



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ
(национальный исследовательский университет)»

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

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

Москва 2024

СОДЕРЖАНИЕ

СОДЕРЖАНИЕ	2
ОСНОВНЫЕ СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1 ВЛИЯНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ФАКТОРОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ И ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ ЛОПАТОК ТУРБИН СОВРЕМЕННЫХ ГТД.....	13
1.1 Оценка повреждаемости лопаток газовых турбин современных и перспективных ГТД.....	13
1.2 Способы защиты лопаток газовых турбин от газовой коррозии	22
1.3 Влияние защитных покрытий на долговечность лопаток газовых турбин...	30
1.4 Заключение по литературному обзору и постановка задач исследования ...	37
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	39
2.1 Объекты исследования	39
2.2 Методы исследования.....	42
ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ НАНЕСЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ ДИФфуЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ЛОПАТКИ ТУРБИН И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ЭФФЕКТИВНОСТИ	47
3.1 Исследование технологии получения покрытия системы Co-Cr-Al-Si, двухстадийным методом на сплавах ЧС88У, ЧС104, ЖС6У и ЖС32.....	47
3.1.1 Разработка двухстадийного порошкового способа нанесения покрытия системы (Co-Cr-Si)+(Cr+Al) на лопатки газовых турбин	47
3.1.2 Разработка способа нанесения двухстадийного кобальтхромоалитированного покрытия газовым циркуляционным методом ..	52

3.1.3	Исследование коррозионной стойкости покрытий, полученных газовым циркуляционным кобальтхромоалитированием и газовым циркуляционным кобальтхромированием и шликерным алюмосилицированием	59
3.1.4	Исследование жаростойкости покрытий, полученных газовым кобальтхромоалитированием и газовым кобальтхромированием и шликерным алюмосилицированием	65
3.2	Исследование влияния состава и структуры покрытия ВСДП-11 (Al-Si-Y) и покрытия СДП-2 (Ni-Cr-Al-Y) на долговечность лопаток газовых турбин	74
3.2.1	Исследование изменений состава и структуры поверхностного слоя лопаток турбин при нанесении покрытия ВСДП-11 (Al-Si-Y)	75
3.2.2	Исследование изменений состава и структуры поверхностного слоя лопаток турбин при нанесении покрытия СДП-2 (Ni-Cr-Al-Y)	79
3.2.3	Исследование жаростойкости покрытий ВСДП-11 (Al-Si-Y) и СДП-2 (Ni-Cr-Al-Y)	83
3.3	Разработка способа создания барьерных фаз в жаростойких покрытиях на лопатках газовых турбин из жаропрочных никелевых сплавов	91
3.4	Исследование жаростойкости жаропрочных титановых сплавов с многокомпонентным покрытием АЖ-8 (Ni-Cr-Al-Ta-W-Hf-Si-Y)	98
	Выводы по главе 3	113
ГЛАВА 4	РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ НАНЕСЕНИЯ КОМБИНИРОВАННЫХ КОНДЕНСАЦИОННО-ДИФфуЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ ГИП	116
4.1	Разработка комбинированного покрытия, полученного методами газового циркуляционного алитирования и хромоалитирования с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 и промежуточным горячим изостатическим прессованием (ГИП)	116

4.1.1 Нанесение покрытий методами газового циркуляционного алитирования и хромоалитирования на образцы. Исследование состава и структуры покрытий	117
4.1.2 Отработка технологии горячего изостатического прессования покрытий, полученных газовым циркуляционным алитированием и хромоалитированием	119
4.1.4 Исследование жаростойкости комбинированных покрытий на образцах	126
4.1.5 Разработка газовых технологий нанесения комбинированных покрытий на лопатки турбины с наплавкой на бандажные полки износостойкого сплава СМ-64 с промежуточным горячим изостатическим прессованием (ГИП). Исследование состава и структуры покрытий	132
4.2 Исследование жаростойкости комбинированных покрытий на лопатках турбин, полученных газовым циркуляционным алитированием и хромоалитированием	141
4.2.1 Исследование жаростойкости газового циркуляционного алитированного и хромоалитированного покрытия с применением горячего изостатического прессования на лопатках турбин	141
4.2.2 Исследование жаростойкости комбинированных покрытий на лопатках турбин с применением горячего изостатического прессования	150
Выводы по главе 4.....	157
ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ	160
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	163
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	175

ОСНОВНЫЕ СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

ГТД – Газотурбинный двигатель

ТВД – Турбина высокого давления

ТНД – Турбина низкого давления

СА – Сопловой аппарат

ГЦА – Газовое циркуляционное алитирование

ГЦХА – Газовое циркуляционное хромоалитирование

ГИП – Горячее изостатическое прессование

САО – Струйно- абразивная обработка

ВПТВЭ - Вакуумно-плазменная технология высоких энергий

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

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 пленок, 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 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, мас. %: 15-20% Cr, 1-1,5% Si, 45-50% Co, 1% NH_4Cl и Al_2O_3 - 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 CoCl_2 . 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 Y_2O_3 , 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 работы:

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 $(\text{Co-Cr-Si})+(\text{Cr+Al})$ 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 $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 $700\text{-}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 $1000\text{-}1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, давлении $50\text{-}60\text{ МПа}$ в течение 2-3 часов, что позволило повысить предел выносливости лопаток на $40\text{-}50\text{ МПа}$.

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

Основные 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.

Личный вклад автора заключается в самостоятельно выполненном анализе состояния вопроса по теме диссертации, формулировании цели и задач работы, проведении экспериментальных исследований, анализе и обобщении полученных данных, формировании выводов, полученных в результате выполнения работы.

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

Апробация результатов работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались 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. Москва; 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.

ГЛАВА 1 ВЛИЯНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ФАКТОРОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ И ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ ЛОПАТОК ТУРБИН СОВРЕМЕННЫХ ГТД

1.1 Оценка повреждаемости лопаток газовых турбин современных и перспективных ГТД

Долговечность деталей, узлов и изделий является одной из важнейших проблем в машиностроении. Особенно остро проблема долговечности стоит при эксплуатации и ремонте высокотемпературных авиационных газовых турбин гражданского и военного назначения.

В авиастроении важнейший элемент двигателя – лопатки ротора турбины, свойства которых влияют на удельную тягу, экономичность и ресурс.

В современной практике используют никелевые сплавы для изготовления лопаток турбин авиадвигателей, которые показали свою надёжность и высокие рабочие характеристики. По способу производства никелевые сплавы классифицируют на литейные, деформируемые и диспергированные. В свою очередь литейные сплавы делят на равноосные, направленно кристаллизованные и монокристаллические.

Для форсажной камеры сгорания и сопла авиационных двигателей применяют деформируемые жаростойкие никелевые сплавы. Основой этих сплавов является система Ni-Cr. Благодаря высокому содержанию хрома, не менее 20-25%, обеспечиваются высокие жаростойкие свойства из-за образования оксидной пленки Cr_2O_3 и $\text{NiO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ под тонким внешним слоем NiO. В авиационных двигателях используют сплавы ВЖ98, ЭП648, ЭП693, ЭП199 (таблица 1.1) [1,2].

Для изготовления лопаток турбин применяют литейные жаропрочные сплавы ЖС6К, ЖС6У, ЖС6Ф, ВЖЛ12У, ЖС26, ЖС30, ЖС32 и др. Совершенствование технологии литья, многокомпонентного легирования и рационализация режимов термической обработки позволили существенно

повысить рабочую температуру сплавов. В таблице 1.2 представлен химический состав некоторых сплавов [3].

Таблица 1.1 - Химический состав жаростойких никелевых сплавов [1, 2]

Марка сплава	Содержание элементов, % мас.						
	Cr	W	Ti	Al	Mo	Прочие	
						Nb	Co
ВЖ98	23,5-26,5	13-16	0,3-0,7	≤0,5	-	-	-
ЭП648	23,5	4,8	0,8	0,8	2,8	0,8	-
ЭП693	17-20	5-7	1,1-1,6	1,6-2,3	3-5	-	5,8
ЭП199	19-22	9-11	1,1-1,6	2,1-2,6	4-6	-	-

Таблица 1.2 - Химический состав жаропрочных никелевых сплавов [3]

Марка сплава	Содержание элементов, % мас.												
	Ni	Al	Cr	W	Co	Hf	Mo	V	Ti	C	Re	Nb	Ta
ЖС32	Осн	5,6-6,3	4,3-5,6	4,5-9,5	8,0-10,0	-	0,8-1,4	-	1,4-1,8	0,1-0,18	3,5-4,5	1,4-1,8	3,5-4,5
ЖС26	Осн	5,5-6,2	4,3-5,6	10,9-12,5	8,0-10,0	-	0,8-1,4	0,8-1,2	0,8-1,2	0,12-0,18	-	1,4-1,8	-
ЖС26У	Осн	5,65-6,25	4,3-5,6	10,9-12,5	8,0-10,0	-	0,8-1,4	-	0,8-1,3	0,12-0,17	-	1,2-1,6	-
ЖС6У	Осн	5,1-6,0	8,0-9,5	9,5-11,0	9,0-10,5	-	1,2-2,4	-	2,0-2,9	0,13-0,20	-	0,8-1,2	-
ЖС6Ф	Осн	5,1-6,0	4,0-7,0	11,0-13,0	6,0-10,5	1,0-1,5	0,8-1,5	0,8-1,2	0,8-1,5	0,12-0,19	-	1,2-1,7	-

У сплавов с монокристаллической структурой наиболее высокие механические свойства: ЖС32МОНО, ЖС36МОНО, ЖС40МОНО, ЖС47МОНО. При уменьшении содержания углерода в сплавах ЖС36, ЖС40 существенно повышается долговечность и снижается порообразование при литье.

За последние годы в практике авиационного двигателестроения широкое применение нашли безуглеродистые жаропрочные никелевые сплавы ВЖМ-2, ВЖМ-4, ВЖМ-5, ВЖМ-6, ВЖМ-10 и другие, предназначенные для длительной работы при температурах до 1100-1150 °С. Исследованиями установлено, что при

температуре 1100 °С и выше наблюдается интенсивная диффузия алюминия, содержащегося в покрытиях, внутрь сплавов [4]. Одним из основных легирующих элементов таких сплавов, упрочняющих γ -никелевый твердый раствор, является рений [5]. При высокой температуре алюминий, растворяясь в сплаве, образует γ' -фазу, в которой рений не растворяется и, выделяясь из твердого раствора, образует μ -фазу, которая почти на 30% снижает характеристики жаропрочности таких сплавов. Для торможения диффузии алюминия из покрытия вглубь безуглеродистого сплава формируют карбиды методом порошковой или вакуумной цементации [6 - 8].

Кроме никелевых сплавов в авиационных двигателях широко применяют α - и $(\alpha+\beta)$ - титановые сплавы. Благодаря низкой плотности титановых сплавов, которая в 1,75 и 1,97 раз меньше чем у никелевых сплавов, можно существенно снизить массу конструктивных элементов и узлов двигателей летательных аппаратов, что является одной из причин применения этих сплавов в авиации. У титановых сплавов достаточно высокая коррозионная стойкость, жаропрочность и удельная прочность [9 - 13].

Современные титановые сплавы показывают хорошие результаты благодаря плотной оксидной защитной пленке при работе до температуры 600 °С. Однако при температуре 700 °С и выше титан и его сплавы активно взаимодействуют с газовой средой, прежде всего с кислородом, азотом, оксидом и диоксидом углерода [14 - 21].

Поэтому повышение рабочей температуры титановых сплавов является очень важным фактором при разработке авиадвигателей.

В связи с этим интерметаллидные титановые сплавы на основе систем (Ti-Al) и (Ti-Al-Nb), способные работать при температуре до 700 °С, представляют большой интерес в производстве деталей и комплектующих авиадвигателей [22-35].

Замена никелевых сплавов на интерметаллидные титановые сплавы позволит увеличить удельную тягу за счет изготовления из них лопаток, дисков, элементов

сопла и других деталей [36-38]. Химический состав некоторых интерметаллидных сплавов представлены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 - Химический состав интерметаллидных сплавов [3]

Марка сплава	Система	Содержание элементов, % мас.					
		Al	Si	Mo	Zr	Nb	V
ВТИ-1	Ti-Al-Nb-(Zr, Mo)	25	-	0,75	0,75	11	-
ВИТ1	Ti-Al-Nb-(Zr, Mo, Ta, W)-(Si, C)	11,8	0,22	0,5	2,1	41,0	(Ta-1,4)
ВТИ-4	Ti-Al-Nb-(Zr, Mo)-Si	10,8	0,2	0,8	1,3	40,1	1,2
ВТИ-2	Ti-Al-Nb-(Zr, Mo)-V-Si	19,35	0,53	0,52	0,87	11,77	1,46

Лопатки турбин современных ГТД в процессе эксплуатации подвергаются воздействию высоких термомеханических циклических нагрузок, обусловленных нестационарными режимами работы двигателей, при которых создаются экстремальные механические и термические нагрузки, оказывающие решающее влияние на процессы зарождения и распространения трещин. Циклический характер приложения напряжений, высокие температуры и неравномерность температурного поля на роторных и сопловых лопатках газовых турбин являются основными факторами, ограничивающими ресурс турбин современных ГТД [39-42].

По мере выработки ресурса длительное воздействие высоких температур вызывает изменение тонкой структуры в жаропрочных никелевых сплавах: растворение и коагуляцию дисперсных частиц упрочняющей γ' - фазы [43] (рисунки 1.1, 1.2); образование «рафт-структуры» γ' - фазы; протекание карбидных реакций, сопровождающееся образованием скелета из карбидов Cr_{23}C_6 в виде китайского шрифта (рисунок 1.3); образование топологически плотно упакованных фаз типа σ , μ -, Лавеса $(\text{Me})_2\text{Me}$ пластинчатого или игольчатого типа. Такие фазы всегда способствуют разупрочнению никелевых жаропрочных сплавов, снижают характеристики пределов длительной прочности и выносливости лопаток турбин.

Основными составляющим топологически плотно упакованных фаз (ТПУ-фаз) обычно являются молибден, вольфрам, рений и хром. На усталостную прочность лопаток турбин оказывают отрицательное влияние также выделения двойных карбидов Me_6C и двойников, обладающих высокой термической стабильностью (рисунок 1.4). По границам зерен карбидов и эвтектической ($\gamma+\gamma'$) структуры сплава ЖС6ФНК наблюдается образование микропор (рисунок 1.5).

