

На правах рукописи



ЗАРЫПОВ МАРАТ САИТОВИЧ

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ
ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ И
ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ**

Специальность

2.6.5. Порошковая металлургия и композиционные материалы
(технические науки)

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Москва, 2024 г.

Работа выполнена на кафедре «Материаловедение и технология обработки материалов» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» и в отделе «Конструкционные материалы и функциональные покрытия» филиала акционерного общества «Объединенная двигателестроительная корпорация» «Научно-исследовательский институт технологии и организации производства двигателей».

Научные руководители: – доктор технических наук, профессор
Скворцова Светлана Владимировна
– доктор технических наук, профессор,
Абраимов Николай Васильевич

Официальные оппоненты: – **Самойленко Василий Михайлович**,
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Московский государственный
технический университет гражданской
авиации», заведующий кафедрой
– **Смыслов Анатолий Михайлович**,
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и
технологий», профессор

Ведущая организация: – ФГБОУ ВО «Рыбинский государственный
авиационный технический университет им.
П.А. Соловьева»

Защита диссертации состоится 19 декабря 2024 г. в 11 часов 30 минут на заседании диссертационного совета 24.2.327.04 (Д 212.125.15) в ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» по адресу: 121552, г. Москва, ул. Оршанская, д. 3. ауд. 307Б. Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 125993 г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4, А-80, ГСП-3, МАИ, ученому секретарю диссертационного совета Скворцовой Светлане Владимировне и по электронной почте skvortsovasv@mai.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Университета

Автореферат разослан «___» _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета



Скворцова С.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Повышение надёжности и эффективности авиационных газотурбинных двигателей (ГТД) в том числе за счет совершенствования материалов и покрытий является одной из главных задач современного двигателестроения.

В настоящее время в авиадвигателестроении для изготовления лопаток турбины высокого давления (ТВД) широко применяются никелевые жаропрочные сплавы, а для повышения ресурса их работы и, соответственно, двигателя в целом, широко используются высокотемпературные защитные покрытия.

Так, для защиты от высокотемпературной солевой коррозии, которая протекает с высокой скоростью при температурах 750-950°C, необходимы покрытия, содержащие кобальт и хром. Солевые осадки, накапливаясь на поверхности лопаток, образуют жидкие фазы и вызывают ускоренное окисление и разрушение защитных оксидных плёнок, что резко снижает их долговечность. Состав оксидной плёнки оказывает существенное влияние на сопротивляемость солевой коррозии. Формирование оксидов Cr_2O_3 , NiCr_2O_4 , CoCr_2O_4 на поверхности лопаток из никелевых сплавов обеспечивает их высокую стойкость к солевой коррозии. При увеличении содержания Al_2O_3 и уменьшении Cr_2O_3 в составе оксидной плёнки уменьшается стойкость к солевой коррозии, но повышаются жаростойкие свойства.

Для защиты никелевых жаропрочных сплавов от газовой коррозии широкое распространение получили покрытия на основе интерметаллидов NiAl и Ni_3Al . При высокой жаростойкости они обладают недостаточной прочностью, пластичностью и сопротивляемостью термомеханической усталости, что повышает вероятность трещинообразования. Трещины в покрытии - это концентраторы напряжений, которые снижают предел выносливости лопаток ТВД. Для предотвращения растрескивания из-за тяжелых условий работы и сохранения стабильными состава и структуры покрытий проводят их микролегирование иттрием, церием и лантаном, а для торможения диффузионных процессов и уменьшения скорости его растворения - тугоплавкими металлами: танталом, вольфрамом, рением.

Поэтому разработка новых эффективных многокомпонентных защитных покрытий для длительной работы в условиях воздействия агрессивных сред или высоких температур является актуальной задачей.

Для повышения долговечности лопаток ТВД из никелевых безуглеродистых сплавов применяется процесс цементации - это способ получения тугоплавких карбидных частиц, которые замедляют протекание процессов выравнивающей диффузии между компонентами покрытия и основного металла. В связи с этим изучение диффузионных процессов,

протекающих в покрытиях на лопатках ТВД в процессе эксплуатации авиационных ГТД является актуальной научной задачей.

Комбинированные покрытия, получаемые последовательным нанесением нескольких слоёв разными методами, позволяют повысить межремонтный ресурс ГТД. Поэтому изучение взаимосвязи слоев комбинированных покрытий между собой (их адгезионные и жаростойкие свойства), а также разработка и совершенствование их составов и способов получения является актуальной задачей исследования.

Применение жаропрочных интерметаллидных титановых сплавов на последних ступенях лопаток ТВД в перспективных двигателях позволяет существенно уменьшить массу конструктивных элементов и узлов. Однако максимальная рабочая температура, при которой титановые сплавы сохраняют высокую коррозионную стойкость, составляет не более 600 °С. При температурах 650 – 700 °С и выше их жаростойкость резко снижается. Для решения проблемы долговечности лопаток из титановых сплавов актуальной является задача разработки эффективных защитных покрытий.

Таким образом, разработка новых эффективных покрытий для работы в условиях воздействия агрессивных сред и повышенных температур, способных выдерживать эксплуатационные нагрузки и обеспечивающих заданный срок службы лопаток из жаропрочных никелевых и титановых сплавов в конкретных условиях эксплуатации ГТД, является актуальной задачей.

Цель и задачи

Цель работы – состояла в установлении закономерностей формирования фазового состава, структуры и свойств покрытий на жаропрочных никелевых и титановых сплавах и разработке на этой основе способов их нанесения и обработки для обеспечения высокой работоспособности лопаток газотурбинных двигателей в агрессивных газовых средах при высоких температурах.

Для достижения поставленной цели в работе необходимо было решить следующие **задачи**:

1 Установить влияние содержания кобальта, хрома и кремния в порошковой смеси на формирование фазового состава и структуры покрытия (Co-Cr-Si)+(Cr+Al) на жаропрочных никелевых сплавах.

2. Установить влияние кобальта и хрома на фазовый состав и структуру покрытия на жаропрочных никелевых сплавах, полученного газовым циркуляционным методом с последующим шликерным алюмосилицированием.

3. Определить характеристики жаростойкости и сопротивляемости высокотемпературной солевой коррозии покрытий, полученных порошковым и газовым методами на жаропрочных никелевых сплавах.

4. Исследовать влияние иттрия на фазовый состав, структуру и

жаростойкость покрытий СДП-2 (Ni – Cr – Al – Y) и ВСДП-11 (Al – Si – Y), полученных вакуумно-плазменным методом напыления на никелевом жаропрочном сплаве ЖС6У.

5. Разработать способ газовой цементации для создания барьерных фаз в покрытии на лопатках ТВД из безуглеродистых никелевых жаропрочных сплавов ВЖМ-4 и ВЖМ-5.

6. Разработать способ нанесения жаростойкого покрытия системы Ni-Cr-Al-Ta-W-Hf-Si-Y на интерметаллидные титановые сплавы.

7. Изучение влияния горячего изостатического прессования на фазовый состав, структуру покрытия и усталостную прочность лопаток ТВД из жаропрочного никелевого сплава.

