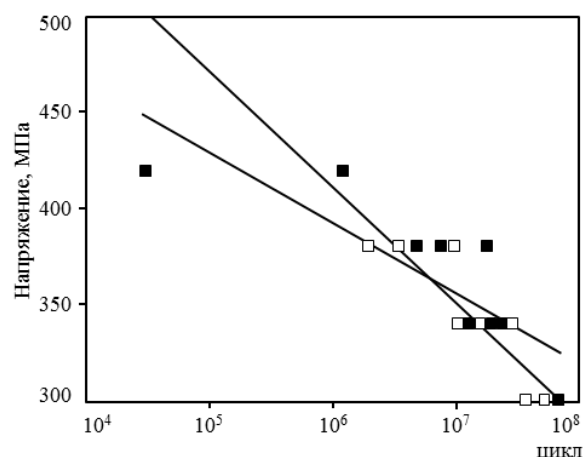


Рис. 6. Многоцикловая усталость образцов из сплава ЖС32 с покрытием [MeN1+СДП-41] (70 мкм)+ВСДП-16 (50 г/м<sup>2</sup>) (□) и без него (■) после испытаний при 900°C

[MeN1+СДП-41]+ВСДП-16 практически отсутствуют. Покрытия с нитридными барьерными слоями сохранили защитные свойства. Покрытия с карбидными барьерными слоями существенно отличаются по микроструктуре. При напылении сплава ВСДП-9, содержащего небольшое количество карбидообразующих элементов (до 10% (по массе) хрома, 1% (по массе) тантала), формирование эффективного композиционного карбидного барьерного слоя не произошло, поэтому после испытаний структуры покрытий ВСДП-9+ВСДП-16 и [MeС2+ВСДП-9]+ВСДП-16 однотипны. Сплав СДП-41 содержит до 12% (по массе) хрома и легирован гафнием, танталом и рением. Это позволило сформировать противодиффузионный барьер на границе «сплав-покрытие» и снизить интенсивность образования вторичной реакционной зоны. Однако жаростойкость самого барьерного слоя, содержащего карбиды металлов, недостаточна при температуре испытаний. Это приводит к окислению барьерного слоя и отслоению жаростойкого покрытия (рис. 3, е).

Исследование эволюции структуры покрытий в процессе испытаний на изотермическую жаростойкость при температуре 1200°C в течение 100 ч (рис. 4) показало аналогичный результат.

По результатам лабораторных высокотемпературных испытаний на жаростойкость наиболее высокими защитными свойствами обладало покрытие [MeN1+СДП-41]+ВСДП-16. Изучено влияние этого покрытия на механические характеристики сплава ЖС32.

Результаты испытаний на длительную прочность образцов из сплава ЖС32 при температуре 1000°C на базе испытаний 10; 100 и 500 ч представлены на рис. 5.

Результаты исследований многоциклового усталости образцов из сплава ЖС32 с жаростойкими покрытиями и без них при температуре 900°C приведены на рис. 6.

Видно, что покрытие [MeNi+СДП-41]+ВСДП-16 не оказывает отрицательного влияния на характеристики длительной и усталостной прочности, указанные в паспорте на сплав ЖС32.

#### Обсуждение и заключения

Показано, что введение в конструкцию конденсационно-диффузионных покрытий композиционных барьерных слоев, содержащих нитриды металлов, повышает жаростойкость покрытий в области температур до 1200°C и препятствует процессу формирова-

ния вторичной реакционной зоны на границе «сплав-покрытие». Наличие нитридного барьера в структуре покрытия значительно снижает диффузию алюминия из внешнего слоя, повышая его жаростойкость, и снижает выделение нежелательной ТПУ фазы.

Установлено, что конденсационно-диффузионное покрытие СДП-41 (Ni-Cr-Al-Ta-Re-Y-Hf)+ВСДП-16 (Al-Ni-Y) превосходит по жаростойкости при температурах 1150 и 1200°C серийное покрытие ВСДП-9 (Ni-Al-Cr-Ta-Y)+ВСДП-16 (Al-Ni-Y).

Покрытие [MeNi+СДП-41] (70 мкм)+ВСДП-16 (50 г/м<sup>2</sup>) не оказывает отрицательного влияния на длительную прочность сплава ЖС32 при температуре 1000°C на базе испытаний до 500 ч и на предел выносливости при температуре 900°C на базе 2·10<sup>7</sup> циклов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33.
2. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Демонис И.М. Никелевые литейные жаропрочные сплавы нового поколения // Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 36–52.
3. Жаропрочный сплав на никелевой основе для монокристаллического литья: пат. 2439184 Рос. Федерация; опубл. 05.10.10.
4. Жаропрочный сплав на основе никеля: пат. 2402624 Рос. Федерация; опубл. 16.06.09.
5. Жаропрочный литейный сплав на основе никеля и изделие, выполненное из него: пат. 2365656 Рос. Федерация; опубл. 30.01.08.
6. Петрушин Н.В., Оспенникова О.Г., Висик Е.М. и др. Жаропрочные никелевые сплавы низкой плотности // Литейное производство. 2012. №6. С. 5–11.
7. 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.
8. Матвеев П.В., Будиновский С.А., Мубояджян С.А., Космин А.А. Защитные жаростойкие покрытия для сплавов на основе интерметаллидов никеля // Авиационные материалы и технологии. 2013. №2. С. 12–15.
9. Kablov E.N., Muboyadzhyan S.A. Heat-resistant coatings for the high-pressure turbine blades of promising GTES // Russian metallurgy (Metally). 2012. №1. P. 1–7.
10. Будиновский С.А., Матвеев П.В., Смирнов А.А. Исследование жаростойкости литейных жаропрочных никелевых сплавов в области температур 1000–1200°C // Авиационная промышленность. 2014. №2. С. 48–52.
11. 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.
12. Muboyadzhyan S.A., Kablov E.N. Vacuum plasma technique of protective coatings production of complex alloys // Metal Sciens and Heat Treatment. 1995. №2. P. 15–18.
13. 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. 78–83.
14. Suzuki A., Rae C.M.F., Hobbs R.A., Murakami H. Secondary reaction zone formations in Pt-Aluminised fourth generation Ni-base single crystal superalloys // Advanced Materials Research. 2011. V. 278. P. 78–83.
15. Мубояджян С.А., Будиновский С.А., Гаямов А.М., Матвеев П.В. Высокотемпературные жаростойкие покрытия и жаростойкие слои для теплозащитных покрытий // Авиационные материалы и технологии. 2013. №1. С. 17–20.
16. Будиновский С.А., Мубояджян С.А., Гаямов А.М., Космин А.А. Жаростойкие ионно-плазменные покрытия для лопаток турбин из никелевых сплавов, легированных рением // МиТОМ. 2008. №6. С. 31–36.
17. 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.
18. Гаямов А.М. Жаростойкое покрытие с композиционным барьерным слоем для защиты внешней поверхности рабочих лопаток ГТД из ренийсодержащих жаропрочных никелевых сплавов / В сб. материалов XI Российской ежегодной конф. молодых науч. сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». М.: ИМЕТ РАН, 2012. С. 473–475.
19. Гаямов А.М., Будиновский С.А., Мубояджян С.А., Космин А.А. Выбор жаростойкого покрытия для жаропрочного никелевого рений-рутенийсодержащего сплава марки ВЖМ4 // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич журн. 2014. №1. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 02.03.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-1-1-1.