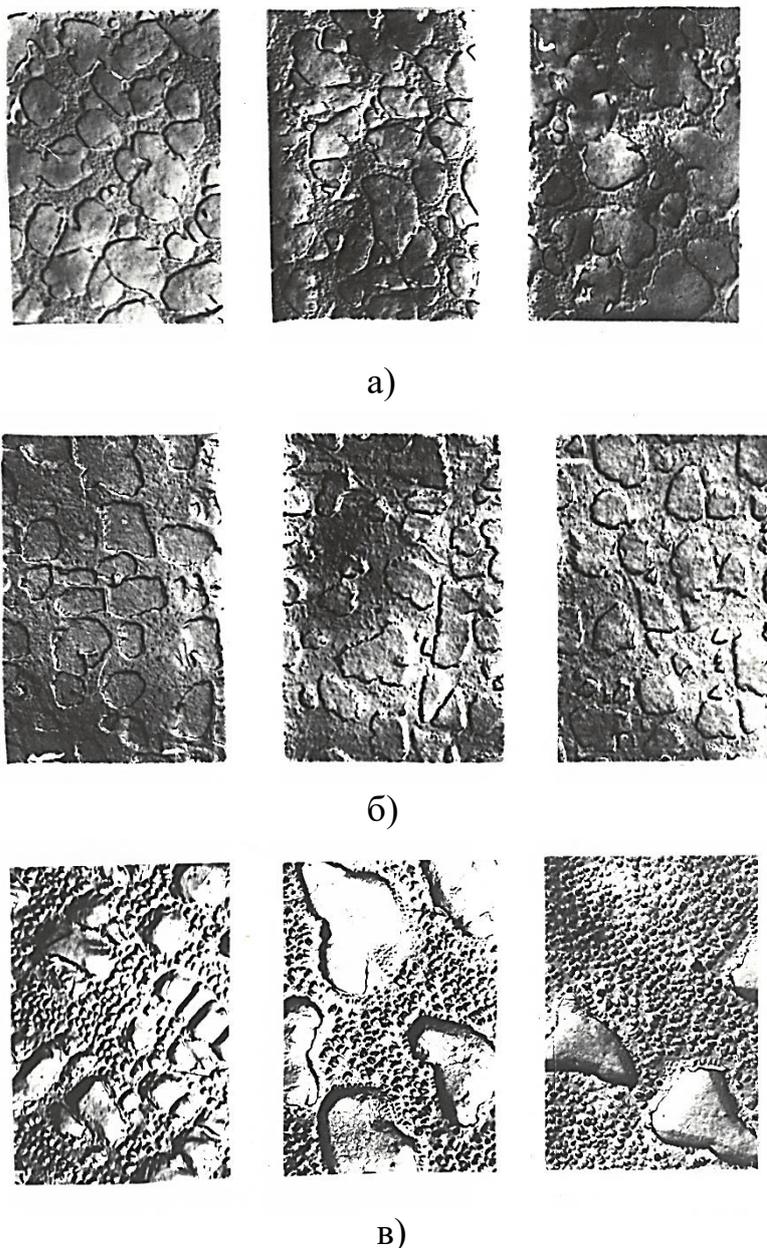
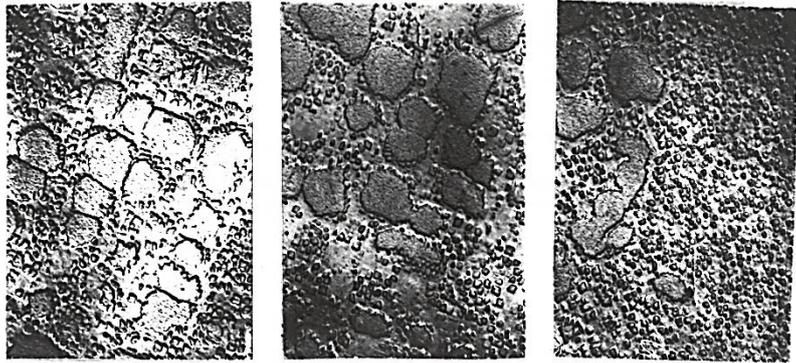
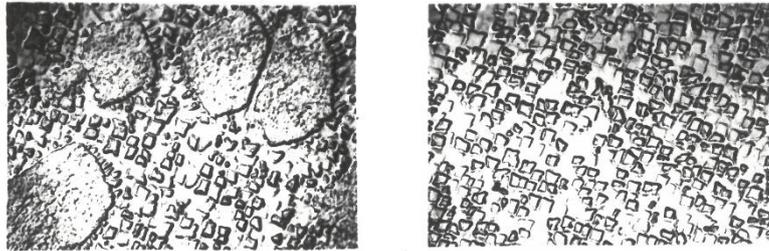


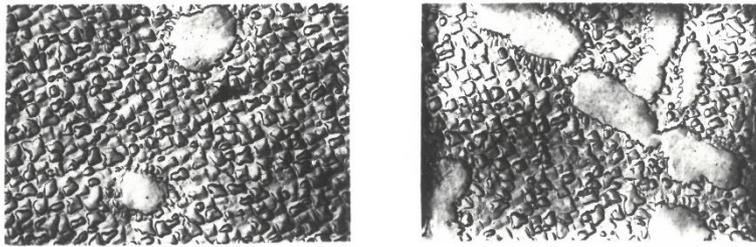
Рисунок 1.1 - Структура сплава ВЖЛ12У после перегрева лопатки турбины:
а – 1050 °С, 10 минут; б - 1100 °С, 3 часа; в - 1150 °С, 1 час x10000 [4]



а)



б)



в)

Рисунок 1.2 – Структура сплава ВЖЛ12У после перегрева лопатки турбины:

а – 1150 °С, 3 часа; б - 1200 °С, 10 минут; в - 1200 °С, 1 час x10000 [4]



Рисунок 1.3 – Скелет карбидов $Cr_{23}C_6$ в лопатках турбины из сплава ЖС6КП

после наработки 1200 часов на двигателе [44]

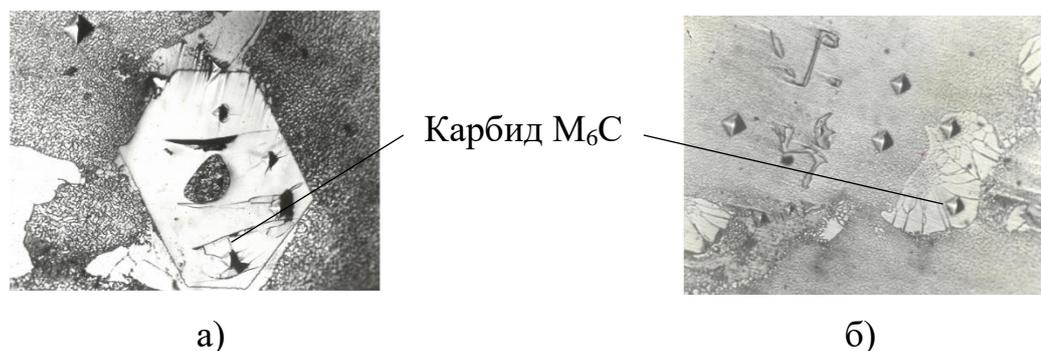


Рисунок 1.4 – Карбиды M_6C в лопатке турбины, сплав ЖС6ФНК
а – входная кромка, б – корыто [44]

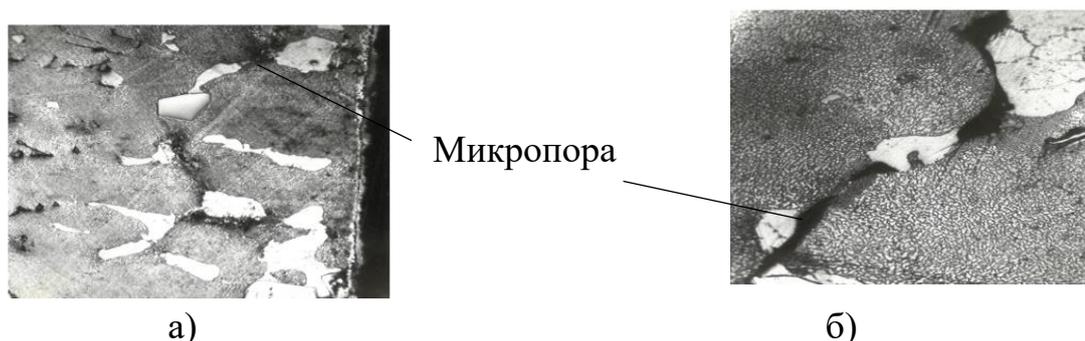


Рисунок 1.5 – Полости по границам зерен карбидов и эвтектической ($\gamma+\gamma'$) структурой сплава ЖС6ФНК а - корыто, б - входная кромка [44]

Воздействие высоких эксплуатационных температур и напряжений существенно ускоряет диффузионные процессы в сплавах типа ЖС и структурные изменения в них, изменяется морфология γ' - фазы [45-47].

Следует отметить, что при ремонте лопаток турбин повторная термовакуумная обработка по сокращенному режиму гомогенизации позволяет повысить предел выносливости за счет восстановления формы, размеров и распределения частиц упрочняющей γ' - фазы, однако необратимые структурные изменения в виде топологически плотно упакованных фаз всегда сохраняются и несколько снижают предел выносливости лопаток после ремонта.

Образование «рафт-структуры» в виде вытянутых пластин упрочняющей γ' -фазы обычно выявляется на первой половине установившейся стадии ползучести и не свидетельствуют о разрушении лопаток турбины [48].

Наиболее существенные структурные изменения в роторных лопатках газовых турбин проявляются в горячей зоне, обычно на входной кромке, где

происходит растворение частиц γ' -фазы и выделение их при охлаждении в виде дисперсных частиц, а в дальнейшем, по мере роста наработки в процессе эксплуатации, такие явления наблюдаются по всему сечению горячей зоны пера лопаток.

Поскольку лопатки турбин современных двигателей обычно защищают покрытиями, то при эксплуатации ГТД в покрытиях под действием высоких температур также возможно протекание фазовых и структурных превращений, существенно влияющих на ограничение срока службы лопаток турбин. При отсутствии покрытия на поверхности внутренней полости лопаток возникают язвенные поражения и обеднение легирующими элементами (рисунок 1.6).

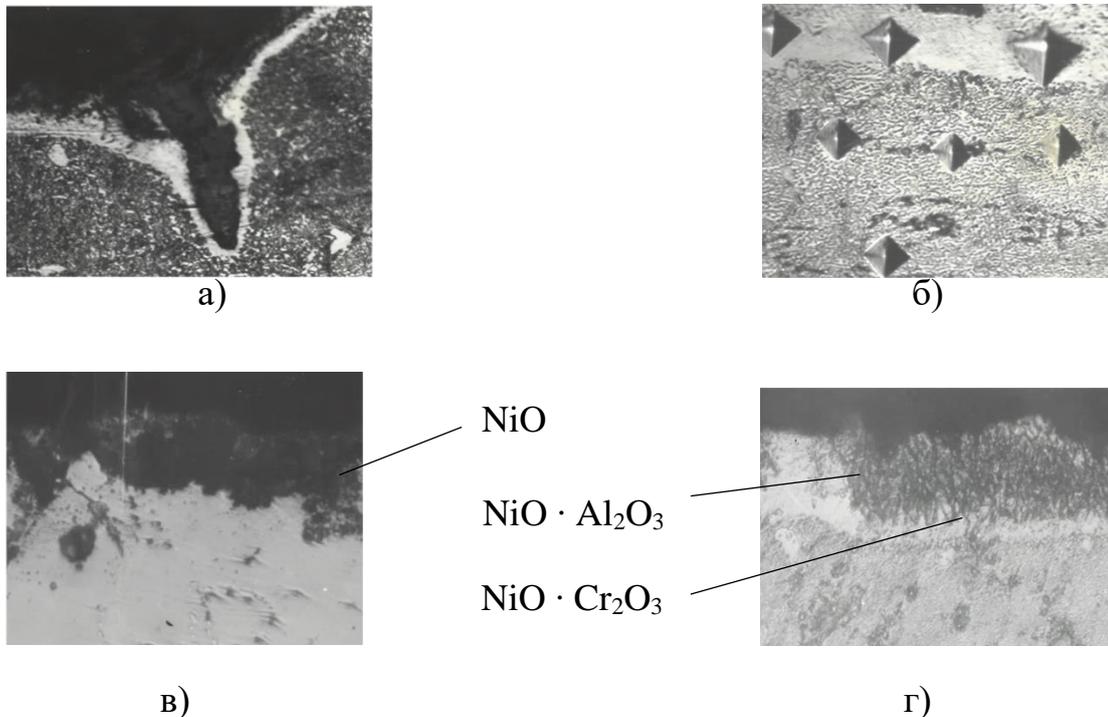


Рисунок 1.6 – Структура поверхностного слоя на внутренней стороне входной кромки лопаток первой ступени турбины двигателя после испытаний в течение 40-100 часов (а, б, в) и 4967 часов (г). x500 [44]

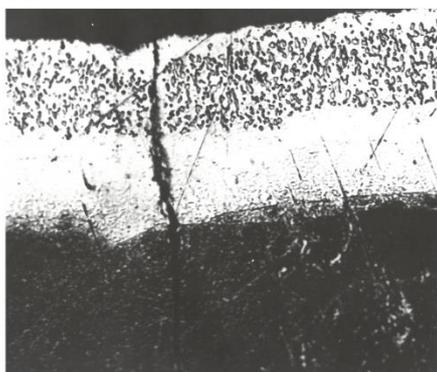
а – язвенное поражение, б – обеднение легирующими элементами,
в, г – оксиды NiO, NiO · Al₂O₃, NiO · Cr₂O₃ в поверхностном слое

В покрытиях по мере выработки ресурса происходит естественный процесс снижения содержания алюминия, который постепенно расходуется на формирование защитной оксидной пленки [49].

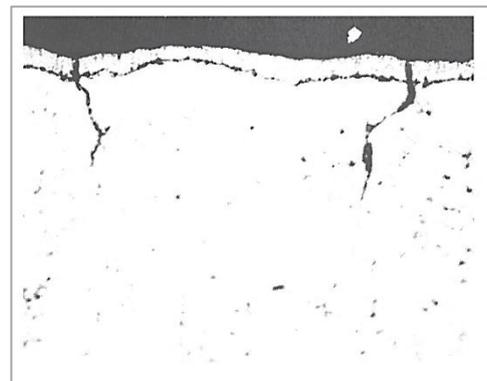
Под действием скоростного газового потока наблюдается газовая эрозия поверхности покрытия, которое при высокотемпературном нагреве, переходит в состояние высокой пластичности.

Кроме того, при работе лопаток турбин ГТД, эксплуатирующихся в условиях корабельного базирования летательных аппаратов, в приморских и промышленных районах, работающих на топливе с повышенным содержанием серы в виде сероводорода H_2S или оксида ванадия, наблюдаются процессы сульфидации и сульфатации, которые сопровождаются образованием «язв», питтингов и накоплением солевого осадка сульфата натрия Na_2SO_4 . При умеренных температурах на участках лопаток турбины, порядка 850-900 °С наблюдается ускоренное флюсование защитных оксидных пленок на покрытиях, сопровождающееся катастрофическим окислением [50-53].

Часто срок службы защитных покрытий ограничивается недостатком пластичности, когда покрытия не выдерживают деформации поверхностного слоя под действием эксплуатационных нагрузок и преждевременно растрескиваются (рисунок 1.7). В связи с этим весьма актуальным является создание таких покрытий, которые будучи жаростойкими, выдерживали бы эксплуатационные нагрузки и не растрескивались.



а)



б)

Рисунок 1.7 – Термоусталостное растрескивание лопаток турбины ГТД

а – корыто, б – выходная кромка [44]

У покрытий, обладающих достаточной вязкостью и пластичностью, срок службы обычно ограничивается содержанием алюминия, расходуемого на формирование защитной оксидной пленки. В процессе эксплуатации под действием высоких температур в покрытиях происходят изменения химического, фазового состава и структуры, которые в целом определяют срок службы покрытий и ресурс лопаток турбин. В связи с этим весьма актуальной является проблема оптимизации состава, структуры, толщины покрытий, обеспечивающих заданный срок службы лопаток в конкретных условиях эксплуатации авиадвигателей.

1.2 Способы защиты лопаток газовых турбин от газовой коррозии

Исследование защитных покрытий, предназначенных для обеспечения работоспособности деталей в условиях циклического воздействия высокотемпературного газового потока и механических нагрузок, связано с разработкой новых составов покрытий, совершенствованием известных и созданием новых технологических процессов их нанесения, совместным использованием ряда методов формирования покрытий для реализации присущих им преимуществ и получения нового качества покрытий, а также с разработкой режимов термической обработки деталей с покрытиями для формирования структуры, обеспечивающей высокую адгезионную прочность покрытия к основе.

Разработка эффективных защитных покрытий основана на изучении процессов, протекающих в поверхностном слое материала лопатки при воздействии агрессивного газового потока. При сгорании топлива образуются углекислый газ, содержащий до 20 % кислорода, оксиды азота NO_x , содержащие до 70 % азота и водяной пар (до 5 %) [54, 55].

Для борьбы с этой проблемой применяют защитные покрытия на основе алюминидов никеля. Свойства этих покрытий зависят от толщины, содержания алюминия и других легирующих элементов. Сочетание этих характеристик позволяет получать широкий выбор покрытий с возможностью их применения в различных отраслях и условиях работы машин.

При легировании поверхностного слоя сплава деталей различными элементами преследуют следующие цели:

- Al, Cr, Si позволяют сформировать на поверхности защитную оксидную плёнку. Основным элементом является алюминий, который необходим для образования оксидной плёнки α - Al_2O_3 , обладающей высокими жаростойкими свойствами. Хром обеспечивает формирование плёнки α - Al_2O_3 при пониженном содержании алюминия и входит в состав защитной плёнки на основе шпинели $Ni(Cr,Al)_2O_4$. Кремний вводят для повышения жаростойкости при высокотемпературном окислении и солевой коррозии. [52]

- обеспечить прочность сцепления оксидной плёнки с поверхностью детали при высокотемпературном нагреве (Si, Y, Ce, La, Hf) [56-60];

- сформировать барьер для торможения диффузии легирующих элементов из покрытия в основу (Ta, Re, W) безуглеродистых никелевых сплавов.

На лопатках газовых турбин наиболее широкое распространение получили диффузионный и конденсационный методы нанесения покрытий.

Диффузионные покрытия получают контактным или бесконтактным способами в порошковых смесях, с помощью шликеров или в газовой среде, содержащей насыщающие элементы. К этим процессам можно отнести алитирование, хромирование, кобальтирование (таблица 1.4).

При диффузионном методе покрытия формируются в три стадии, - это перенос диффундирующего вещества, адсорбция и диффузия.

Наиболее простым и дешевым является шликерный способ, который широко используется как в условиях серийного производства, так и при ремонте лопаток турбин. Недостатками метода является разнотолщинность, поэтому для получения качественных покрытий требуются высокие навыки оператора. Кроме того, этот метод не позволяет наносить покрытия на поверхность внутренней полости детали.