Научная новизна

1. Разработан состав порошковой смеси, содержащий, масс. %: 15-20% Cr, 1-1,5% Si, 45-50% Co, 1% NH₄Cl и Al₂O₃ - остальное для первой стадии нанесения покрытия. Установлено, что механизм переноса элементов Al, Cr и Si происходит по реакции диспропорционирования, а Co – замещения.

2. Разработан новый состав компонентов для газового циркуляционного кобальтхромирования с активатором CoCl₂. Установлено, что в присутствии активатора перенос атомов кобальта протекает по реакции замещения, а хрома – диспропорционирования. Показано, что после кобальтхромирования покрытие содержит до 30% Co и 28% Cr, а последующего шликерного алюмосилицирования до 9 %Co, 6%Cr, 27%Al и 7% Si.

3. Установлено, что иттрий, присутствующий в покрытиях СДП-2 (Ni-Cr-Al-Y) и ВСДП-11 (Al-Si-Y), выполняет роль раскислителя конденсатов покрытий, что обеспечивает повышение их чистоты и, соответственно, жаростойкости. Показано, что в процессе отжига иттрий диффундирует на поверхность покрытия и входит в состав оксидной пленки в виде оксида Y₂O₃, который удаляется при гидроабразивной обработке. Доказано, что иттрий отсутствует в покрытиях на лопатках ТВД, поступающих в эксплуатацию.

4. Установлено, что применение горячего изостатического прессования при температуре 1000°С после газового циркуляционного алитирования позволило в 3-4 раза уменьшить размер зерна в покрытии за счет протекания процессов динамической рекристаллизации, что приводит к повышению долговечности лопаток с покрытием.

Теоретическая и практическая значимость

1. На основе изучения закономерностей формирования фазового состава, структуры и свойств покрытий на жаропрочных никелевых и титановых сплавах разработаны новые и усовершенствованы существующие составы

покрытий, а также разработаны способы их нанесения и обработки, обеспечивающие высокую работоспособность лопаток газотурбинных двигателей в агрессивных высокотемпературных газовых средах.

2. Разработана двухстадийная порошковая технология получения диффузионного покрытия системы (Co-Cr-Si)+(Cr+Al) на лопатки ТВД из жаропрочных никелевых сплавов, которая позволяет на порядок повысить стойкость лопаток из сплава ЖС6У к высокотемпературной солевой коррозии.

3. Разработана двухстадийная технология нанесения диффузионного покрытия на лопатки ТВД газовым циркуляционным кобальтхромированием с последующим шликерным алюмосилицированием, которая почти в три раза позволила повысить его стойкость к высокотемпературной солевой коррозии.

4. Разработан способ вакуумной цементации образцов из безуглеродистых жаропрочных никелевых сплавов, включающий нагрев до температуры 1050°C с последующей выдержкой в течении 6 часов, что позволило исключить формирование вторичной реакционной зоны под покрытием на сплавах ВЖМ-4 и ВЖМ-5 при температуре окисления 1050°C в течении 400 часов.

5. Разработан вакуумно-плазменный способ нанесения покрытия АЖ-8 на жаропрочные титановые сплавы на интерметаллидной основе, который обеспечивает работоспособность сплавов при температурах 700-800°C до 200 часов и более.

6. Разработан способ нанесения комбинированного покрытия на лопатки ТВД из сплава ЖС26-ВИ с промежуточным горячим изостатическим прессованием при температуре 1000-1050°C, давлении 50-60МПа в течение 2-3 часов, что позволило повысить предел выносливости лопаток на 40-50МПа.

7. Разработанные технологии были реализованы в опытном производстве на предприятиях АО «ОДК», что подтверждено соответствующим актом.

Методология и методы исследования

Методологической основой исследования послужили работы ведущих российских и зарубежных ученых, государственные стандарты РФ.

При выполнении работы были использованы современные методы исследования: металлографический, рентгеноструктурный и микрорентгеноспектральный анализы, испытания на жаростойкость и сопротивление к солевой коррозии, испытания на усталостную прочность термоусталость и пластичность покрытий.

Положения, выносимые на защиту

1. Закономерности влияния содержания Co, Cr и Si в порошковой смеси на формирование фазового состава и структуры покрытия на жаропрочных никелевых сплавах.

2. Закономерности формирования фазового состава, структуры и свойства диффузионных покрытий на жаропрочных никелевых сплавах, полученных двухстадийными газовыми циркуляционным и порошковым методами.

3. Закономерности влияния иттрия на фазовый состав, структуру и жаростойкость покрытий СДП-2 (Ni – Cr – Al – Y) и ВСДП-11 (Al – Si – Y), полученных вакуумным плазменным напылением на жаропрочные никелевые сплавы.

4. Закономерности формирования фазового состава, структуры и свойства диффузионного покрытия АЖ-8 (Ni-Cr-Al-Ta-W-Hf-Si-Y), полученного вакуумным плазменным напылением на жаропрочные титановые сплавы.

5. Закономерности изменения структуры и усталостной прочности лопаток турбин из жаропрочного никелевого сплава ЖС26-ВИ с алюминидным покрытием после горячего изостатического прессования.

Степень достоверности результатов определяется использованием современного сертифицированного оборудования, аттестованного по международным стандартам, применением комплекса современных методов исследования и паспортизированных материалов.

Апробация результатов

Материалы диссертации доложены на 4 научно - технических конференциях и семинарах, в том числе: Научно-технической конференции «Климовские чтения-2020» Перспективные направления развития авиадвигателестроения; Международном Форуме Двигателестроения (МФД-2022) в г. Москве; XV Всероссийская конференция молодых учёных и специалистов (с международным участием) «Будущее машиностроения России» (БМР-2022) г. Москва; Международная научно-практическая конференция имени Н.Д. Кузнецова «Перспективы развития двигателестроения» г. Самара 2023.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 8 печатных работ, из которых 4 входят в перечень ВАК, которые переведены на английский язык и опубликованы в изданиях, индексируемых Scopus и Web of Science, а также 4 научных статьи, опубликованных в сборниках докладов на научно технических конференциях. Перечень работ приведён в конце автореферата.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, общих выводов, списка цитируемой литературы и одного приложения. Объем диссертации составляет 175 страниц, включая 105 рисунков, 83 таблицы и список литературы из 113 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Влияние эксплуатационных факторов на структуру и свойства жаропрочных сплавов и защитных покрытий лопаток турбин современных ГТД

В главе представлен аналитический обзор отечественных и зарубежных публикаций по теме диссертации. Приведены общие сведения о применении никелевых и титановых сплавов в авиадвигателестроении. Отмечено, что для эффективной работы газотурбинных двигателей (ГТД) в условиях агрессивной газовой среды необходимы защитные покрытия.

Показано, что для защиты никелевых сплавов от солевой коррозии требуется покрытие на основе кобальта и хрома. В то же время для защиты от газовой коррозии используют алюминидные покрытия для образования оксидной плёнки Al_2O_3 .

Выявлено, что для повышения долговечности лопаток турбин из безуглеродистых никелевых и титановых сплавов необходимо создание барьеров, замедляющих диффузию элементов из покрытий в основу. Для повышения механических свойств деталей используют горячее изостатическое прессование (ГИП).

На основе анализа литературных данных поставлена цель работы и сформулированы конкретные задачи исследований.

Глава 2. Объекты и методы исследования

Исследования проводились на образцах и лопатках из жаропрочных никелевых и титановых сплавов, полученных по промышленной технологии, химический состав которых приведен в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 - Химический состав никелевых сплавов

Марка сплава	Содержание элементов, % масс. ¹											
	Ni	C	Al	Cr	Ti	Co	Mo	W	Ta	Re	Nb	Ru
ЖС32	Осн.	0,15	5,9	4,9	-	9,0	1,1	8,6	4,5	4,5	1,6	-
ЖС26-ВИ	Осн.	0,15	6,0	5,2	1,1	9,2	1,2	11,2	-	-	1,5	-
ЖС6У	Осн.	0,16	5,5	8,7	2,4	9,7	1,8	10,2	-	-	1,0	-
ЧС88У	Осн.	0,07	2,8	15,8	4,6	10,7	1,9	5,3	-	-	-	-
ЧС104	Осн.	0,10	2,5	20,9	3,5	11,2	0,6	3,5	-	-	0,25	-
ВЖМ-4	Осн.	0,015	6,0	2,5	-	6,0	4,0	4,0	4,5	6,5	-	4,0
ВЖМ-5	Осн.	0,015	5,9	4,5	0,8	9,0	1,9	6,0	6,0	4,0	-	-

¹Здесь и далее содержание элементов приводится в масс. %.

Таблица 2 - Химический состав титановых сплавов

№ сплава	Содержание элементов, % масс.									
	Ti	Al	V	Mo	Ta	Zr	Si	Nb	W	Sn
BT-41	Осн.	6,4	-	1,32	-	2,87	0,39	1,02	0,51	4,0
ВИТ1	Осн.	11,3	-	0,46	1,26	2,15	0,26	39,6	0,8	-
Опытный сплав	Осн.	6,47	1,87	2,56	-	2,36	-	-	-	-

На лопатки и образцы покрытия наносились порошковым, газовым циркуляционным, шликерным и вакуумно-плазменным методами.

Для исследования кобальтхромированного покрытия использовали образцы и лопатки из сплавов ЧС88У, ЧС104, ЖС6У и ЖС32. Для исследования покрытий СДП-2 и ВСДП-11 использовались лопатки ротора турбины ГТД из сплава ЖС6У. Для исследования цементации использовали образцы из сплавов ЖС6У, ЖС32 и безуглеродистых сплавов ВЖМ-4 и ВЖМ-5. Для исследования покрытия АЖ-8 использовались образцы из титановых сплавов ВИТ1, BT-41 и опытного сплава. Для исследования влияния горячего изостатического прессования использовали лопатки из сплава ЖС26-ВИ.

Для нанесения порошкового покрытия системы Co-Cr-Si использовалась смесь кобальта, хрома, кремния, в качестве активатора в порошковую смесь добавлялся хлористый аммоний.

Алюмосилицирование проводилось шликерным методом с опытным составом: 80%Al и 20%Si.

Нанесение покрытий газовым циркуляционным методом (кобальтхромирование, алитирование (ГЦА) и хромоалитирование (ГЦХА)) проводилось на установках УЦЛ-1, УМДП и УМДП-И2.

Покрытия ВСДП-11, СДП-2 и АЖ-8 наносили по вакуумно-плазменной технологии высоких энергий – на установке МАП-2, химический состав катодов представлен в таблице 3.

Таблица 3 - Химический состав катодов

Марка катода	Содержание элементов, % масс.					
	Al	Si	Cr	Ni	Y	Ta
ВСДП-11 (Al-Si-Y)	Осн.	4,5	-	-	1,6	-
СДП-2 (Ni-Cr-Al-Y)	13,9	-	20,0	Осн.	0,45	-
АЖ-8 (Ni-Cr-Al-Ta-W-Hf-Si-Y)	7,5	0,3	13,5	Осн.	0,75	5,0

Насыщение углеродом проводилось на установке IPSEN INTERNATIONAL GMBH D-47533 KLEVE.

Горячее изостатическое прессование выполнялось в газостате EPSI SO12200.

Отжиг проводился в печах марок СЭВ-5.5.11,5-И2 и ВЕГА-7.

Металлографические исследования проводили на оптическом микроскопе GX-51.

Исследования химического состава и структуры проводились на растровом электронном микроскопе JSM-5600 с использованием энергодисперсионного спектрометра INCA-act при напряжении 25 кВт с фоторегистрацией участков анализа.

Рентгеноструктурный фазовый анализ проводился на дифрактометре ДРОН-6 в Fe-K α (железном) излучении; щели перед образцом и детектором шириной по 1 мм; напряжение на рентгеновской трубке 25 кВ, ток 15 мА.

Микротвердость определялась в соответствии с ГОСТ 9450-75 на приборе микротвердомер EMCO-TEST DuraScan 70.

Испытания на жаростойкость проводились в соответствии с ГОСТ 6130-71 и ГОСТ 9.312-89 в печи СНОЛ-1,4.2,5,1,2/12,5 в воздушной атмосфере.

Испытания на сопротивляемость солевой коррозии проводились в печи СНОЛ-1,4.2,5,1,2/12,5 при температуре 900°C в течение 600 часов.

Испытания на термоусталость проводили по ГОСТ 9.910-88 при циклическом изменении температуры на газодинамическом стенде в атмосфере продуктов сгорания авиационного топлива при скорости газового потока 110 м/с и давлении 4,4 атм.

Испытания на усталостную прочность лопаток проводили по ГОСТ 25.502-79 при изгибных колебаниях по основному тону с симметричным циклом нагружения в условиях комнатной температуры на виброэлектродинамическом стенде.

Пластичность покрытий определяли на специализированной установке путем измерения деформации и напряжений, при которых в покрытии появляется первая трещина. Установка позволяет нагружать расчетные сечения образца с защитным покрытием чистым изгибом, определять величину нагружаемой силы, замерять величины прогибов и определять деформацию начала растрескивания, а также возникающие в защитных покрытиях напряжения.

Глава 3. Разработка способов нанесения комплексных диффузионных покрытий на лопатки турбин и исследование их эффективности

Глава посвящена разработке комплексных диффузионных покрытий на лопатках турбин и исследованию их эффективности.

На первом этапе работы было исследовано влияние содержания кобальта, хрома и кремния в порошковой смеси на формирование фазового состава и структуры покрытия на жаропрочных никелевых сплавах. Содержание

компонентов варьировали 35-60%Co; 5-25%Cr; 0,4-3,0%Si. В качестве активатора процессов в порошковую смесь добавляли 1,0% хлористого аммония (NH₄Cl). Для предотвращения спекания в смесь добавляли порошок оксида алюминия. После перемешивания смесь отжигали в среде аргона при температуре 1100°C в течение 4 часов.

На основании проведённых исследований был установлен рациональный состав порошковой смеси для кобальтхромирования с кремнием, содержащий 45-50%Co; 15-20%Cr; 1,0-1,5%Si; 1,0% NH₄Cl; Al₂O₃ – остальное. При выбранном содержании кобальта в порошковой смеси достигаются максимальные значения содержания кобальта, алюминия и кремния в покрытии (рисунок 1). После осаждения компонентов в среде аргона при температуре 1100°C в течении 8 часов максимальное содержание элементов в покрытии составляет 28-30%Co; 15-20%Cr; 10-12%Al; 8-10%Si.