При использовании порошков получают равномерные по толщине, плотные, беспористые покрытия. Однако для введения легирующих элементов обычно используют двух- или трехстадийные технологии. Кроме того, массивный контейнер с деталями, упакованными в порошки имеет пониженную скорость

охлаждения, что приводит к увеличению размеров упрочняющей γ' – фазы и снижению жаропрочности сплавов. Для восстановления тонкой структуры основы проводится дополнительная термическая обработка. Кроме того, из-за остаточного кислорода воздуха в рабочем объеме печи и влаги, содержащейся в порошках, происходит частичное окисление алюминия, что приводит к снижению толщины покрытия.

Таблица 1.4 - Способы формирования диффузионных покрытий на лопатках газовой турбины авиационных ГТД [1, 4, 39, 49]

Наименование процесса	Ингредиенты	Метод	Температура процесса, °С	Фазовый состав покрытия
Хромирование	Cr(гранулы) + NiCl ₂ (порошок)	Газовый циркуляционный	1030	γ -Ni(Cr) тв.р.
Алитирование	(Fe50%+Al50%)+ NH ₄ Cl	Порошковый	600-1000	δ -Ni ₂ Al ₃ , β -NiAl
	Al, AlCl ₃ (порошок)	Газовый циркуляционный	800-1000	δ -Ni ₂ Al ₃ , β -NiAl γ' -Ni ₃ Al
	АСД-4* (порошок) +биндер** (связующее)	Шликерный	950-1000	β -NiAl
Алюмо-силицирование	АСД-4(порошок)+ Si(порошок)+биндер (связующее)	Шликерный	1000	β -NiAl, Cr ₅ Si ₃
*АСД-4 – порошок алюминия сверхдисперсный				
** Биндер – раствор коллоксилина в эфирах амилацетат+диэтилоксалат				

В настоящее время широкое распространение получил процесс газового переноса. Для формирования покрытий осуществляется продувка их галогенидной газовой средой. В качестве газовой фазы рассматриваются либо газообразные химические соединения, либо атомы и молекулы, которые испаряются с поверхности материала покрытия и конденсируются на поверхности деталей. Движущей силой процесса переноса является циркуляция газа переносчика

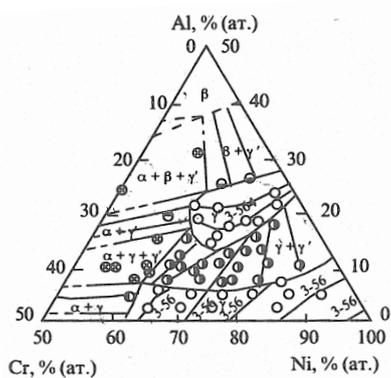
диффундирующего вещества с помощью вентилятора. Поэтому главное отличие газового от порошкового метода состоит в отсутствии контакта веществ, загружаемых в камеру (Cr, Al, Si, Co) с поверхностью детали.

Одним из способов получения диффузионного покрытия является газовый циркуляционный. Он имеет ряд преимуществ. Это простота исполнения, высокий технический уровень, возможность получать покрытия на труднодоступных поверхностях лопаток (внутренние полости, щели, каналы, отверстия перфорации) и равномерность толщины слоя покрытия на наружной и внутренней поверхности детали [54, 55, 61].

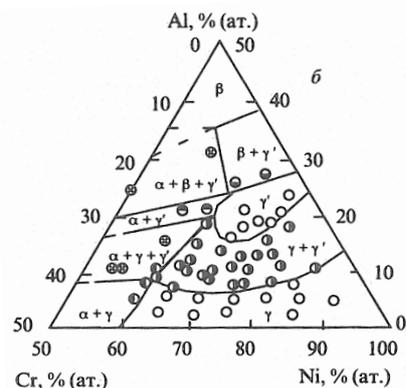
Способ основан на переносе химических элементов покрытия (Al, Cr, Co) в результате протекания обратимых химических реакций при движении рабочей газовой среды в замкнутом пространстве установки. В качестве источника газовой среды часто используют $AlCl_3$, $NiCl_2$, $CoCl_2$ и другие газообразные хлориды металлов.

Обычно фазовый состав покрытий систем Ni-Al и Co-Al состоит из интерметаллидов NiAl и CoAl. Важнейшей добавкой, вводимой в алюминидное покрытие, является хром, который повышает термодинамическую активность алюминия и при окислении оксидная пленка Al_2O_3 образуется при меньшем содержании алюминия, чем в системах Ni-Al и Co-Al. Кроме того, в покрытии, содержащем более 6% хрома, существенно возрастает сопротивляемость сульфидной коррозии. При введении более 3% хрома полностью подавляются мартенситные превращения в системе Ni-Al [62]. Таким образом, в качестве основы жаростойких покрытий служит система Me-Cr-Al, где в качестве металла используют Ni, Cr и Fe [63].

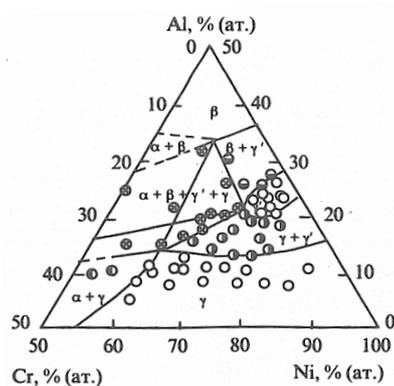
В покрытиях для лопаток газовых турбин лучшие результаты дают системы Ni-Cr-Al, Co-Cr-Al и Ni-Co-Cr-Al. Растворимость хрома в покрытии возрастает в соответствии с диаграммой Ni-Cr-Al (рисунок 1.8).



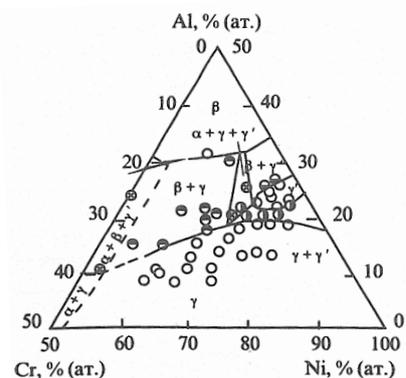
а)



б)



в)



г)

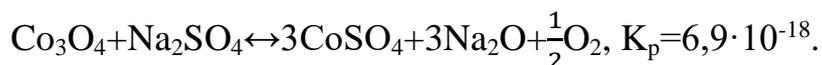
Рисунок 1.8– Диаграмма состояния Ni-Cr-Al
при температурах, °C: 750 (а), 850 (б), 1000 (в), 1150 (г) [64]

Из диаграмм видно, что фазовый состав покрытий системы Ni-Cr-Al состоит из β -фазы на основе NiAl, γ' -фазы на основе Ni₃Al, γ -твердого раствора на основе никеля и α -твердого раствора на основе хрома. Следует отметить, что растворимость хрома в β -фазе на основе NiAl в сравнении с γ' -фазой на основе Ni₃Al незначительна. Поэтому для повышения содержания хрома в покрытиях более предпочтительна двухфазная структура покрытия $\beta + \gamma'$.

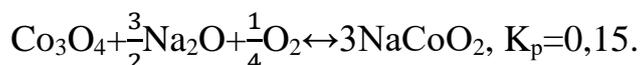
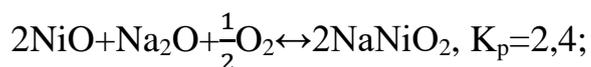
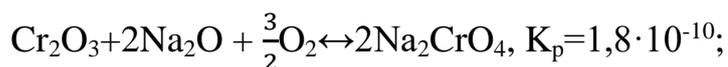
При сульфидной коррозии, протекающей в условиях накопления на поверхности лопаток слоя расплавленных сульфатов, происходит растворение защитного слоя оксидов в расплаве сульфатов и покрытие теряет свои защитные свойства. Этот процесс может протекать по реакции основного и кислотного флюсования окалины. Сравнивая скорость флюсования оксидных пленок

расплавом соли Na_2SO_4 при температуре 927°C и давлении кислорода $0,1\text{ МПа}$, можно видеть, что у оксида Cr_2O_3 константа скорости флюсования (K_p) имеет наименьшее значение [65].

Для кислотного флюсования [65]



Для основного флюсования [65]



Таким образом, для покрытий лопаток турбин двигателей, эксплуатирующихся в агрессивных газовых средах, хром является важнейшей составляющей, обеспечивающей высокую долговечность лопаток турбин.

Покрытия систем Me-Cr-Al можно успешно легировать тремя элементами, усиливающими их защитные свойства. Широкое практическое использование нашли металлы: иттрий, тантал, гафний, платина, которые повышают адгезию оксидной пленки к покрытию [66-78].

Выбор способа нанесения защитных покрытий зависит от требований, предъявляемых конструктором к покрытию. У жаростойких покрытий есть ряд ограничений по работоспособности, связанные с недостаточной пластичностью, растворением защитного слоя при высоких температурах, а также снижением содержания алюминия в покрытии. Поэтому возникла необходимость в использовании конденсационных покрытий на базе системы Ni - Cr - Al [49, 64].

В настоящее время существует несколько способов нанесения конденсационных покрытий: плазменный, электронно-лучевой, катодный, лазерный и магнетронный. Химический состав катодов показан в таблице 1.5.

Таблица 1.5 - Химический состав катодов для нанесения конденсационных покрытий [79, 80]

Марка сплава	Содержание элементов, % мас.					
	Ni	Co	Fe	Cr	Al	Y
СДП-1	Осн.	18,0-22,0	-	18,0-22,0	11,0-13,5	-
СДП-2	Осн.	-	-	18,0-22,0	11,0-13,5	0,3-0,6
СДП-4	Осн.	8,0-9,0	-	18,0-22,0	11,0-13,5	-
АДТ7	Осн.	22,0	-	16,0	12,0	0,3
ВСДП-16	-	-	-	-	Осн.	1,2-1,8
ОДП-3А	-	Осн.	-	22-24	11-13	0.2-0.5
ОДП-8	0-2	Осн.	-	25-28	3-11	0.2-0.5
ОДП-6	6-10	Осн.	-	22-24	11-13	0.3-0.6
ОДП-11	0-2	Осн.	-	28-32	4,5-6	0.3-0.5
ОДП-12	20-25	Осн.	-	22-24	11-13	0.3-0.5
ОДП-7	0-2	Осн.	8-12	28-32	-	0.3
ОДП-10	25-30	Осн.	-	24-27	4,5-6	0.2-0.4
ОДП-13	-	18-22	Осн.	38-42	4-6	0.2-0.5

Конденсационные покрытия применяют только для защиты внешних поверхностей лопаток газовых турбин, так как при катодном методе нанесения покрытий частицы металлов осаждаются на поверхности детали.

Метод обеспечивает получение покрытий с мелкозернистой структурой при сравнительно низких температурах (700-800 °С) на деталях. Вакуумно-плазменная технология электродугового катодного напыления позволяет получать покрытия с высокой адгезией к покрываемой основе. Недостатком метода является низкая производительность процесса [81].

Одной из разновидностей катодного напыления является метод магнетронного напыления, который широко применяется для нанесения металлических и керамических покрытий [82, 83].

При плазменном напылении покрытие формируется из мелких расплавленных частиц, которые переносятся на поверхность при напылении

плазмой проволоки, стержней или порошка [84]. Получаемые покрытия пористые и не обладают достаточными адгезионными свойствами.

В современных ГТД температура газов перед турбиной достигает 2000К и в связи с этим выросла потребность в применении эффективных теплозащитных покрытий. Теплозащитные покрытия представляют собой комбинацию двух покрытий, керамического материала и жаростойкого металлического подслоя, предварительно нанесенного на поверхность изделия [85-86]. Подслоем предназначен для снижения напряжений, вызванных различием температурных коэффициентов линейного расширения сплава и керамического слоя, а также для защиты от газовой коррозии. Основная функция керамического материала состоит в снижении температуры на детали за счет низкой теплопроводности оксидной керамики и отражательной способности, а также защиты от прямого доступа агрессивной газовой среды и защиты от эрозионного износа [87-100].

Для сопловых лопаток турбин широко применяют плазменное напыление покрытий из порошков. Для роторных лопаток турбин при напылении керамики успешно применяется электронно-лучевое напыление керамического слоя покрытия. Эта технология обеспечивает получение дендритной структуры теплозащитных покрытий, которая необходима для придания керамическому покрытию некоторой деформационной способности. Керамические покрытия наносят в специализированных установках типа УЭ-175.

Существенным недостатком технологии напыления теплозащитных покрытий на лопатках является блокирование каналов для охлаждающего воздуха, отбираемого от компрессора. Блокировка перфорации при напылении керамики приводит к нарушению работы системы охлаждения, перегреву лопаток и преждевременному разрушению.

Одним из важных направлений повышения эффективности покрытий является создание диффузионных барьеров: цементация безуглеродистых жаропрочных никелевых сплавов; нанесение слоя, содержащего тугоплавкие металлы, например, тантал, вольфрам, рений на жаропрочные никелевые и титановые сплавы для снижения диффузионного обмена между покрытием и

сплавом; нанесение слоя платины толщиной 5-7 мкм перед алитированием [4, 39, 101].

Наиболее высоких результатов с точки зрения обеспечения долговечности лопаток турбин можно ожидать при использовании комбинированных покрытий, сочетающих в себе газовые технологии алитирования и алюмосилицирования, позволяющих защищать каналы и полости охлаждаемых лопаток турбин, порошковые и шликерные технологии, прежде всего для защиты от газовой коррозии крупногабаритных деталей сложной конфигурации, технологии вакуумно-плазменного электродугового напыления многокомпонентных сплавов для покрытий роторных лопаток турбин и электронно-лучевое осаждение керамики на поверхность связующих жаростойких покрытий, позволяющих усиливать защитные свойства металлических покрытий и обеспечивать снижение температуры на металле лопаток турбин высокотемпературных ГТД.

Одним из важных направлений повышения пластичности хрупких слоев из β -фазы на основе NiAl, обеспечивающей жаростойкость, является горячее изостатическое прессование, позволяющая измельчить зерно структуры покрытий, получать тонкую субзеренную структуру и тем самым повысить термостойкость и предел выносливости лопаток турбин [102-105].

В связи с резким повышением термомеханических нагрузок в современных ГТД возникает настоятельная потребность в создании новых подходов в решении проблемы долговечности лопаток турбин путем разработки более современных защитных покрытий.

1.3 Влияние защитных покрытий на долговечность лопаток газовых турбин

В процессе эксплуатации ГТД протекают структурные изменения сплава и покрытия, что влечет за собой изменение физико-механических свойств.

Исследование этих изменений и нахождение закономерностей, влияющих на прочностные характеристики лопаток турбины, является важнейшей задачей для

прогноза срока службы системы сплав - покрытие в условиях воздействия внешних факторов, таких как: состав среды, температура и приложенные напряжения [2-4].

Газовому потоку, в котором работают лопатки турбины, характерна неоднородность температурного поля, цикличность и разнонаправленность напряжений и деформаций. Поэтому при увеличении наработки лопаток на двигателях из-за концентрации напряжений, вызванных неравномерностью распределения нагрузки и температуры по профилю пера лопаток, а также локального окисления на большую глубину, возникают достаточно глубокие микротрещины, что отрицательно сказывается на долговечности детали.

Скорость распространения таких трещин определяется концентрацией напряжений, их уровнем, фазовым составом и структурой как жаропрочных сплавов, так и защитных покрытий. Покрытия не должны оказывать отрицательного влияния на эксплуатационные свойства материалов лопаток турбин ГТД. Поэтому помимо сопротивления коррозионному и эрозионному разрушению, лопатки турбины должны иметь достаточную прочность, жаропрочность, пластичность и сохранять высокую стабильность свойств в течение заданного срока службы. Недостаточные механические свойства покрытий снижают долговечность лопаток [5-7, 106].

Появление трещин в материалах зависит от условий нагружения деталей и могут контролироваться процессами пластической деформации или диффузии вакансий при усталости, ползучести, газовой коррозии и эрозии. Зарождение и развитие микротрещин в лопатках турбин носит термоусталостный характер и зависит от структуры жаропрочных никелевых сплавов. При этом на границах зерен из-за более низкой жаростойкости в связи с наличием карбидов, а также растрескиванием оксидной пленки покрытий происходит накопление повреждений, что снижает долговечность деталей [39].

Растрескиванию покрытий на лопатках турбин способствует высокое содержание алюминия, низкий уровень предельной деформации при которой наступает растрескивание, наличие растягивающих напряжений в покрытиях и ограничения толщины алюминидных покрытий (рисунки 1.9, 1.10).