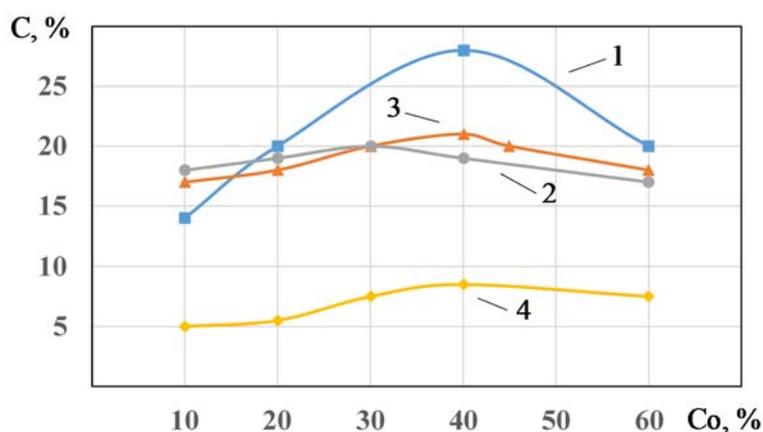
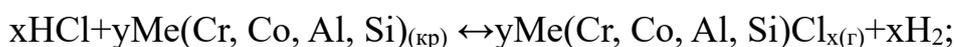
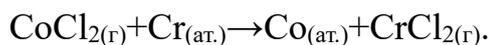
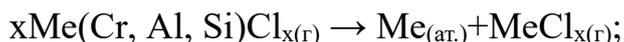


Рисунок 1 - Влияние содержания кобальта в порошковой смеси на содержание в покрытии кобальта (1), алюминия (2), хрома (3), кремния (4)

Установлены механизмы химического транспорта компонентов на поверхность деталей. В результате взаимодействия хлороводорода (продукта диссоциации хлористого аммония) с компонентами смеси образуются хлориды кобальта, хрома и кремния, а при взаимодействии с глиноземом ГН00 газовую смесь дополняют хлориды алюминия.



Перенос алюминия, хрома и кремния происходит по химическим транспортным реакциям диспропорционирования, а кобальта - замещения.



После нанесения покрытия, содержащего кобальт, хром и кремний, детали и образцы хромоалитировали в вакууме в порошковой смеси: 40%Cr; 8%Al; 0,4%NH₄Cl и Al₂O₃ – остальное. Процесс проводили при температуре 1100°C в течение 6 часов. Микрорентгеноспектральным анализом (МРСА) установлен состав покрытия 16-18%Al; 19-35%Ni; 18-20%Cr; 25-35%Co; 6-8% Si, структура которого состояла из внешней и диффузионной зон (рисунок 2), фазовый состав

которых представлен β – фазой на основе $(Ni, Co)Al$, γ' - фазой на основе Ni_3Al и частицами $Cr_{23}C_6$. Установлено, что практически весь кремний содержится в γ' - фазе на основе Ni_3Al .

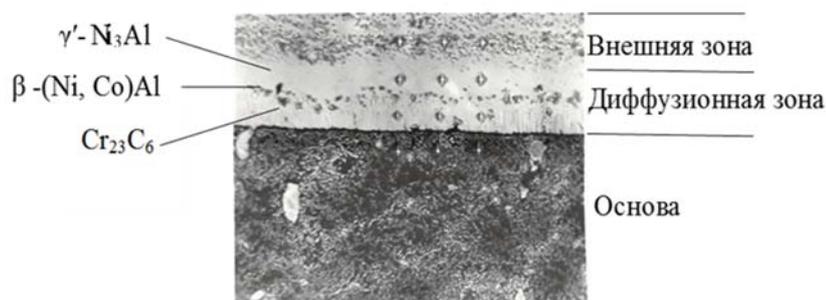
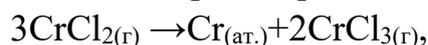


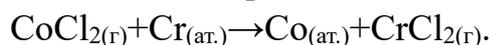
Рисунок 2 - Структура порошкового покрытия $(Co-Cr-Si)+(Cr+Al)$ на образце из сплава ЖС6У

Проведенные натурные испытания лопаток турбины с разработанным двухстадийным порошковым покрытием системы $(Co-Cr-Si)+(Cr+Al)$ в течение 1736 часов на стенде в газовом потоке, содержащем 2% серы, 0,028% оксида ванадия и 0,0012% NaCl, показали высокую его стойкость к агрессивному воздействию газовой среды. В ходе испытаний содержание алюминия снизилось всего на 1,5-2,0%, хрома на 1,0-1,8%, кобальта на 4-5% и кремния на 2-3%.

Установлено влияние кобальта и хрома на фазовый состав и структуру покрытия на жаропрочных никелевых сплавах, полученного газовым циркуляционным методом с последующим шликерным алюмосилицированием. На первой стадии на лопатки турбины газовым циркуляционным методом осаждались кобальт и хром. Показано, что в присутствии активатора $CoCl_2$ перенос атомов хрома протекает по реакции диспропорционирования:



а кобальт – по реакции замещения:



Атомарные хром и кобальт растворяются в поверхностном слое, образуя γ -твердый раствор, содержащий 12-17% кобальта и 15-16% хрома. Низкое содержание Co и Cr в покрытии обусловлено отрицательным влиянием кислорода воздуха на процессы переноса элементов. Для его нивелирования было увеличено количество активатора ($CoCl_2$) и хрома. Это позволило увеличить содержание кобальта в покрытии до 29-30%, а хрома до 24-28%.

Установлен путь увеличения Co и Cr в покрытии на образцах из сплавов ЧС88У и ЧС104 в процессе газового кобальтхромирования, что позволило изменить фазовый состав диффузионной зоны с двухфазной ($\gamma+\gamma'$) до трехфазной ($\beta+\gamma+\gamma'$), а при содержании кобальта 25-30% - до четырехфазной ($\beta+\gamma+\gamma'+\alpha$).

После шликерного алюмосилицирования составом 80%Al и 20%Si и отжига получено покрытие, содержащее 27-28%Al, 4-6%Cr, 7-9%Co и 6-7%Si, структура которого представлена на рисунке 3.

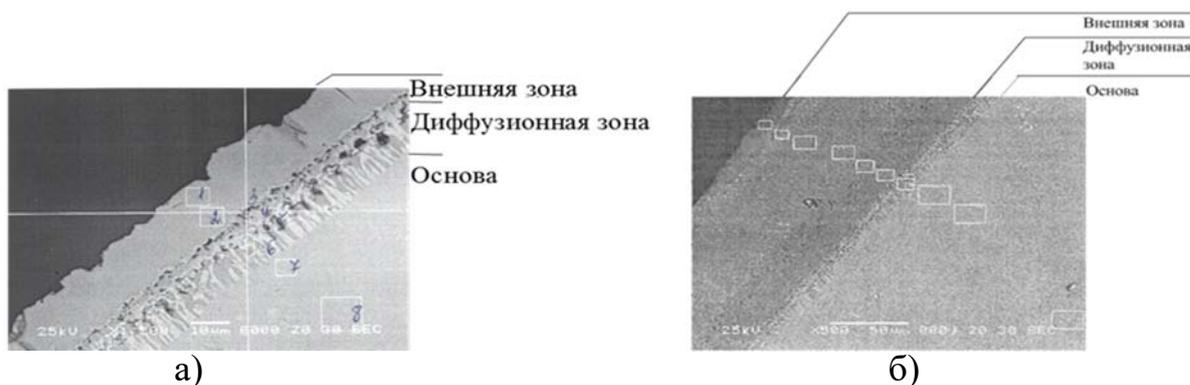


Рисунок 3 - Структура покрытия на образце из сплава ЧС88У после газового кобальтхромирования (а) и газового кобальтхромирования и шликерного алюмосилицирования

Рентгеноструктурный анализ показал, что фазовый состав покрытия представлен β - фазой на основе $(Ni,Co)Al$, в которой расположены мелкие частицы силицидов хрома Cr_5Si_3 и $CrSi_2$, а также незначительное количество γ' -фазы на основе Ni_3Al .

Проведенные испытания на долговечность лопаток из сплава ЧС88У с различными покрытиями на солевую коррозию при температуре $900^\circ C$ показали, что разработанное покрытие, полученное двухстадийным способом (газовым циркуляционным кобальтхромированием с последующим шликерным алюмосилицированием) по сопротивляемости солевой коррозии в 3 раза превосходит покрытия систем Ni-Cr-Al и Co-Cr-Al, полученных газовым методом (рисунок 4).

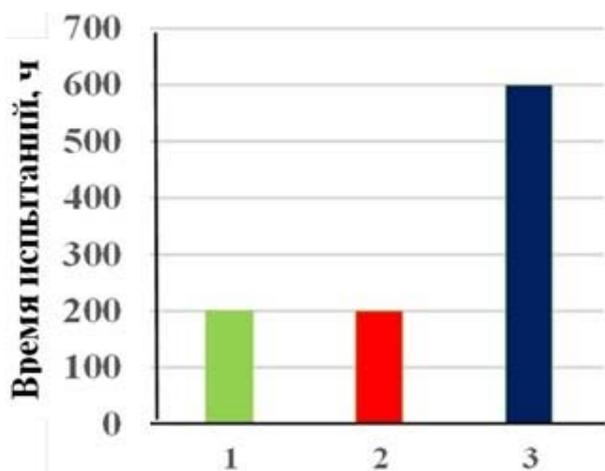


Рисунок 4 - Долговечность лопаток турбин из сплава ЧС88У с покрытиями, полученными газовым кобальтхромированием и газовым алитированием (Co-Cr-Al) (1); газовым хромоалитированием (Ni-Cr-Al) (2); газовым кобальтхромированием и шликерным алюмосилицированием (Co-Cr-Al-Si) (3), при испытании на солевую коррозию при температуре $900^\circ C$

Испытаниями на жаростойкость при температуре $1100^\circ C$ в течение 450 часов подтверждена высокая сопротивляемость разработанного покрытия окислению. Покрытие сохранило высокие защитные свойства. Введение кремния

в состав покрытия способствует образованию внутренней шпинели, что повышает сопротивление растрескиванию покрытия и обеспечивает его высокую адгезию. Установлено, что защитные свойства обеспечиваются оксидами Al_2O_3 , Cr_2O_3 , SiO_2 , $NiAl_2O_4$, образующимися в процессе испытаний на поверхности покрытия (рисунок 5).

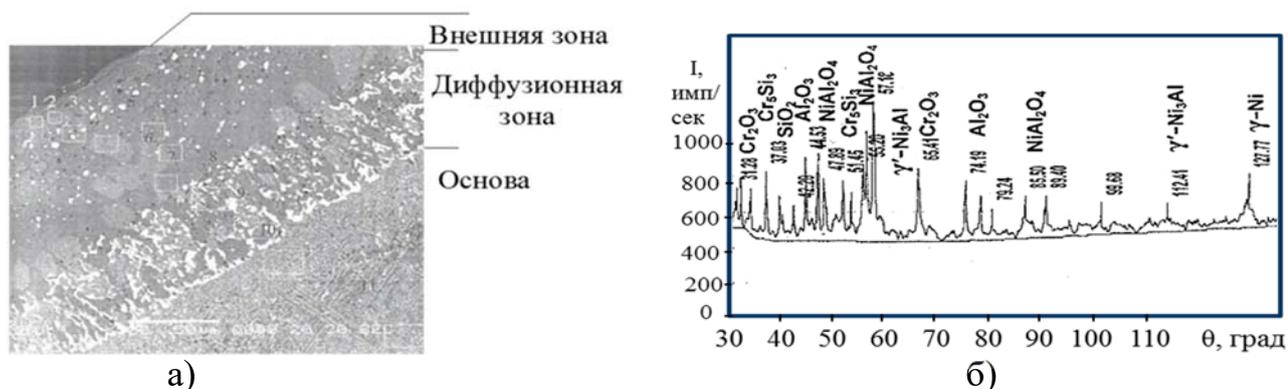


Рисунок 5 – Структура (а) и диффрактограмма фазового состава поверхностного слоя (б) покрытия, полученного газовым кобальтхромированием и шликерным алюмосилицированием на образцах из сплава ЖС32 после 200 часов окисления при температуре 1100°C

Проведенные испытания на жаростойкость лопаток ГТД из сплава ЖС32 при температуре 1000°C показали, что разработанное двухстадийное покрытие, полученное газовым циркуляционным кобальтхромированием с последующим шликерным алюмосилицированием в 1,5 раза превосходит по долговечности покрытие, полученное газовым циркуляционным кобальтхромированием и последующим газовым алитированием (рисунок 6).

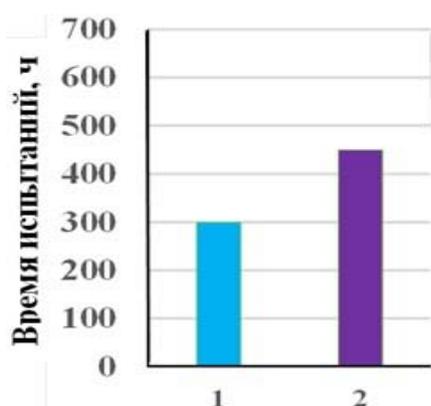


Рисунок 6 - Долговечность лопаток турбин из сплава ЖС32 с покрытиями, полученными газовым кобальтхромированием и газовым алитированием (Co-Cr-Al) (1); газовым кобальтхромированием и шликерным алюмосилицированием (Co-Cr-Al-Si) (2), при окислении на воздухе при температуре 1100°C

На основании проведенных исследований и испытаний разработана опытная технологии диффузионного насыщения хромом и кобальтом газовым циркуляционным способом внутренних и наружных поверхностей лопаток ГТД из сплавов ЖС6У, ЖС32, ЧС88У и ЧС104.

На следующем этапе работы было исследовано влияние иттрия на фазовый состав, структуру и жаростойкость покрытий СДП-2 (Ni – Cr – Al – Y) и ВСДП-11 (Al – Si – Y), полученных вакуумно-плазменным методом напыления на образцы и лопатки из никелевого жаропрочного сплава ЖС6У. В таблице 4 приведен химический состав покрытия ВСДП-11 на лопатке из сплава ЖС6У после нанесения, отжига и гидроабразивной обработки.