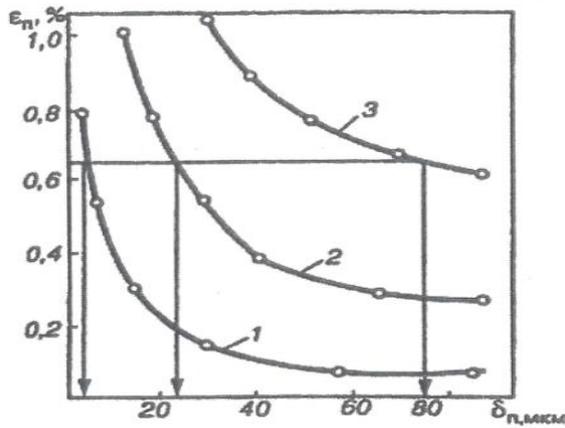


Рисунок 1.9 – Диаграмма пластичности покрытий на основе алюминидов никеля, полученных в порошковых смесях:

1 - $15\text{Al}-83\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{NH}_4\text{Cl}$;

2- $98[50\text{Al}-50\text{Fe}]-2\text{NH}_4\text{Cl}$;

3 - $4\text{Al}-46\text{Cr}-\text{Al}_2\text{O}_3$ [107]

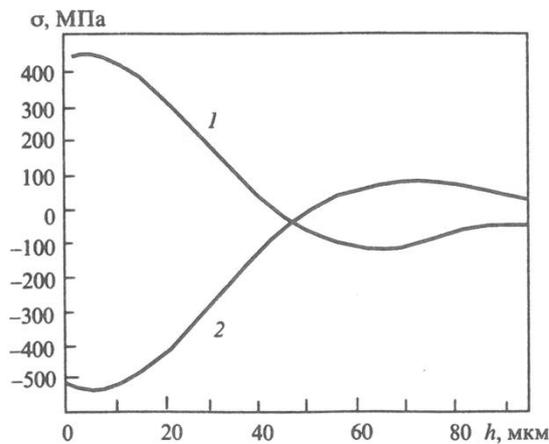


Рисунок 1.10 – Остаточные напряжения в покрытиях на сплаве ЖС26:

1 - Ni-Cr-Al-Y, электронно-лучевое напыление;

2 - Ni-Cr-Al-Y диффузионное двухстадийное (Ni-Cr-Y+ Cr-Al-Y), с термической обработкой [61]

Наличие трещин в покрытии отрицательно сказывается на надёжности лопаток из-за того, что по трещинам поступают продукты коррозии, которые существенно ускоряют разрушение поверхностных слоев лопаток. Также трещины снижают прочностные характеристики лопаток, так как являются концентраторами напряжений.

Поэтому сопротивление растрескиванию является одной из важнейших характеристик покрытий для высокотемпературных деталей.

Для предотвращения растрескивания уменьшают толщину алюминидных покрытий. Однако это ведет к снижению содержания алюминия и жаростойких свойств покрытий.

В процессе эксплуатации в материалах лопаток турбин происходит накопление как обратимых, так и необратимых структурных изменений, которые вызывают постепенное снижение предела выносливости [108].

Недостаточная пластичность и низкая прочность алюминидных покрытий при низких и средних температурах являются причиной преждевременного растрескивания покрытий при термоциклических напряжениях. Так, например, диффузионные покрытия систем Ni-Cr-Al-Y и Ni-Al-Hf-Y при температуре 900 °С существенно улучшают предел выносливости лопаток (рисунок 1.11), тогда как при комнатной температуре предел выносливости лопаток снижается на 17-30%. Это связано прежде всего с тем, что при комнатной температуре пластические свойства δ -фазы на основе Ni_2Al_3 и β -фазы на основе NiAl близки к нулю, в то время как у γ' -фазы на основе Ni_3Al пластичность 2%. Однако, при температурах 700—800 °С γ' -фаза резко охрупчивается, а у β -фазы при 500—700 °С отмечают хрупковязкий переход [109].

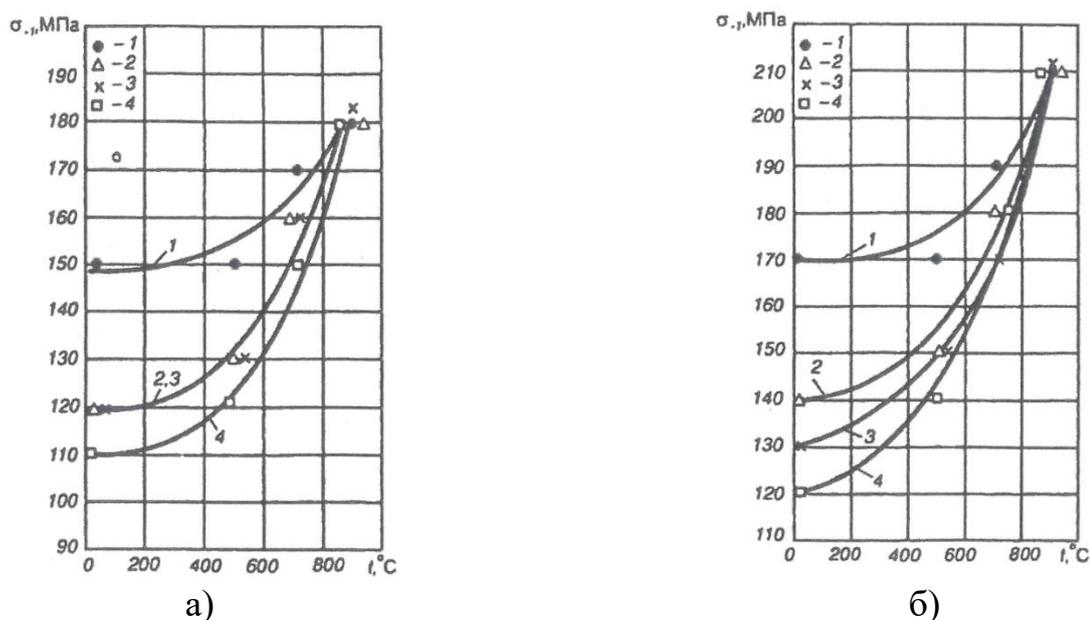


Рисунок 1.11 – Зависимость предела выносливости рабочих лопаток I (а) и III (б) ступени турбины от температуры и типа комплексного защитного покрытия

$N=2 \cdot 10^7$ циклов:

1 – без покрытия; 2 – Ni-Cr-Al-Y; 3 – Cr-Al-Ti-Hf; 4 – Ni-Al-Hf-Y [108]

Общей закономерностью для покрытий является уменьшение деформации начала разрушения слоя при увеличении его толщины и максимальной концентрации алюминия. Знание предельных деформаций начала разрушения

покрытий при действии эксплуатационных нагрузок позволяет прогнозировать работоспособность защитных систем на лопатках турбин.

Одним из направлений повышения долговечности лопаток турбин с покрытиями является торможение диффузионных процессов на границе основа-покрытие, измельчение структуры и введение в покрытие микролегирующих элементов, повышающих адгезию оксидной пленки. Из рисунка 1.12 видно, что при термоциклировании наиболее значительный эффект достигается при микролегировании покрытий иттрием, гафнием и кремнием. В ряде случаев положительный эффект улучшения адгезии пленки покрытий достигается введением платины и рения [40, 110].

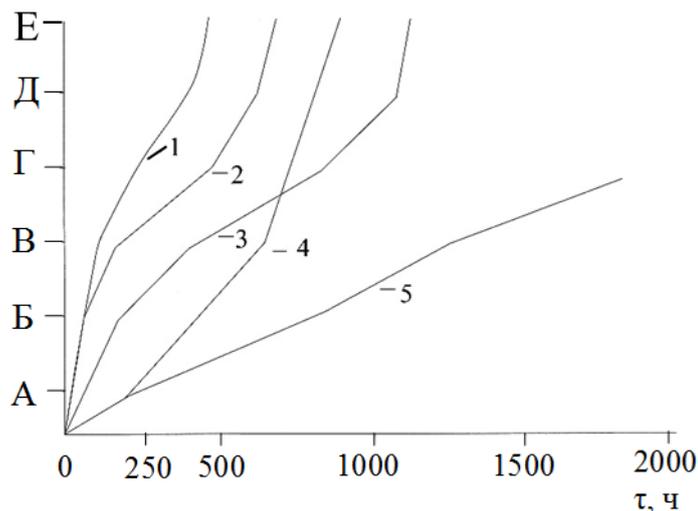


Рисунок 1.12 – Влияние состава и технологии нанесения покрытий на долговечность при термоциклическом окислении $200\text{ }^{\circ}\text{C} \leftrightarrow 1150\text{ }^{\circ}\text{C}$:

1 – Ni-Co-Cr-Al-Y, электронно-лучевое напыление; 2 - Ni-Co-Cr-Al-Y, плазменное напыление; 3 - Ni-Co-Cr-Al-Y+Si, плазменное напыление; 4 - Ni-Co-Cr-Al-Y+Hf, плазменное напыление; 5 - Ni-Co-Cr-Al-Y+Si+Hf, плазменное напыление.

Этапы разрушения: А - слабое разрушение, Б - среднее разрушение, В – сильное разрушение, Г - образование шпинели, Д - полное разрушение покрытия, Е – повреждение подложки [46]

Введение тантала в комбинированные покрытия до (9-10)% существенно повышает жаростойкость путем торможения диффузии алюминия из покрытия в основу и никеля из основы в покрытие [61].

Применение покрытий из литейных жаропрочных сплавов, повышает сопротивление термической усталости лопаток.

Комбинированные покрытия системы Ni-Cr-Al с $(\beta+\gamma')$ структурой обеспечивают наведение сжимающих остаточных напряжений (рисунок 1.10) в поверхностном слое лопаток турбин, увеличивают коэффициенты регрессии линий долговечности и уменьшают скорость разупрочнения сплавов при длительных статистических испытаниях и повышенных температурах.

Кривые длительной прочности (рисунок 1.13), полученные на базе 100 и 1000 часов испытаний при высоких температурах с учетом параметрических кривых Мэнсона-Хафедра (рисунок 1.14), подтверждают положительное влияние комбинированных диффузионных покрытий системы Ni-Cr-Al-Y на жаропрочность сплава ЖС6У [86, 88].

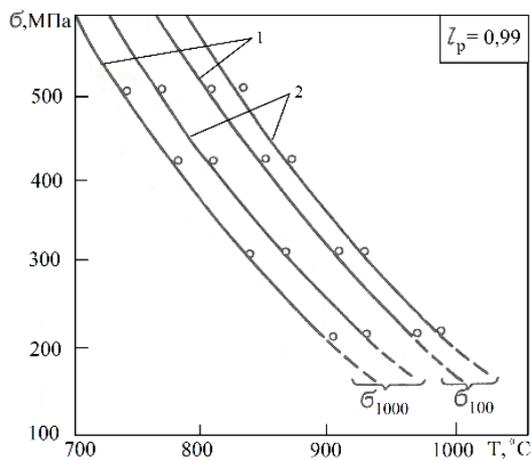


Рисунок 1.13 – Кривые длительной прочности σ_{100} и σ_{1000} сплава ЖС6У
1 – без покрытия;
2 – с комплексным покрытием Ni-Cr-Al-Y [88]

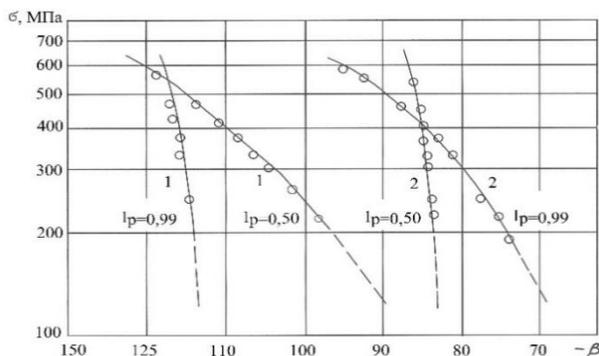


Рисунок 1.14 – Параметрические кривые Мэнсона-Хафедра, рассчитанные для образцов из сплава ЖС6У
1 – без покрытия; 2 – с комплексным покрытием системы Ni-Cr-Al-Y [86]

Комбинированные покрытия не изменяют механизма ползучести сплавов.

При увеличении температуры от 800 °С до 975 °С показатель степени «n» в уравнении Нортона одинаково уменьшается как для металла с покрытием, так и для металла без покрытия (рисунок 1.15) [46]:

$$\dot{\epsilon} = a\sigma^n, \text{ где}$$

$\dot{\epsilon}$ – скорость установившейся ползучести,

σ – приложенные напряжения,

a, n – коэффициенты.

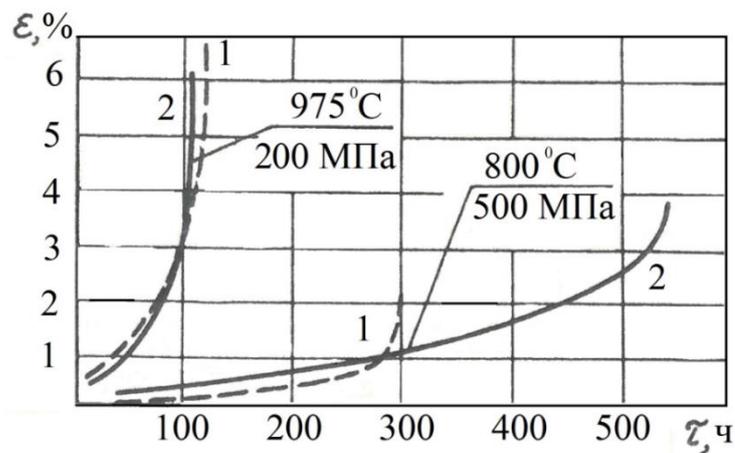


Рисунок 1.15 – Кривые ползучести сплава ЖС6У:

1 – без покрытия; 2 – с комплексным покрытием системы Ni-Cr-Al-Y [45]

При высоких температурах, порядка 1050 °С и выше происходит интенсивное окисление лопаток турбины. В связи с этим в поверхностном слое лопатки образуются сульфиды и оксиды, что способствует разрастанию трещины и дефектов вглубь детали. Пластичность никеля падает на порядок, при содержании 0,002% серы. Сера обладает склонностью к сильной сегрегации на поверхностях с микротрещинами и полостями, что увеличивает скорость зарождения пор и потерю пластичности при малых концентрациях примесей на границах зерен [111].

Основной причиной разрушений лопаток турбин современных авиадвигателей является термомеханическая усталость. Поэтому большое значение имеют работы, направленные на разработку и исследование эффективных

высокотемпературных покрытий и технологий их нанесения на лопатки газовых турбин [87-90].

1.4 Заключение по литературному обзору и постановка задач исследования

В первой главе рассмотрены способы повышения долговечности лопаток турбин путем применения комбинированных покрытий. Установлено, что для этого используются: порошковые и газовые технологии, позволяющие защищать каналы и полости охлаждаемых лопаток турбин; вакуумно-плазменное электродуговое напыление многокомпонентных сплавов для покрытий роторных лопаток турбин и электронно-лучевое осаждение керамики на поверхность связующих жаростойких покрытий, позволяющие усиливать защитные свойства металлических покрытий и обеспечивать снижение температуры на металле лопаток турбин высокотемпературных ГТД.

В связи с резким повышением термомеханических нагрузок в современных ГТД возникает настоятельная потребность в создании новых подходов в решении проблемы долговечности лопаток турбин путем разработки более современных защитных покрытий.

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

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.

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

Исследования проводились на сертифицированных никелевых и титановых сплавах, а также на одном опытном титановом сплаве. Для исследования кобальтхромированного покрытия использовали цилиндрические образцы диаметром 12 мм и высотой 15 мм из сплавов ЧС88У, ЧС104, ЖС6У и ЖС32, а также лопатки и элементы, вырезанные из лопаток сплавов ЧС104 и ЧС88У. Для исследования покрытий систем Al – Si – Y и Ni – Cr – Al – Y использовались лопатки ротора турбины ГТД из сплава ЖС6У. Для исследования цементации использовали образцы – таблетки диаметром 15 мм и высотой 6 мм из сплавов ЖС6У, ЖС32 и безуглеродистых сплавов ВЖМ-5 и ВЖМ-4. Для исследования титановых сплавов использовались образцы размером 25x20x3,5 мм, а также образцы - таблетки диаметром 15 мм и высотой 6 мм из сплавов ВТ-41, ВИТ1 и опытного сплава. Для исследования влияния ГИП покрытия использовали лопатки из сплава ЖС26-ВИ. Химический состав исследуемых сплавов представлен в таблицах 2.1 и 2.2 [87].