Таблица 4 – Химический состав покрытия ВСДП-11 и основы на лопатке из сплава ЖС6У после его нанесения, отжига и гидроабразивной обработки

Обработка	Участок анализа	Содержание элементов, масс.%								
		Al	Si	Ti	Cr	Co	Ni	Y	Mo	W
Напыление	На пов-ти	94,24	3,58	-	-	-	0,86	1,32	-	-
	В покрытии	84,22	11,93	-	1,80	-	0,84	1,20	-	-
Отжиг	На пов-ти*	41,81	1,45	-	-	0,68	6,45	6,00	-	-
	В покрытии	20,49	0,86	1,25	4,83	7,64	57,67	-	0,79	6,47
Гидроабразивная обработка	На пов-ти	28,0	2,50	2,29	3,25	5,89	50,27	-	0,97	6,83
	В покрытии	26,44	1,5	1,40	6,5	7,33	49,83	-	1,00	6,00

*Содержание кислорода 43,6%

Установлено, что иттрий присутствует в покрытии непосредственно после формирования конденсатов, однако при диффузионном отжиге в вакууме при давлении 0,02-0,14 Па и температуре 1020°С он диффундирует на поверхность покрытия с образованием оксида Y_2O_3 в составе оксидной пленки, которая удаляется после отжига гидроабразивной обработкой. Показано, что после испытаний на жаростойкость на воздухе при температуре 1050°С оксиды иттрия в составе покрытия отсутствуют. Таким образом, установлено, что иттрий в покрытиях выполняет роль раскислителя конденсатов и тем самым повышает качество покрытий, очищая их от вредных примесей.

Важную роль в решении проблемы долговечности лопаток ТВД из новых безуглеродистых никелевых сплавов типа ВЖМ-4 и ВЖМ-5 выполняют диффузионные барьерные покрытия, которые препятствуют диффузии алюминия из покрытия в основу и образованию вторичной реакционной зоны (ВРЗ), снижающей характеристики жаропрочности сплавов.

Разработан способ вакуумной цементации лопаток ТВД в газовой среде, состоящей из ацетилена C_2H_2 и водорода H_2 , при температурах 1000-1050°С с импульсным напуском газовой смеси.

Атомарный углерод, образующийся при диссоциации ацетилена, диффундирует как на внешние, так и во внутренние полости лопаток, образуя карбиды на глубине до 60-100 мкм. Проведение после цементации порошкового хромоалитирования в вакууме позволило создать покрытие толщиной 55 мкм, в котором после 400 часов окисления на воздухе не обнаружено диффузии алюминия в основу благодаря барьерному слою из карбидов TaC и $Cr_{23}C_6$, и не

проходило формирование на поверхности вторичной реакционной зоны (рисунок 7).

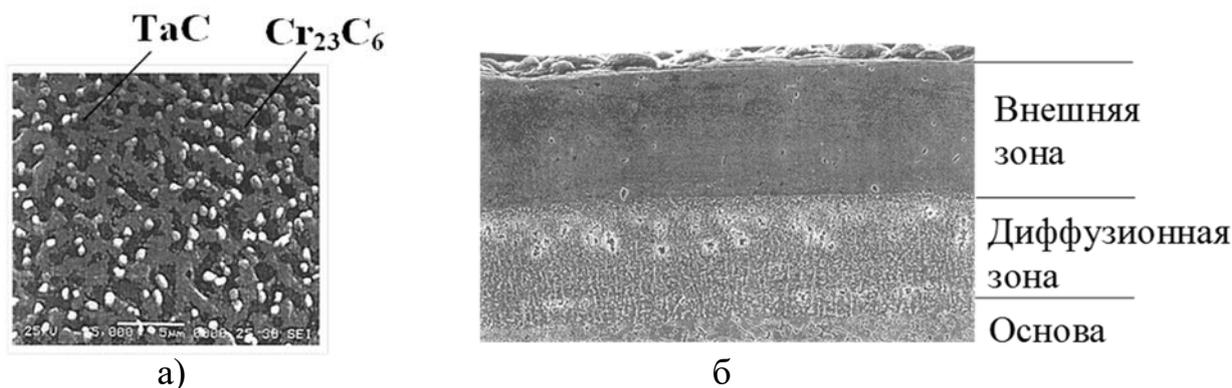


Рисунок 7 – Структура поверхности после вакуумной цементации (а) и покрытия после порошкового хромоалитирования (б) на образце из сплава ВЖМ-5

Применение титановых сплавов на последних ступенях в конструкции современных ГТД взамен никелевых сплавов позволяет почти в 2 раза снизить массу лопаток. Поэтому на следующем этапе работы была исследована жаростойкость титановых сплавов с многокомпонентным покрытием АЖ-8.

Установлено что для повышения долговечности лопаток ГТД из перспективных жаропрочных титановых сплавов типа ВТ-41 и ВИТ-1 эффективное торможение диффузии атомов титана на границу с газовой средой обеспечивает введение в защитные покрытия тугоплавких металлов, а именно тантала, вольфрама и гафния. В сравнении с алюминидным и платиноалюминидным покрытиями, где при окислении на воздухе при температуре 800°С на поверхности образуется пленка оксида TiO_2 через 40 и 80 часов, соответственно, а на покрытии АЖ-8 оксид титана отсутствует после окисления более 200 часов (Рисунок 8).

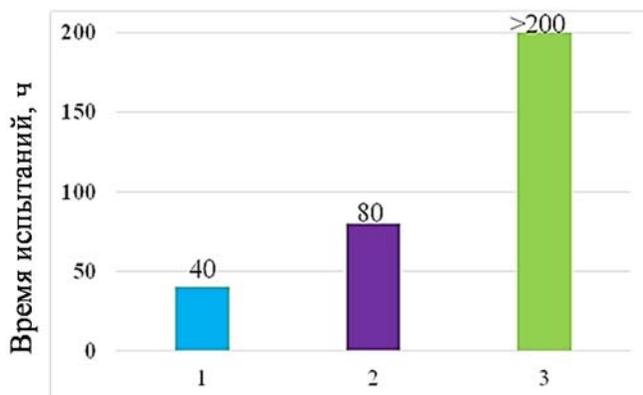


Рисунок 8 – Время образования пленки TiO_2 на поверхности покрытий, полученных газовым алитированием (1), алитированием с гальваническим подслоем платины (2) и вакуумно-плазменным напылением АЖ-8 (3), при температуре 800°С

Глава 4. Разработка способов нанесения комбинированных конденсационно-диффузионных покрытий с применением ГИП

В главе изложены результаты исследований структуры и свойств лопаток ГТД с комбинированными покрытиями, полученными разными методами, с применением горячего изостатического прессования (ГИП). Были рассмотрены следующие способы нанесения:

- газовое циркуляционное алитирование с последующим горячим изостатическим прессованием (ГЦА+ГИП);
- газовое циркуляционное хромоалитирование с последующим горячим изостатическим прессованием (ГЦХА+ГИП);
- газовое циркуляционное алитирование с последующим горячим изостатическим прессованием и нанесением конденсационного покрытия системы Al-Si-Y (ГЦА+ГИП+ ВСДП-11);
- газовое циркуляционное хромоалитирование с последующим горячим изостатическим прессованием и нанесением конденсационного покрытия системы Al-Si-Y (ГЦХА+ГИП+ ВСДП-11).