Таблица 2.1 - Химический состав жаропрочных никелевых сплавов [87]

Марка сплава	Содержание элементов, % мас.												
	Ni	C	Al	Cr	Ti	Co	Mo	W	Ta	Re	Nb	Zr	Y
ЖС32	Осн.	0,14-0,16	5,6-6,3	4,3-5,6	-	8,0-10,0	0,8-1,4	7,7-9,5	4,0-5,0	4,0-5,0	1,4-1,8	-	-
ЖС26-ВИ	Осн.	0,15	6,0	5,2	1,1	9,2	1,2	11,2	-	-	1,5	-	0,005
ЖС6У	Осн.	0,13-0,20	5,1-6,1	8,0-9,5	2,0-2,9	9,5-10,0	1,2-2,4	9,5-11,0	-	-	0,8-1,2	-	≤0,01
ЧС88У	Осн.	0,04-0,09	2,8-2,9	15,4-16,3	4,2-5,0	10,0-11,5	1,6-2,3	4,7-5,9	-	-	-	0,05	0,03
ЧС104	Осн.	0,07-0,14	2,1-2,9	20,0-21,8	3,1-3,9	10,3-12,0	0,3-0,9	3,0-4,0	-	-	0,15-0,35	0,03	0,03

Таблица 2.2 - Химический состав безуглеродистых жаропрочных никелевых сплавов [87]

Марка сплава	Содержание элементов, % мас.													
	Ni	C	Al	Cr	Ti	Co	Mo	W	Ta	Re	Nb	Zr	Y	Ru
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	5,6-6,2	4,5	0,8	9,0	1,9	6,0	6,0	4,0	-	-	≤0,002	-

Химический состав титановых сплавов ВТ-41, ВИТ1 и опытного сплава представлен в таблице 2.3.

Таблица 2.3 - Химический состав жаропрочных титановых сплавов [88, 89]

№ сплава	Содержание элементов, % мас.									
	Ti	Al	V	Mo	Ta	Zr	Si	Nb	W	Sn
ВТ-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	-	-	-	-

Покрyтия наносили на лопатки и образцы разными методами.

Здесь и далее содержание элементов приводится в % мас.

Для нанесения покрытия системы Co-Cr-Si порошковым методом на образцы и лопатки из ЖС6У использовался состав смеси: Co – от 35 до 50; Cr – от 5 до 25; Si – от 0,4 до 3,0. В качестве активатора в порошковую смесь добавляли 1,0% NH₄Cl.

Нанесение покрытий газовым циркуляционным методом: кобальтхромирование, алитирование (ГЦА) и хромоалитирование (ГЦХА) на образцы и лопатки из сплавов ЧС88У, ЧС104, ЖС6У, ЖС26 и ЖС32 проводилось на лабораторной установке УЦЛ-1 и промышленных установках УМДП и УМДП-И2 (установка для получения многокомпонентных диффузионных покрытий).

Алюмосилицирование проводилось на образцах и лопатках из сплавов ЧС88У и ЖС32 шликерным методом, с опытным составом: 80%Al и 20%Si.

Конденсационные покрытия ВСДП-11 (Al – Si – Y), СДП-2 (Ni – Cr – Al – Y) и АЖ-8 (Ni-Cr-Al-Ta-W-Hf-Si-Y) наносили вакуумно-плазменной технологией высоких энергий на образцы и лопатки из сплавов ЖС6У и ЖС26. Для этого использовали аттестованные установки МАП-1 и МАП-2 (установки для нанесения конденсационно-диффузионных покрытий), химический состав катодов представлен в таблице 2.4.

Таблица 2.4 - Химический состав катодов [90]

Марка катода	Содержание элементов, % мас.					
	Al	Si	Cr	Ni	Y	Ta
ВСДП-11 (Al-Si-Y)	Осн.	4-5	-	-	1,6	-
СДП-2 (Ni-Cr-Al-Y)	13,91	-	18-22	Осн.	0,3-0,6	-
АЖ-8 (NiCrAlTaWHfSiY)	7,0-8,0	0,2-0,4	12,0-15,0	Осн.	0,6-0,9	4,0-6,0

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

Насыщение углеродом образцов из безуглеродистых сплавов ВЖМ-4 и ВЖМ-5 проводили на установке IPSEN INTERNATIONAL GMBH D-47533 KLEVE. Для этого применяли вакуумную цементацию в газовой среде состоящей из смеси ацетилен и водорода.

Горячее изостатическое прессование выполняли на лабораторном газостате и в газостате EPSI SO12200.

Наплавку износостойкого твёрдосплавного материала марки СМ-64 на бандажные полки лопаток турбины проводили в среде аргона ручной сваркой неплавящимся электродом. Химический состав сплава СМ-64 представлен в таблице 2.5.

Таблица 2.5 - Химический состав износостойкого материала [102]

Марка материала	Содержание элементов, % мас.													
	Ni	Cr	Al	Co	Mo	W	Ti	Nb	V	Ta	Re	C	Si	Zr
СМ-64	5	20	-	Осн.	0,5	18,5	-	-	-	-	-	1,5	-	-

2.2 Методы исследования

Металлографические исследования образцов проводили на оптическом микроскопе GX-51.

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

Рентгеноструктурный фазовый анализ проводили 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 определяли в соответствии с ГОСТ 9450-75 на приборе микротвердомер EMCO-TEST DuraScan 70.

Испытания на жаростойкость образцов и лопаток с различными покрытиями проводили в соответствии с ГОСТ 6130-71 и ГОСТ 9.312-89 в печи СНОЛ-1,4.2,5,1,2/12,5. Образцы и лопатки из сплава ЖС32 с покрытиями: газовое циркуляционное кобальтхромирование + газовое циркуляционное алитирование и газовое циркуляционное кобальтхромирование + шликерное алюмосилицирование испытывали на жаростойкость при температурах 1100 \pm 10 °С в течение 450 часов на воздухе. На образцах и лопатках из сплава ЖС6У с конденсационными покрытиями ВСДП-11 и СДП-2 проводили испытания на жаростойкость при температуре 1050 \pm 10 °С в течение 500 часов. Титановые образцы из сплавов ВИТ1, ВТ-41 и опытный сплав с конденсационным покрытием АЖ-8 испытывали на воздухе при температуре 700 °С и 800 \pm 10 °С в течение 200 часов. Образцы из

никелевого сплава ЖС26+ВИ с комбинированными покрытиями: газовое циркуляционное алитирование с горячим изостатическим прессованием; газовое циркуляционное хромоалитирование с горячим изостатическим прессованием; газовое циркуляционное алитирование с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11; газовое циркуляционное хромоалитирование с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11; газовое циркуляционное алитирование с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 и горячим изостатическим прессованием; газовое циркуляционное хромоалитирование с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 и промежуточным горячим изостатическим прессованием; газовое циркуляционное алитирование с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 и промежуточным горячим изостатическим прессованием испытывались при температуре 1050 ± 10 °С и выдержке в течение 200 часов в воздушной атмосфере. На лопатках из сплава ЖС26-ВИ с комбинированным покрытием испытания на жаростойкость выполняли при температуре 1050 ± 10 °С до 100 часов выдержки с последующей дополнительной выдержкой еще 100 часов при температуре 1100 ± 10 °С.

Перед испытаниями на жаростойкость проводили оценку поверхности покрытий на предмет наличия цветов побежалости, трещин, сколов, пор и других дефектов. Наличие дефектов проверяли с помощью лупы (3...5) - кратного увеличения. Сопrotивляемость окислению оценивали по внешнему виду, изменению массы образцов, химического состава и структуры поверхностного слоя. Через каждые 50 часов образцы взвешивали.

Для взвешивания использовали аналитические весы марки САРТОГОСМ СЕ224-С с точностью 0,0001г.

Изменение массы образцов оценивали по разности результатов взвешивания до испытаний и после заданного промежутка времени.

Оценку жаростойкости осуществляли осмотром состояния поверхности образцов после испытаний, по изменению удельной массы образцов с тиглем в течение всего времени проведения испытаний при заданных температурах с построением кинетических кривых:

$\Delta m/S = f(\tau)$, где:

Δm - изменение массы образцов, г;

S - площадь поверхности образцов, м²;

τ - время испытаний, ч;

$f(\tau)$ - функция времени.

Построенные кинетические зависимости позволяют провести качественную предварительную оценку жаростойкости покрытий.

Испытания на сопротивляемость солевой коррозии образцов и лопаток с различными покрытиями проводили в печи СНОЛ-1,4.2,5,1,2/12,5.

Для этого использовались образцы из сплава ЧС88У с двумя разными покрытиями: двухстадийное газовое циркуляционное кобальтхромирование и газовое циркуляционное алитирование и газовое циркуляционное кобальтхромирование + шликерное алюмосилицирование.

Перед испытаниями на солевую коррозию образцы из сплава ЧС88У подвергали термообработке при температуре 950 ± 10 °С в течение 2 часов. Охлажденные вместе с печью до температуры 15-35 °С взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,0001г. Взвешенные образцы, нагретые до температуры 90 ± 10 °С погружали в водный раствор (100мл) смеси солей Na_2SO_4 -99% + NaCl - 1 %(40 г.), нагретый до 80 ± 10 °С. Затем образцы просушивали в сушильном шкафу при температуре 80 ± 10 °С в течение 20 минут.

Выбор солевого осадка основан на моделировании воздушной среды над поверхностью моря. Na_2SO_4 формируется на лопатках при работе ГТД в приморских районах в условиях корабельного базирования. Сера входит в состав продуктов сгорания топлива. NaCl – входит в состав воздуха над морем.

Для проведения испытания на поверхности образцов наносили слой 5-6 мг/см² смеси солей. Количество нанесенной смеси солей определяли путем взвешивания на аналитических весах с точностью до 0,0001г. Погружение в раствор и сушку повторяли дважды, если требуемого количества смеси солей не достигнуто.

Образцы с нанесенной смесью солей помещали в тигли, взвешивали на аналитических весах и помещали в контейнер, а контейнер ставили на поддон в печь. Испытание на солевую коррозию приводилось при температуре 900 °С в течение 600 часов.

В процессе испытаний рабочий объем печи продували воздухом. Расход воздуха 2-10 мл./мин.

Образцы извлекались из испытательного контейнера через каждые 50 часов. Проводили наружный осмотр образцов, взвешивание и металлографическое исследование для определения максимальной глубины проникновения продуктов коррозии в металл и средней толщины слоя покрытия, перешедшего в оксид. Продолжительность испытаний составила от 50 до 600 часов.

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.

Напряжения в лопатках при испытании задавали в максимально напряженных участках. Испытания проводили до явного разрушения или отработки базового числа циклов. Предел выносливости лопаток определяли для вероятности неразрушения $P=0,9$.

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. Образцы нагревали в газовом потоке от 400 °С до 1050 °С за 5 с. и охлаждали до 400 °С за 5 с. и визуально наблюдали за появлением трещины.

Пластичность покрытий определяли путем измерения деформации и напряжений, при которых в покрытии появляется первая трещина на специальной установке. 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.

Определяли величину напряжения и деформацию по формуле:

$$\varepsilon_{\text{п}} = (4\delta/c^2) \cdot f_{\text{п}},$$

где: $\varepsilon_{\text{п}}$ - предельное значение деформации покрытия при появлении первой трещины; δ – толщина бруса, мм; c – расстояние между опорами, мм; $f_{\text{п}}$ – прогиб балки, мм.

Максимальные напряжения при появлении трещины: $\sigma_{\text{max}} = 6Pd/(b\delta)^2$,

где: P - нагрузка, d , b , δ – геометрические размеры образцов

ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ НАНЕСЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ ДИФФУЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ЛОПАТКИ ТУРБИН И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ЭФФЕКТИВНОСТИ

3.1 Исследование технологии получения покрытия системы Co-Cr-Al-Si, двухстадийным методом на сплавах ЧС88У, ЧС104, ЖС6У и ЖС32

3.1.1 Разработка двухстадийного порошкового способа нанесения покрытия системы (Co-Cr-Si)+(Cr+Al) на лопатки газовых турбин

Настоящая глава посвящена разработке двухстадийного покрытия системы (Co-Cr-Si)+(Cr+Al), которое обладает способностью к формированию защитной оксидной пленки с низкой скоростью флюсования при работе двигателя в агрессивных средах.

На образцы и лопатки турбины наносили комплексное покрытие системы (Co-Cr-Si)+(Cr+Al) порошковым методом в две стадии. Первая стадия включала в себя осаждение кобальта, хрома и кремния, а вторая стадия хромоалитирование.

Для первой стадии состав порошковой смеси варьировался: хром – от 5 до 25%; кремний – от 0,4 до 3,0%; кобальт – от 35 до 60%. Оксид алюминия в виде глинозёма марки ГН00 добавлялся в смесь порошков и использовался для предотвращения их спекания. В качестве активатора использовали 1,0% хлорида аммония (NH_4Cl).

Порошковую смесь тщательно перемешивали и отжигали в среде аргона по режиму: 1100 °С, 4 часа. После этого для получения покрытия в смесь помещали образцы и лопатки и отжигали в среде аргона при температуре 1100 °С в течение 8 часов.

На основании ранее проведённых предварительных экспериментов и исследований был выбран следующий состав порошковой смеси для кобальтхромирования с кремнием содержащий: кремний(1,0-1,5%); хром(15-20%); хлорид аммония(NH_4Cl) 1,0%; кобальт(45-50%); оксид алюминия (Al_2O_3) - остальное. Уставлено содержание элементов в покрытии: хром(15-20%);

кобальт(28-30)%; кремний(8-10)%; алюминий(10-12)%. Структура покрытия представляет собой γ -твердый раствор, небольшое количество γ' -фазы, включения частиц карбидов и α -SiO₂. Микротвердость слоя соответствовала 320HV, а сплава - 420 HV.

На второй стадии проводили порошковое хромоалитирование в вакууме при температуре 1100 °С в течение 6 часов. Для этого использовалась смесь порошков, содержащая: алюминий 8%; хром 40%; хлористый аммоний 0,4%; оксид алюминия - остальное.

Диффузионное покрытие системы (Co-Cr-Si)+(Cr+Al), полученное таким образом, содержало: никель(19-35)%; кобальт(25-35)%; алюминий(16-18)%; хром(18-20)%; кремний(6-8)% (рисунок 3.1). При выбранном содержании кобальта в порошковой смеси достигаются максимальные значения содержания кобальта, алюминия и кремния в покрытии. При более низком содержании кобальта в смеси (10-20%), а также при 60% и более наблюдается снижение кобальта и других компонентов в покрытии.

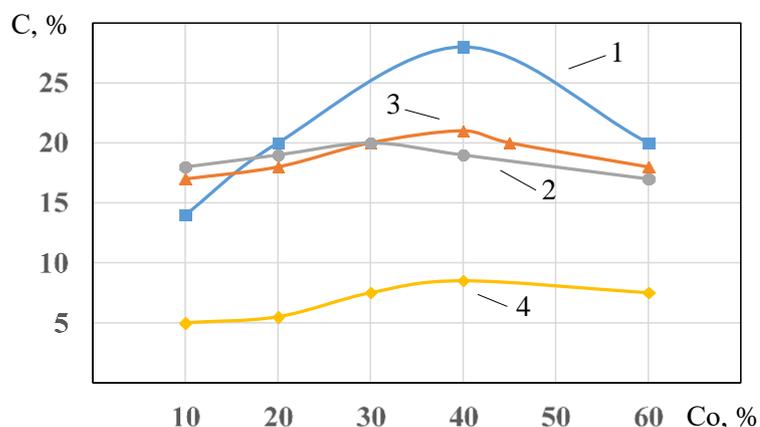


Рисунок 3.1 - Влияние содержания кобальта в порошковой смеси на содержание в покрытии кобальта (1), алюминия (2), хрома (3), кремния (4) [52]

Типичная структура покрытия представлена на рисунке 3.2.

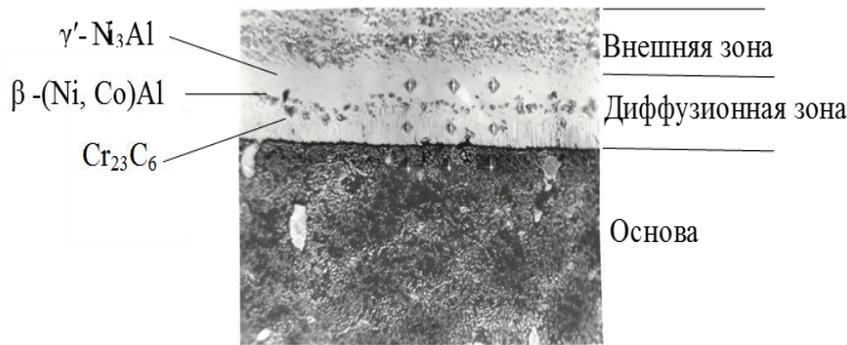


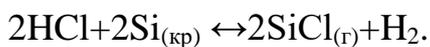
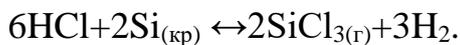
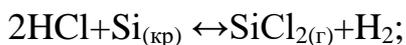
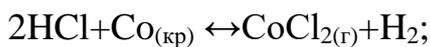
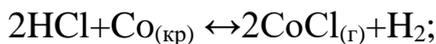
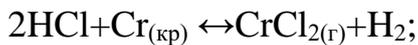
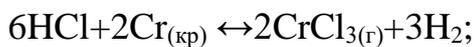
Рисунок 3.2 - Структура покрытия (Co-Cr-Si)+(Cr+Al) на образце из сплава ЖС6У [52]

Общая толщина покрытия составляла 70-75 мкм. Микротвердость покрытия 395HV. Установлен фазовый состав покрытия: β –фаза на основе (Ni, Co)Al, γ' - фаза на основе Ni_3Al и $Cr_{23}C_6$. Практически весь кремний содержится в γ' - фазе на основе Ni_3Al .

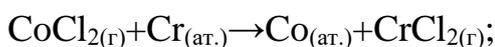
В процессе отжига порошковой смеси для осаждения компонентов на первой стадии обработки протекают реакции диссоциации хлористого аммония



и последующее взаимодействие хлороводорода с компонентами смеси в результате которых в порошковой смеси формируются хлориды кобальта, хрома и кремния:

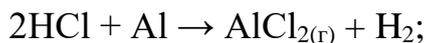
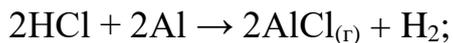


При последующем отжиге образцов в полученной порошковой смеси перенос компонентов на поверхности деталей осуществляется по следующим реакциям:



При активировании порошковой смеси алюминий, содержащийся в

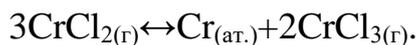
глинозёме, вступает в реакцию с хлороводородом и образует хлориды:



Образовавшиеся хлориды алюминия на первой стадии формирования покрытия обеспечивают перенос алюминия, содержащегося в глинозёме, на поверхность металлов по реакциям диспропорционирования:



Частицы алюминия, кобальта, хрома и кремния диффундируют в поверхностный слой основного материала и образуют первый слой покрытия, обогащённый Al, Cr, Co и Si. Второй слой покрытия наносили в порошковой смеси в вакууме. Перенос атомов алюминия и хрома осуществляется как непосредственно путём испарения и конденсации элементов на поверхности первого слоя покрытия, так и с помощью химических транспортных реакций, протекающих при хромоалитировании:



Введение кремния повышает жаростойкость покрытия. Так как при формировании диоксида кремния (SiO_2) защитные свойства покрытия существенно улучшаются. Кроме того, кремний повышает активность хрома к кислороду и таким образом улучшает формирование оксида Cr_2O_3 [4].

В лабораторной печи СНОЛ было проведено испытание для оценки сопротивляемости солевой коррозии при температуре 900°C на воздухе. Для этого образцы погружали в водный раствор (100мл) смеси солей Na_2SO_4 - 99% + NaCl - 1 %(40 г.), нагретый до 80 ± 10 . На рисунке 3.3 представлена кинетика окисления покрытия при температуре 900°C .

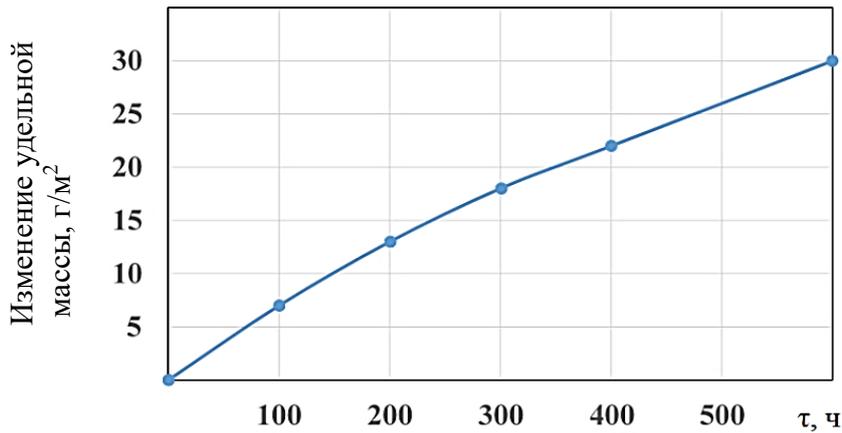


Рисунок 3.3 - Изменение удельной массы образцов из сплава ЖС6У с покрытием (Co-Cr-Si) + (Cr-Al) при температуре 900 °С [52]

Параболическая константа скорости окисления $K_p = 0,03 \cdot 10^{-10} \text{ г}^2/(\text{см}^4 \cdot \text{с})$. Согласно полученным данным, в сравнении с другими известными покрытиями на базе системы Co-Cr-Al-Y, покрытие обладает достаточно высокой стойкостью к разрушению от агрессивного солевого осадка.

Co-Cr-Al-Y-Nb;	$K_p=1,79 \cdot 10^{-9} \text{ г}^2/(\text{см}^4 \cdot \text{с})$ [111];
Co-Cr-Al-Y-W;	$K_p=3,68 \cdot 10^{-9} \text{ г}^2/(\text{см}^4 \cdot \text{с})$ [111];
Co-Cr-Al-Y-V;	$K_p=7,2 \cdot 10^{-10} \text{ г}^2/(\text{см}^4 \cdot \text{с})$ [111];
Co-Cr-Al-Si;	$K_p=0,03 \cdot 10^{-10} \text{ г}^2/(\text{см}^4 \cdot \text{с})$.

После 600 часов солевых испытаний при температуре 900 °С содержание элементов во внешней зоне покрытия снизилось: Al на 5; Si на 2, Co на 17; Cr на 11 (рисунок 3.4). Однако покрытие сохранило высокую стойкость к воздействию агрессивного солевого осадка.

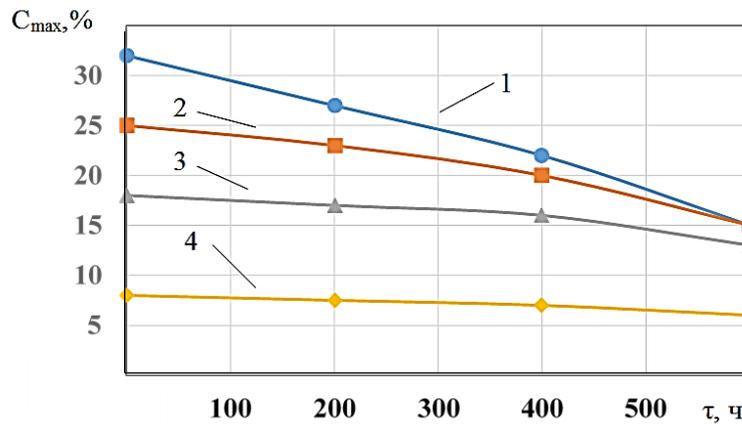


Рисунок 3.4 - Изменение максимального содержания кобальта (1), хрома (2), алюминия (3) и кремния (4) при солевых испытаниях при температуре 900 °С образцов из сплава ЖС6У с покрытием (Co-Cr-Si) + (Cr-Al) [52]

Натурные испытания лопаток турбины с двухстадийным покрытием (Co-Cr-Si) + (Cr-Al) проводили также на газодинамическом стенде, в газовом потоке, содержащем 0,028% оксид ванадия, 2% сера и 0,0012% NaCl. Продолжительность испытаний составляла 1736 часов. После испытаний состав элементов в покрытии снизился незначительно: Cr на (1,0-1,8)%; Al на (1,5-2,0)%; Si на (2-3)%; Co на (4-5)%. Испытания лопаток подтвердили высокую стойкость покрытия к агрессивному воздействию газовой среды.

Проведенные исследования позволили установить механизмы формирования и характеристики структуры, фазового и химического состава покрытия (Co-Cr-Si) + (Cr-Al) на жаропрочных никелевых сплавах типа ЖС6У.

Также показано, что разработанное покрытие на порядок превосходит другие покрытия системы Co-Cr-Al без кремния по сопротивляемости солевой коррозии.

3.1.2 Разработка способа нанесения двухстадийного кобальтхромаалитированного покрытия газовым циркуляционным методом

В связи с необходимостью повышения технологичности защитного покрытия как на внутренней, так и на наружной поверхности лопаток потребовалось разработка газового способа нанесения покрытий.

Кобальтхромоалитированное покрытие может быть сформировано двухстадийным газовым циркуляционным насыщением поверхностного слоя лопаток совместно кобальтом и хромом (кобальтхромирование) и затем алюминием (алитирование).

Для исследования использовались образцы и лопатки ТВД, а также фрагменты, вырезанные из пера лопаток и блоков из никелевых сплавов ЧС88У, ЧС104, ЖС6У, ЖС32.

Покрытие наносили при температуре 1030 °С в течение 4 часов.

Двухстадийное диффузионное нанесение кобальтхромоалитированного покрытия проводили в две стадии: 1 стадия - газовое кобальтхромирование на лабораторной установке УЦЛ-1; 2-ая стадия – газовое алитирование на промышленной установке УМДП.

Схема расположения источников насыщаемых элементов и деталей при кобальтхромировании и алитировании приведены на рисунке 3.5.

Для кобальтхромирования использовали кобальт в виде стружки, гранулы хрома и соль CoCl_2 . Получали покрытие толщиной порядка 15 мкм. Структура покрытия представлена γ - твердым раствором, обогащенным хромом и кобальтом и упрочняющей γ' - фазой на основе Ni_3Al . На поверхности жаропрочных сплавов ЧС88У, ЧС104, ЖС6У, ЖС32 был сформирован идентичный по химическому составу слой, содержащий: 12-17 Со и 15-16 Сг. Незначительное увеличение содержания кобальта и хрома в покрытии обусловлено недостаточным количеством галогенидов кобальта и хрома в камере для обеспечения насыщения ими поверхностного слоя.

Для уменьшения отрицательного влияния кислорода воздуха на процессы переноса элементов было увеличено количество активатора (CoCl_2), а для увеличения выхода хрома и кобальта в реакциях переноса увеличено также содержание хрома. В результате был сформирован слой толщиной 20 мкм. При этом содержание кобальта в слое достигло 18,7 - 21,08%, а хрома 22,24-28,10%. Таким образом, увеличение соотношения парциального давления P_{CoCl_2} по отношению к P_{O_2} в газовой камере существенно повысило качество диффузионного

СЛОЯ.

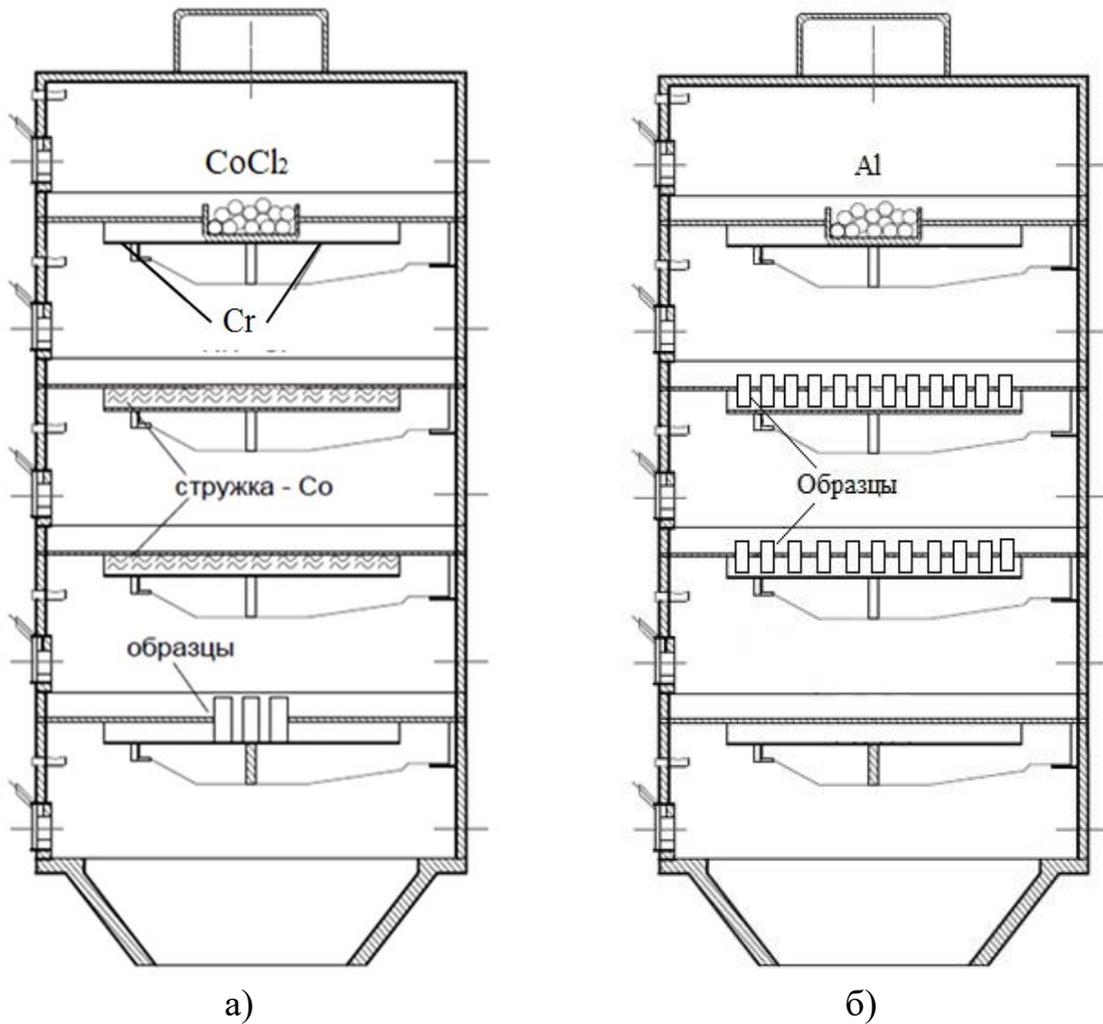
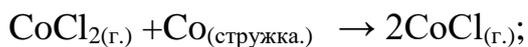
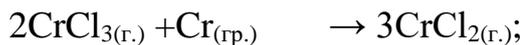
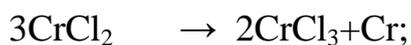


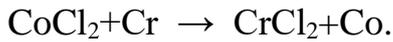
Рисунок 3.5 – Схема расположения компонентов при кобальтхромировании (а) и при алитировании (б)

Установлено, что процессе изотермической выдержки в реакторе камеры протекают следующие реакции:



На поверхности образцов из никелевых сплавов перенос кобальта и хрома осуществляется с помощью химических транспортных реакций:





Атомы кобальта и хрома диффундируют в поверхностный слой образцов. По мере увеличения содержания кобальта и хрома фазовый состав диффузионной зоны смещается в сторону от двухфазной области ($\gamma + \gamma'$) к трехфазной области ($\beta + \gamma + \gamma'$), а при содержании кобальта 25-30% - к области ($\beta + \gamma + \gamma' + \alpha$) (рисунок 3.6).

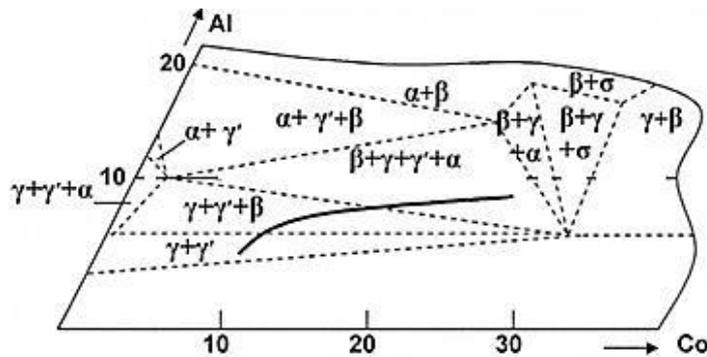


Рисунок 3.6 - Пути изменения состава и структуры при легировании поверхностного слоя никелевых сплавов кобальтом и хромом [113]

Практическое отсутствие алюминия, титана и ниобия во внешней зоне покрытия после кобальтхромирования свидетельствует о том, что частицы γ' - фазы в сплавах во время кобальтхромирования не растворяются в твердом растворе, а по мере протекания диффузии атомов кобальта, никеля, хрома ее частицы укрупняются, с последующим образованием продолговатых частиц β - фазы в диффузионной зоне сплавов.

Тугоплавкие металлы, присутствующие в сплаве (Nb, Mo, W), которые снижают характеристики жаростойкости покрытия, фактически отсутствуют во внешней зоне. Содержание кобальта в покрытии находится на достаточно высоком уровне. Хром ограниченно растворяется в β - фазе и большая его часть находится в диффузионной зоне [39].

После экспериментов на лабораторной установке УЦЛ-1 технология газового кобальтхромоалитирования обрабатывалась на промышленной установке УМДП на том же режиме.

Работу проводили на образцах из сплавов ЧС88У, ЧС104, ЖС6У и ЖС32.

Структура и распределение элементов по глубине слоя после выполнения операций газового кобальтхромирования на образцах из сплавов ЖС6У и ЧС104 приведены на рисунке 3.7 и в таблицах 3.1 и 3.2.