На первом этапе были исследованы покрытия ГЦА+ГИП и ГЦХА+ГИП, которые наносились на образцы и лопатки из сплава ЖС26-ВИ. Для определения температуры горячего изостатического прессования была определена температура перехода алюминидных покрытий из хрупкого в пластичное состояние при изгибе. Испытания на пластичность проводили путем изгиба балок с покрытием до образования первой трещины. Установлено, что при температурах 1000-1050°C пластичность покрытий составляет более 20% (рисунок 9). Поэтому горячее изостатическое прессование проводили при температурах 1000-1050°C, давлении 50-60 МПа и времени выдержки 2-3 часа.

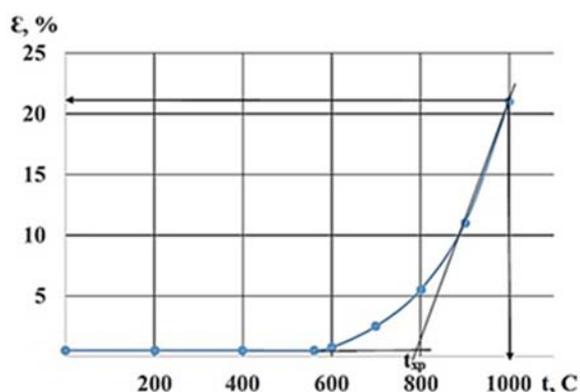


Рисунок 9 - Влияние температуры нагрева на пластичность покрытий на основе алюминидов никеля (NiAl и Ni₃Al)

Проведенные металлографические исследования показали, что в процессе ГИП протекает динамическая рекристаллизация, приводящая к измельчению зерен в 3-4 раза во внешней зоне покрытия (рисунок 10), что обеспечивает повышение предела выносливости лопаток на 40-50 МПа.

(ГЦА+ГИП+ВСДП-11 и ГЦХА+ГИП+ВСДП-11).

В ГЦА- и ГЦХА- покрытиях после ГИП содержание алюминия во внешней зоне составило 23-24%, а хрома 2,2% и 5,1%, соответственно. Толщина покрытий 40 мкм.

После нанесения конденсационного покрытия ВСДП-11 содержание алюминия во внешней зоне комбинированных покрытий составило 26-28%, а хрома до 3% и 5,5%, соответственно. Общая толщина комбинированных покрытий достигла 60-62 мкм.

Испытаниями на жаростойкость комбинированных покрытий при температуре 1050°C, установлено, что после 25 часов выдержки толщина комбинированных покрытий, полученных газовым алитированием и хромоалитированием с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 и промежуточным горячим изостатическим прессованием увеличилась с 62 мкм до 66 мкм. При этом содержание алюминия в обоих случаях существенно уменьшилось по сравнению с исходным до 17-20%. Следует также отметить появление в комбинированных покрытиях тонких прослоек γ' -фазы по границам β -фазы.

После 50 и 75 часов выдержки толщина комбинированных покрытий не изменилась. Наблюдалось некоторое увеличение количества γ' -фазы по границам β -фазы и ее появление внутри зерен β -фазы при сохранении содержания алюминия таким же, как и после 25 часов выдержки в диапазоне 17-20%.

После 100 часов выдержки в покрытиях не обнаружили существенных изменений ни по толщине, ни по содержанию алюминия, ни по количеству γ' -фазы. Поэтому испытания были продолжены при температуре 1100°C в течение еще 100 часов. Обнаружено, что в покрытии, полученном газовым хромоалитированием с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 и промежуточным горячим изостатическим прессованием, содержание алюминия сохраняется на уровне 14-16%, в то время как в покрытии, полученном газовым алитированием с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 и промежуточным горячим изостатическим прессованием содержание алюминия снизилось до 8-10% (рисунок 12).

Проведенные исследования показали, что для получения высоких жаростойких свойств лопаток ГТД из никелевых сплавов помимо проведения газового циркуляционного хромоалитирования и последующего горячего изостатического прессования, повышающего их предел выносливости, необходимо наносить конденсационное покрытие ВСДП-11, поскольку ГИП уменьшает содержание алюминия в покрытии, что снижает ресурс их работы.

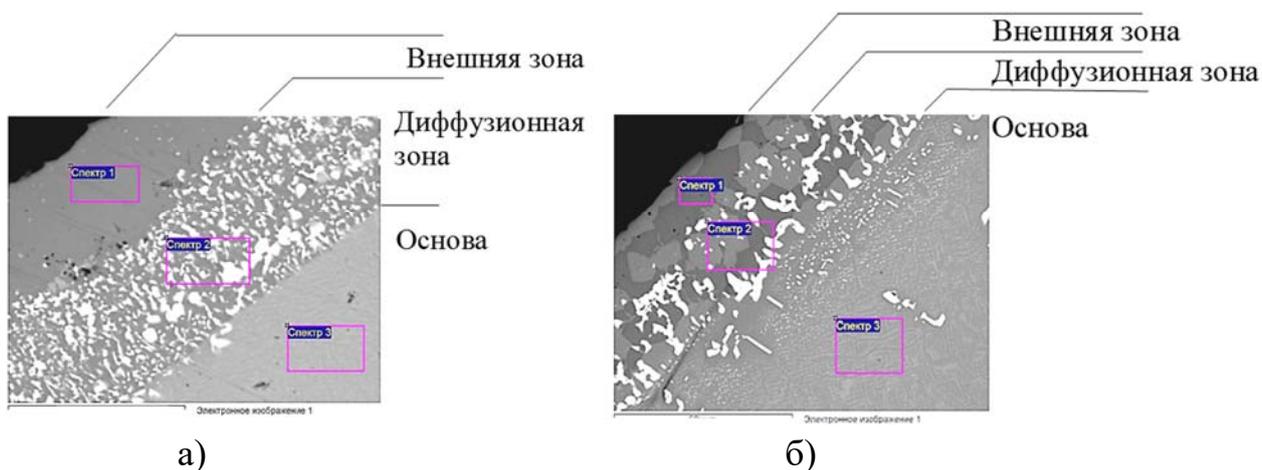


Рисунок 12 - Структура покрытия, полученного ГЦХА + ГИП + ВСДП-11, на лопатках из сплава ЖС26-ВИ после нанесения (а) и испытаний на жаростойкость при температуре 1050°С в течение 100 часов (б)

На основании проведенных исследований разработана технология нанесения комбинированного покрытия методами ГЦА и ГЦХА лопаток турбины с последующим горячим изостатическим прессованием (ГИП) и напылением покрытия ВСДП-11 методом вакуумно-плазменной технологии высоких энергий.