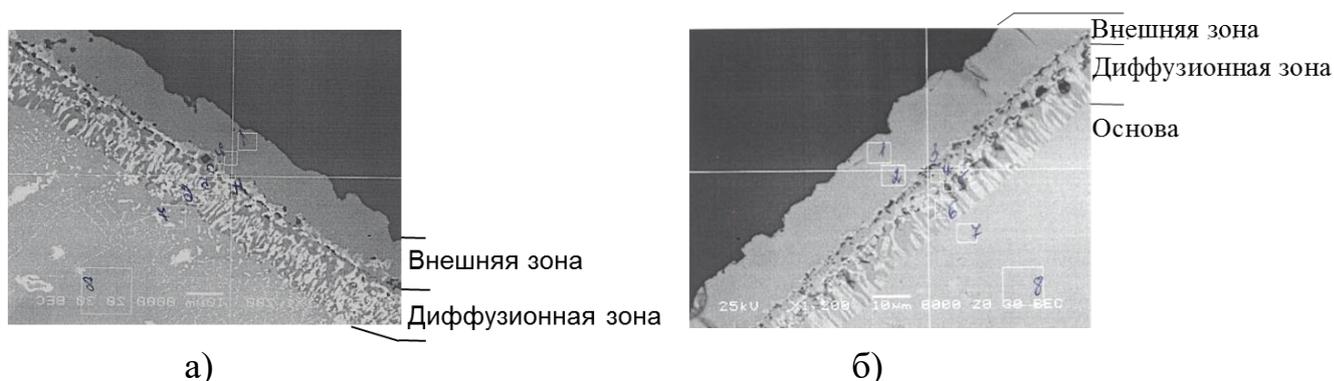


Рисунок 3.7 - Структура кобальтхромированного покрытия на образцах из сплавов ЖС6У (а) и ЧС104 (б)

Таблица 3.1 - Распределение химических элементов по глубине кобальтхромированного покрытия на образце из сплава ЖС6У

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.					
	Al	Ti	Cr	Co	Ni	W
Внешняя зона	0,31	-	24,92	30,77	38,94	5,06
Диффузионная зона	1,96	1,69	20,12	14,42	54,92	6,89
Основа	5,93	2,51	9,02	9,94	62,26	10,34

Таблица 3.2 - Распределение химических элементов по глубине кобальтхромированного покрытия на образце из сплава ЧС104

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.					
	Al	Ti	Cr	Co	Ni	W
Внешняя зона	0,37	-	28,06	29,18	39,14	3,25
Диффузионная зона	2,19	1,22	22,85	12,93	56,92	3,89
Основа	2,73	3,12	20,6	11,34	58,69	3,52

Из полученных данных видно, что происходит одновременное насыщение поверхностного слоя кобальтом и хромом.

Типичные структуры и химический состав покрытий на образцах из сплавов ЖС32 и ЧС88У полученных газовым кобальтхромоалитированием представлены на рисунке 3.8 и в таблицах 3.3 и 3.4.



Рисунок 3.8 - Структура покрытия, полученного газовым кобальтхромоалитированием на образцах из сплава ЖС32 (а) и ЧС88У (б)

Таблица 3.3 - Химический состав покрытия, полученного газовым кобальтхромоалитированием на образцах из сплава ЖС32

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.								
	Al	Cr	Co	Ni	Nb	Mo	Ta	W	Re
Внешняя зона	23,15	6,26	19,93	50,66	-	-	-	-	-
Диффузионная зона	13,6	19,8	14,20	42,78	0,48	1,71	1,91	1,70	3,82
Основа	6,10	4,50	8,05	62,97	1,20	0,86	4,20	8,30	3,82

Таблица 3.4 - Химический состав покрытия, полученного газовым кобальтхромоалитированием на образцах из сплава ЧС88У

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.						
	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Mo	W
Внешняя зона	22,15	-	5,60	22,10	49,59	-	0,56
Диффузионная зона	6,01	2,20	25,83	15,98	39,63	2,29	8,06
Основа	2,71	4,73	16,18	11,13	59,99	1,99	6,09

Средняя толщина сформированного кобальтхромоалитированного покрытия

составляет 30-35 мкм.

На примере образцов из сплава ЖС32 видно, что структура покрытия, полученного газовым кобальтхромоалитированием состоит из двух зон: внешней и диффузионной, примерно равных по толщине. Во внешней зоне покрытия содержание хрома ограничено предельной растворимостью в β -фазе на основе NiAl, преобладающей в покрытии. В диффузионной зоне структура покрытия преимущественно состоит из фаз ($\gamma+\gamma'$), и карбидов типа MeC и Me₂₃C₆.

Во внешней зоне покрытия на образце из сплава ЧС88У и ЧС104 максимальное содержание алюминия достигает 25%. Во внешней зоне покрытия содержание хрома соответствует его растворимости в β -фазе и составляет 5,1-5,6%. Хром сконцентрирован преимущественно в диффузионной зоне покрытия, где его содержание достигает 25%, а содержание кобальта в диффузионной зоне не более 16%.

Результаты качественного химического анализа других сплавов после газового кобальтхромоалитирования представлены в таблице 3.5.

Структура и химический анализ покрытий показал полную идентичность покрытий на разных сплавах друг другу.

Таблица 3.5 - Химический состав покрытий, полученных газовым кобальтхромоалитированием на разных сплавах

Сплав	Толщина покрытия, мкм	Содержание элементов, % мас.				
		Al	Cr	Co	Ni	W
ЧС88У	24-26	22,15	5,60	22,10	49,59	0,56
ЧС104	26-28	24,26	5,10	20,47	49,32	0,85
ЖС6У	24-26	21,36	5,53	23,24	51,04	0,83
ЖС32	27-29	23,15	6,26	19,93	53,66	-

3.1.3 Исследование коррозионной стойкости покрытий, полученных газовым циркуляционным кобальтхромоалитированием и газовым циркуляционным кобальтхромированием и шликерным алюмосилицированием

Одним из факторов, негативно влияющих на долговечность детали является газовая и солевая коррозия. Для оценки качества нового покрытия были проведены сравнительные испытания образцов с разными покрытиями:

- 1 - Газовое кобальтхромоалитирование;
- 2 –Газовое кобальтхромирование и шликерное алюмосилицирование.

Покрытия наносили на образцы из сплава ЧС88У.

Шликерное алюмосилицирование было взято для сравнения с газовым алитированием в связи с содержанием кремния в покрытии, который повышает сопротивляемость солевой коррозии. Был использован опытный состав шликера содержащий: 80%Al и 20%Si.

Испытание на солевую коррозию приводили в лабораторной печи.

Формирование фазового, химического состава и структуры кобальтхромоалитированного покрытия, полученного газовым методом, рассмотрено в п. 3.1.2.

Газовое циркуляционное кобальтхромоалитирование

Основной структурной составляющей покрытия является β -фаза на основе NiAl. Покрытие имеет серый металлический цвет, равномерное по толщине и состоит из двух зон: внешней зоны покрытия и диффузионной зоны. Среднее содержание элементов в покрытии составляет: алюминий (21-23)%; хром (5-6)%; кобальт (20-22)%; никель (50-53)%. В диффузионной зоне незначительная концентрация вольфрама 1,70 -1,75%.

После 15 часов испытания химический состав покрытия претерпевает существенные изменения. Среднее содержание алюминия уменьшается до 12- 19%, хрома до 5%, кобальта 18-20%. В диффузионной зоне содержание хрома достигает

18-26%. Во внешней зоне преобладает γ' - фаза на основе Ni_3Al и уменьшается количество β – фазы на основе $NiAl$.

Через 25 часов испытания в покрытии наблюдаются значительные изменения структуры. Практически исчезает β – фаза на основе $NiAl$. Содержание алюминия, в среднем, уменьшается до 10-12%, кобальта до 12-19%. Содержание хрома составляет 5-6%. В диффузионной зоне покрытия наблюдается повышенная концентрация тугоплавких металлов: молибдена, тантала, вольфрама и рения, что свидетельствует о увеличении толщины диффузионной зоны сплава и начале контакта этой зоны с солевым осадком.

После 50 часов испытания в поверхностном слое внешней зоны покрытия наблюдаются коррозионные повреждения. Содержание хрома в среднем составляет 6-8%, кобальта 12-14%. Отдельные островки β -фазы и γ' - фазы, содержащие 16-23% алюминия. (рисунок 3.9, таблица 3.6).

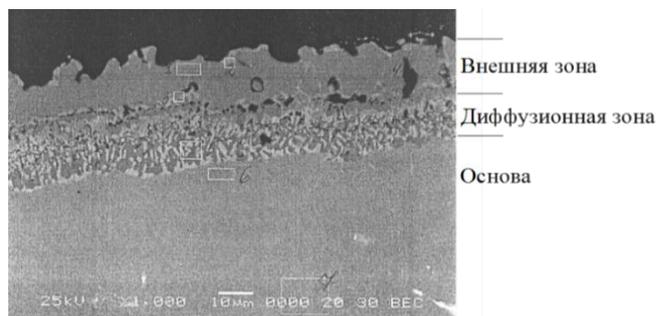


Рисунок 3.9 – Структура покрытия, полученного газовым кобальтхромоалитированием на образцах из сплава ЧС88У после 50 часов испытаний на коррозионную стойкость

Таблица 3.6 - Химический состав покрытия, полученного газовым кобальтхромоалитированием на сплаве ЧС88У после 50 часов испытаний на коррозионную стойкость

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.									
	O*	Na	Al	S	Cr	Co	Ni	Mo	W	Ti
Внешняя зона	21,61	3,47	20,35	2,34	8,1	12,34	27,14	-	4,65	
Диффузионная зона	-	-	5,68	-	4,21	12,56	51,02	2,31	3,98	1,23
Основа	-	-	2,78	-	15,54	10,03	62,52	1,63	6,10	4,30

*- в оксидной пленке

Через 200 часов покрытие практически отсутствует и наблюдается коррозионное поражение основного металла на глубину до 130 мкм. На поверхности наблюдается увеличение содержание серы, поступающей из солевого расплава. В дальнейшем происходит ускоренное химическое разрушение основного металла.

Газовое циркуляционное кобальтхромирование и шликерное алюмосилицирование

Среднее содержание алюминия во внешней зоне покрытия составило (27-28)%, кремния (6-7)%, хрома (4-6)%, кобальта (7-9)%. Покрытие имеет однородную структуру. Толщина покрытия составляет (80-100) мкм. Покрытие отличается высокой равномерностью распределения алюминия по глубине слоя (рисунок 3.10, таблица 3.7).

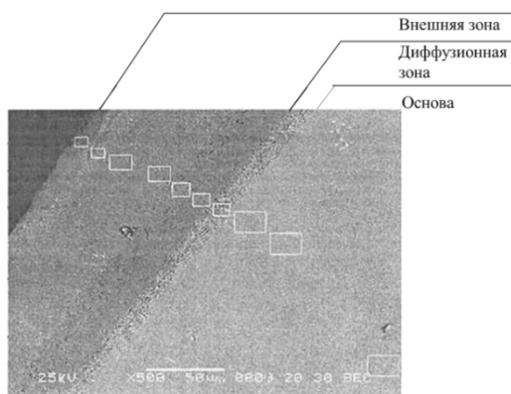


Рисунок 3.10 - Структура покрытия, полученного газовым кобальтхромированием и шликерным алюмосилицированием на образцах из сплава ЧС88У

Таблица 3.7 - Химический состав покрытия, полученного газовым кобальтхромированием и шликерным алюмосилицированием на образцах из сплава ЧС88У после нанесения покрытия

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.							
	Al	Si	Ti	Cr	Co	Ni	Mo	W
Внешняя зона	27,9	7,10	0,72	6,10	9,00	43,41	1,76	4,01
Диффузионная зона	19,01	-	7,48	15,25	10,00	42,24	1,05	4,97
Основа	2,90	-	4,40	16,57	10,71	58,45	1,51	5,46

Рентгеноструктурным анализом установлено, что фазовый состав покрытия состоит из β – фазы на основе $(Ni,Co)Al$ в которой распределены мелкие сфероидальные частицы силицидов хрома Cr_5Si_3 и $CrSi_2$, а также незначительное количество γ' – фазы на основе Ni_3Al .

Распределение элементов Co, Cr, Al и Si по глубине покрытия полученного газовым кобальтхромированием и шликерным алюмосилицированием на сплаве ЧС88У представлено на рисунке 3.11.

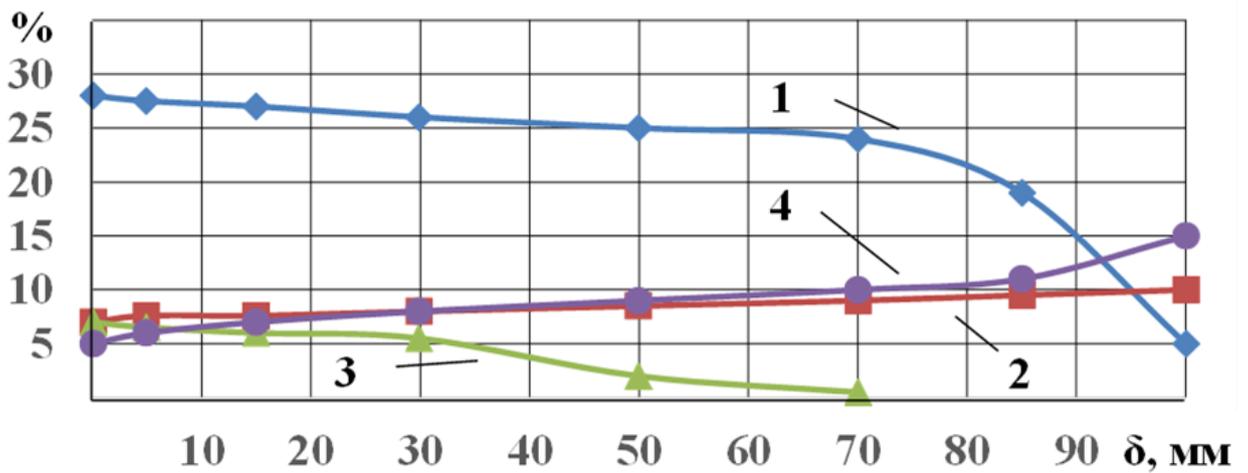


Рисунок 3.11 - Распределение Co, Cr, Al и Si по глубине покрытия, полученного газовым кобальтхромированием и шликерным алюмосилицированием на образцах из сплава ЧС88У

1 – Al; 2 – Co; 3 – Si; 4 – Cr

После 15 часов испытания среднее содержание элементов во внешней зоне покрытия практически не изменилось и составляет: алюминий (25-26)%, кремний (6-7)%, хром (5-6)%, кобальт (8-8,5)%. В структуре покрытия отсутствуют дефекты.

Через 25 часов испытания содержание алюминия во внешней зоне покрытия уменьшается до 18-20%. При этом в поверхностном слое внешней зоны покрытия происходит обеднение алюминием и его содержание снижается до (4-7,7)%. Содержание хрома во внешней зоне покрытия в среднем достигает (12-13)%, кремния (4-5)%, а кобальта (10-13)%. Структура покрытия не содержит заметных коррозионных повреждений.

Через 50 часов испытания на поверхности образцов образовалась оксидная

пленка, содержащая Al_2O_3 , SiO_2 , в составе которой наблюдается: алюминия (19-22)%, кремния (3-4)%, хрома до 1%, кобальта (8-8,5)%. Содержание алюминия в слое, в среднем, составляет (18-20)%, кремния (4-7)%, хрома (12-20)%, кобальта (8-8,5)%.

Контроль покрытия проводили через 100, 150, 200, 250, 300, 400 и 600 часов испытаний на коррозионную стойкость. Структура и химический анализ покрытия после 300 часов испытаний на коррозионную стойкость представлены на рисунке 3.12 и таблице 3.8. На рисунке 3.13 и таблице 3.9 показана структура и химический состав покрытия после 600 часов солевых испытаний.