Выводы по работе

1. Исследовано влияния содержания кобальта, хрома и кремния в порошковой смеси на формирование фазового состава и структуры покрытия (Co-Cr-Si)+(Cr+Al) на жаропрочных никелевых сплавах. Разработан состав компонентов порошковой смеси 45-50%Co; 15-20%Cr; 1-1,5%Si, активатора – хлористого аммония (1,0%), оксид алюминия (глинозем ГН00) – остальное. Экспериментально установлено, что перенос алюминия, хрома и кремния происходит по химическим транспортным реакциям диспропорционирования, а кобальта – замещения. Установлен химический состав покрытия после первой стадии нанесения: 28-30%Co; 15-20%Cr; 10-12%Al; 8-10%Si; Ni – остальное и после второй стадии хромоалитирования в вакууме: 25-35%Co; 18-20%Cr; 16-18%Al; 6-8%Si; Ni – остальное. Методом рентгеноструктурного анализа определен фазовый состав покрытия, состоящий из β – фазы на основе (Ni, Co)Al, γ' - фазы на основе Ni₃Al и Cr₂₃C₆. Установлено, что практически весь кремний содержится в γ' - фазе.

2. Исследовано влияние кобальта и хрома на фазовый состав и структуру покрытия, полученного газовым циркуляционным методом с последующим шликерным алюмосилицированием, на жаропрочных никелевых сплавах. Установлены источники насыщаемых элементов (кобальт и хром), а также добавки активатора – хлорида кобальта, обеспечивающего насыщение

поверхностного слоя сплава кобальтом и хромом. Показано, что в присутствии активатора перенос атомов кобальта протекает по реакции замещения, а хрома – диспропорционирования. Установлено, что после кобальтхромирования покрытие содержит 29-30%Co; 24-28%Cr; 38-40% Ni, а после шликерного алюмосилицирования – 7-9%Co; 4-6%Cr; 27-28%Al; 6-7%Si; Ni – остальное. Фазовый состав покрытия представлен β -фазой на основе (Ni, Co)Al, γ' -фазой на основе Ni_3Al и включениями силицидов хрома во внешней зоне Cr_5Si_3 и $CrSi_2$.

3. Экспериментально определены характеристики жаростойкости и сопротивляемости высокотемпературной солевой коррозии покрытий, полученных порошковым и газовым методами на жаропрочных никелевых сплавах. Натурные испытания при температуре 900 °С в течении 1736 часов лопаток ТВД из сплава ЖС6У с порошковым покрытием показали его высокую стойкость к агрессивному воздействию газовой среды: содержание кобальта в покрытии снизилось всего на 4-5%, хрома на 1-1,8%; алюминия на 1,5-2%Al и кремния на 2-3%. Установлено, что покрытие, полученное на жаропрочных никелевых сплавах кобальтхромированием и шликерным алюмосилицированием, по сопротивляемости солевой коррозии при температуре 900 °С в 3 раза превосходит покрытия систем Ni-Cr-Al и Co-Cr-Al. После испытаний на жаростойкость при 1100 °С в течение 450 часов это покрытие показало высокую сопротивляемость окислению и сохранило свои защитные свойства.

4. Исследовано влияние иттрия на фазовый состав, структуру и жаростойкость покрытий СДП-2 (Ni-Cr-Al-Y) и ВСДП-11 (Al-Si-Y), полученных вакуумно-плазменным методом напыления на никелевом жаропрочном сплаве ЖС6У. Показано, что при формировании жаростойких покрытий содержание иттрия в составе конденсата составляет 0,22-0,34% при нанесении покрытия СДП-2 и 1,2-1,32% при нанесении покрытия ВСДП-11. Установлено, что после отжига иттрий в покрытии отсутствует, что подтверждает его роль только в качестве раскислителя при формировании покрытия. Установлено, что иттрий диффундирует из покрытия в форме нестехиометрического оксида YO, который, вступая на поверхности в реакцию с кислородом, образует стехиометрический оксид Y_2O_3 , входящий в состав оксидной плёнки.

5. Разработан способ вакуумной цементации лопаток турбин из безуглеродистых жаропрочных никелевых сплавов ВЖМ-4 и ВЖМ-5 в газовой среде, состоящей из ацетилена C_2H_2 и водорода H_2 , при температуре 1000 - 1050°С с импульсным напуском газовой смеси, обеспечивающей формирование в поверхностном слое барьера из карбидов TaC и $Cr_{23}C_6$. Экспериментально подтверждено отсутствие вторичной реакционной зоны под покрытием системы

Ni-Cr-Al на сплавах ВЖМ-4 и ВЖМ-5 после окисления на воздухе при температуре 1050°C в течение 400 часов.

6. Разработан способ повышения жаростойкости интерметаллидных титановых сплавов путем нанесения покрытия системы (Ni-Cr-Al-Ta-W-Hf-Si-Y). Установлено, что введение в покрытие тугоплавких металлов Ta, W, Hf обеспечивает эффективное торможение диффузии титана на границу с газовой средой и исключает образование на поверхности оксида TiO₂ при температуре окисления 800 °С в течение 200 часов.

7. Экспериментально установлено, что горячее изостатическое прессование лопаток турбины с алюминидным покрытием на сплаве ЖС26-ВИ при температуре выше температуры хрупкости покрытия, но меньше максимально допустимой температуры нагрева лопаток в процессе эксплуатации, обеспечивает уменьшение размера зерна покрытия на внешней поверхности и во внутренней полости лопаток в 3-4 раза и повышение предела выносливости лопаток на 40-50МПа.

8. Разработанные технологии были реализованы в опытном производстве на предприятиях АО «ОДК», что подтверждено соответствующим актом №0102/09-744 от 04.04.2024г.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

Публикации в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК и Scopus

1. Н.В. Абраимов, В.В. Лукина, М.С. Зарыпов. Влияние состава и структуры на долговечность покрытий систем Al-Si-Y и Ni-Cr-Al-Y на лопатках газовых турбин// *Электromеталлургия* 2019. №9, с. 33-40.
N. V. Abraimov, V. V. Lukina, M. S. Zarypov. Effect of the Composition and Structure of Al-Si-Y and Ni-Cr-Al-Y Coatings on Gas-Turbine Blades on the Service Life// *Russian Metallurgy (Metally)* Vol. 2020, No. 12, pp. 1404–1410.
2. Н.В. Абраимов, И.Г. Петухов, М.С. Зарыпов, В.В. Лукина. К вопросу о жаростойкости титановых сплавов, работающих при температуре выше 650°C// *Электromеталлургия* 2021, №12, с.10-20.
N.V. Abraimov, I.G. Petukhov, M.S. Zarypov, V.V. Lukina. Heat Resistance of the Titanium Alloys Operating at Temperatures above 650°C//*Russian Metallurgy*, Vol. 2022, No. 6, pp. 634-642.
3. Н.В. Абраимов, М.С. Зарыпов. Эффективность барьерных фаз в покрытиях на лопатках газовых турбин. // *Электromеталлургия*, 2022. №12. С 21-29.
N. V. Abraimov, M. S. Zarypov. Efficiency of the Barrier Phases in Coatings on Gas Turbine Blades// *Russian Metallurgy (Metally)*, Vol. 2023, No. 6, pp. 780–786.
4. Н.В. Абраимов, С.В. Скворцова, И.Г. Петухов, М.С. Зарыпов. Высокотемпературное покрытие для защиты лопаток турбин от сульфидной коррозии // *Электromеталлургия*, 2023. №6. С.25-29.
N.V. Abraimov, S.V. Skvortsova, I.G. Petukhov, M. S. Zarypov. High-Temperature Coating for Sulfide Corrosion Protection of Turbine Blades// *Russian Metallurgy (Metally)*, 2023, No. 12, pp. 1911–1914.