Внешняя зона
Диффузионная зона
Основа

Рисунок 3.12 - Структура покрытия, полученного газовым кобальтхромированием и шликерным алюмосилицированием на образцах из сплава ЧС88У после 300 часов испытаний на коррозионную стойкость

Таблица 3.8 - Химический состав покрытия, полученного газовым кобальтхромированием и шликерным алюмосилицированием на образцах из сплава ЧС88У после 300 часов испытаний на коррозионную стойкость

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.									
	O*	Al	Si	S	Ti	Cr	Co	Ni	Mo	W
Внешняя зона	10,21	18,74	6,07	0,55	4,36	11,61	8,07	37,26	-	3,13
Диффузионная зона	-	11,50	-	-	8,86	8,00	11,0	55,52	1,12	4,00
Основа	-	4,18	-	-	5,00	13,93	10,14	60,69	1,48	4,58

*- в оксидной пленке

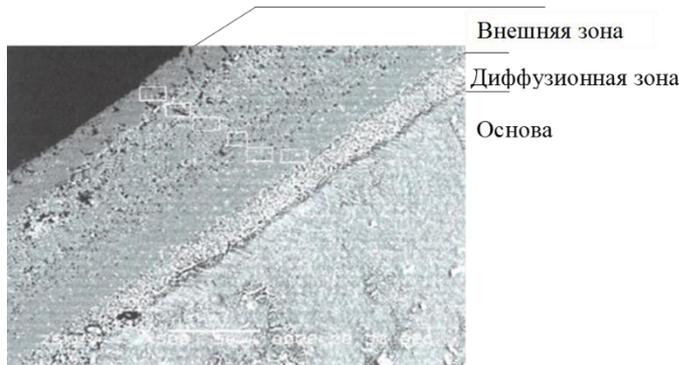


Рисунок 3.13 - Структура покрытия, полученного газовым кобальтхромированием и шликерным алюмосилицированием на образцах из сплава ЧС88У после 600 часов испытаний на коррозионную стойкость

Таблица 3.9 - Химический состав покрытия, полученного газовым кобальтхромированием и шликерным алюмосилицированием на образцах из сплава ЧС88У после 600 часов испытаний на коррозионную стойкость

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.									
	O*	Al	Si	S	Ti	Cr	Co	Ni	Mo	W
Внешняя зона	14,55	16,90	3,62	0,27	1,79	3,46	11,07	48,03	-	0,31
Диффузионная зона		11,74	-	-	6,01	8,31	9,72	55,31	1,13	7,78
Основа		4,03	-	-	5,58	12,14	9,41	63,15	1,03	4,67

*- в оксидной пленке

В поверхностном слое внешней зоны покрытия через 150 часов испытаний наблюдается образование оксидов и атомов серы, поступающих из солевого расплава. Однако, покрытие сохраняет защитные свойства и продолжает надежно защищать основной материал от солевой коррозии до 600 часов. Максимальная скорость уменьшения содержания алюминия во внешней зоне покрытия наблюдается в течение первых 100 часов испытаний, а именно, примерно от 28% в исходном состоянии до 18% через 100 часов. В дальнейшем среднее содержание алюминия во внешней зоне покрытия за 500 часов испытаний снижается от 18% до 15%. Содержание кремния в покрытии снижается плавно в среднем от (6-8)% в исходном состоянии до (2,5-3)% через 600 часов испытаний.

Среднее значение константы скорости коррозии покрытия, полученного газовым кобальтхромированием и шликерным алюмосилицированием на базе 100 часов, составляет $0,381 \text{ г}^2/(\text{м}^4 \cdot \text{ч})$, а для покрытия, полученного газовым

кобальтхромоалитированием - $0,678 \text{ г}^2/(\text{м}^4 \cdot \text{ч})$. После 200 часов испытаний скорость коррозии существенно уменьшается и составляет в среднем $0,01 \text{ г}^2/(\text{м}^4 \cdot \text{ч})$ (рисунок 3.14).

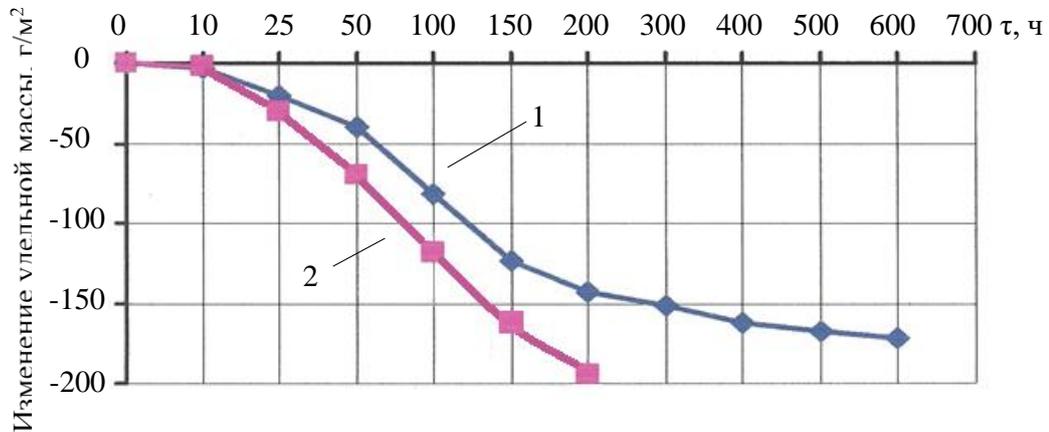


Рисунок 3.14 - Потеря массы образцов с покрытием при испытании на коррозионную стойкость

1 - Образцы из сплава ЧС88У с покрытием полученного газовым кобальтхромированием и шликерным алюмосилицированием

2- Образцы из сплава ЧС88У с покрытием полученного газовым кобальтхромоалитированием

По результатам испытаний образцы с покрытием полученного газовым кобальтхромированием и шликерным алюмосилицированием сохраняют высокую стойкость к высокотемпературной солевой коррозии до 600 часов, чем превосходят образцы с покрытием, полученным газовым кобальтхромоалитированием по долговечности почти в 3 раза.

3.1.4 Исследование жаростойкости покрытий, полученных газовым кобальтхромоалитированием и газовым кобальтхромированием и шликерным алюмосилицированием

Сравнительные испытания на жаростойкость приводили в лабораторной печи при температуре $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ продолжительностью 600 часов.

В работе использовали стандартные цилиндрические образцы, изготовленные из сплава ЖС32. На одни образцы наносили покрытие методом газового кобальтхромоалитирования на установке УМДП. На другие образцы после первой стадии (кобальтхромирование), нанесенного газовым циркуляционным способом, наносили покрытие алюмосилицированием шликерным методом.

Газовое циркуляционное кобальтхромоалитирование

Исходная структура покрытия состояла из двух зон: внешней и диффузионной. Общая толщина покрытия составляла 30 мкм. Основной структурной составляющей внешней зоны является фаза β - $(Ni, Co)Al$, содержащая до 25% алюминия, содержание кобальта достигает 23%.

Через 10 часов окисления содержание алюминия в покрытии уменьшилось до 20%, а через 100 часов - до 10%. В структуре покрытия наблюдаются значительные изменения в результате распада β - фазы. Образуются крупные частицы γ' - фазы.

Через 300 часов содержание алюминия во внешней зоне покрытия снизилось до 2-3%. Наблюдается обеднение поверхностного слоя алюминием, происходит растворение крупных глобулярных частицы γ' - фазы и формируется поверхностный слой содержащий $(\gamma+\gamma')$ - фазы (рисунок 3.15, таблица 3.10).

На образцах наблюдается интенсивное скалывание оксидной пленки, в которой преобладает NiO. Через 300 часов испытания были прекращены, в связи с потерей защитных свойств покрытия из-за недостаточного количества алюминия в поверхностном слое основного материала.



Рисунок 3.15 - Структура покрытия, полученного газовым кобальтхромоалитированием на образцах из сплава ЖС32 после 300 часов окисления при температуре 1100 °С

Таблица 3.10 - Химический состав покрытия, полученного газовым кобальтхромоалитированием на образцах из сплава ЖС32 после 300 часов окисления при температуре 1100 °С

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.							
	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Nb	Mo	W
Внешняя зона	3,00	1,30	12,9	15,50	60,0	-	1,40	5,90
Основа	6,09	3,05	4,69	8,55	69,21	0,90	0,49	7,01

Газовое циркуляционное кобальтхромирование и шликерное алюмосилицирование

Исходная структура покрытия представлена на рисунке 3.16 и в таблице 3.11.

В покрытии максимальное содержание алюминия составляло 27-28%. На всей глубине покрытия наблюдается наличие кремния. Максимальное содержание кремния в покрытии достигает 6-7 %. В покрытии также содержатся Ta, W и Re, поступившие в слой при формировании покрытия из основы. Среднее содержание кобальта в покрытии составляет 7-9%, а хрома 4-5%.

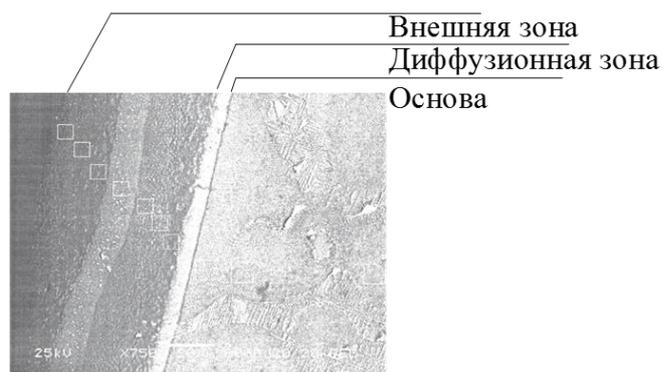


Рисунок 3.16 - Структура покрытия, полученного газовым кобальтхромированием и шликерным алюмосилицированием на образцах из сплава ЖС32 в исходном состоянии

Таблица 3.11 - Химический состав покрытия, полученного газовым кобальтхромированием и шликерным алюмосилицированием на образцах из сплава ЖС32 в исходном состоянии

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.									
	Al	Si	Cr	Co	Ni	Nb	Mo	Ta	W	Re
Внешняя зона	26,0	6,00	5,07	7,40	50,73	-	-	1,50	1,80	1,5
Диффузионная зона	10,56	-	5,79	9,60	64,45	-	-	1,90	6,00	1,70
Основа	6,47	-	4,77	7,28	63,40	1,50	1,20	4,00	7,38	4,00

Во время испытаний на жаростойкость через 10 часов изотермического окисления содержание алюминия во внешней зоне покрытия уменьшилось до 17-19%. В связи с протеканием диффузионных процессов на границе покрытия с основой формируется развитая диффузионная зона. Распределение алюминия по глубине покрытия сохраняется достаточно равномерным. Содержание хрома и кобальта остается практически неизменным 3,5-4% и 8,3- 8,9%, соответственно. Причём и хром, и кобальт равномерно распределены по глубине покрытия.

Через 25 часов окисления диффузионная зона покрытия возрастает по толщине и в ней формируются частицы, содержащие повышенную концентрацию Ta, W и Re. Содержание алюминия во внешней зоне покрытия сохраняется неизменным и составляет 16-18%. Однако, покрытие остаётся плотным, без заметных поверхностных повреждений.

Через 50 часов содержание алюминия во внешней зоне покрытия снизилось

до 14-15%. Кремний сохранился во внешней зоне покрытия и отсутствует в диффузионной зоне.

После 100 часов окисления покрытие сохраняет плотную структуру. Содержание алюминия во внешней зоне покрытия уменьшается до 15-16%. На поверхности внешней зоны покрытия формируется оксидная пленка, в которой содержится кремний 1,96%, алюминия 37,99%, никеля 3,32%, хрома 4,89, кобальта 1,33%. Основными составляющими оксидной плёнки являются Al_2O_3 и SiO_2 .

Через 150 часов среднее содержание алюминия во внешней зоне покрытия составляет 14-16%. Следует отметить, что алюминий в покрытии сохраняет высокую стабильность и равномерность распределения по глубине слоя. Во внешней зоне покрытия растут зёрна γ' -фазы на основе Ni_3Al . На поверхности покрытия контактирующего с воздухом формируется сплошной, тонкий слой, состоящий из $(\gamma+\gamma')$ -фаз.

Диффузионная зона сохраняет мелкозернистую структуру. Такая структура наблюдается и при дальнейшем увеличении времени окисления до 200 часов. В покрытии постепенно снижается содержание алюминия и кремния, так через 450 часов содержание алюминия в покрытии составляет 11-12% и кремния 1,0-1,35%. Через 450 часов частицы, обогащённые Ta, W и Re в диффузионной зоне приобретают сфероидальную форму. На рисунке 3.17 показано изменение содержания элементов в покрытии, полученном газовым кобальтхромированием и шликерным алюмосилицированием на образцах из сплава ЖС32 с течением времени.

На рисунке 3.18 показана структура (а) и диффрактограмма (б) покрытия, полученного газовым кобальтхромированием и шликерным алюмосилицированием на образцах из сплава ЖС32 после 200 часов окисления при температуре 1100 °С.

В составе оксидной плёнки покрытия кобальтхромирование + алюмосилицирование установлены оксиды Al_2O_3 , Cr_2O_3 , SiO_2 и шпинель $Ni(Al,Cr)_2O_4$.

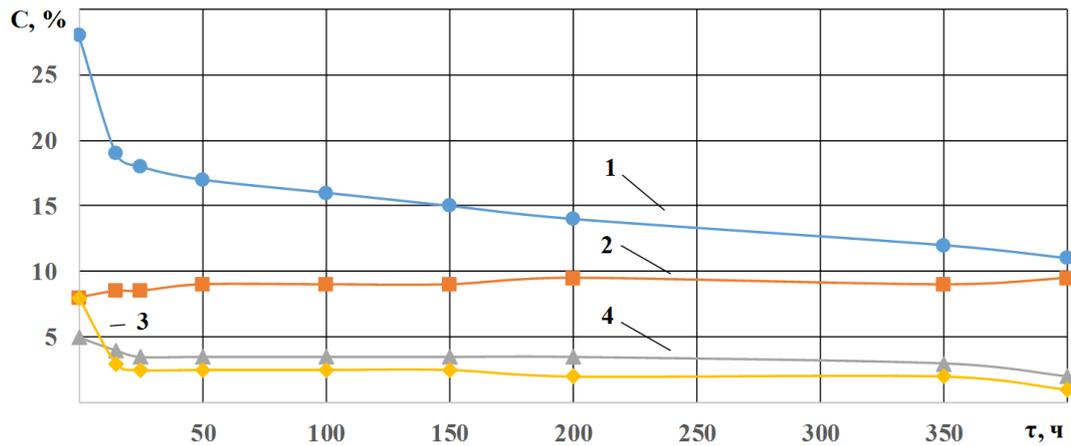


Рисунок 3.17 - Изменение содержания Al(1), Co(2), Si(3) и Cr(4) во внешней зоне покрытия, полученного газовым кобальтхромированием и шликерным алюмосилицированием на образцах из сплава ЖС32 при испытании на жаростойкость при температуре 1100 °С

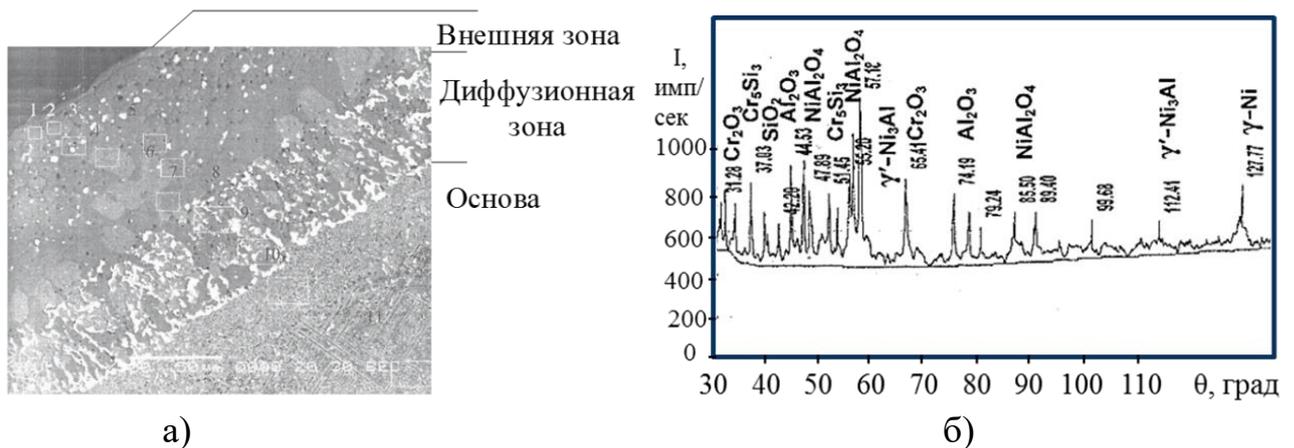


Рисунок 3.18 – Структура (а) и диффрактограмма фазового состава поверхностного слоя (б) покрытия, полученного газовым кобальтхромированием и шликерным алюмосилицированием на образцах из сплава ЖС32 после 200 часов окисления при температуре 1100 °С

В таблице 3.12 представлен химический состав покрытия, полученного газовым кобальтхромированием и шликерным алюмосилицированием после 200 часов окисления при температуре 1100 °С.

Таблица 3.12 - Химический состав покрытия, полученного газовым кобальтхромированием и шликерным алюмосилицированием на образцах из сплава ЖС32 после 200 часов окисления при температуре 1100 °С

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.									
	Al	Si	Cr	Co	Ni	Nb	Mo	Ta	W	Re
Внешняя зона	14,0	2,50	3,00	9,00	67,67	1,10	-	1,21	1,52	-
Диффузионная зона	10,53	-	4,12	8,61	60,64	1,33	1,25	3,72	7,43	2,38
Основа	6,19	-	4,00	8,60	64,23	1,23	0,78	4,76	7,51	2,7

На рисунке 3.19 и в таблице 3.13 показана структура и химический состав покрытия, полученного газовым кобальтхромированием и шликерным алюмосилицированием на образцах из сплава ЖС32 после 450 часов окисления при температуре 1100 °С.

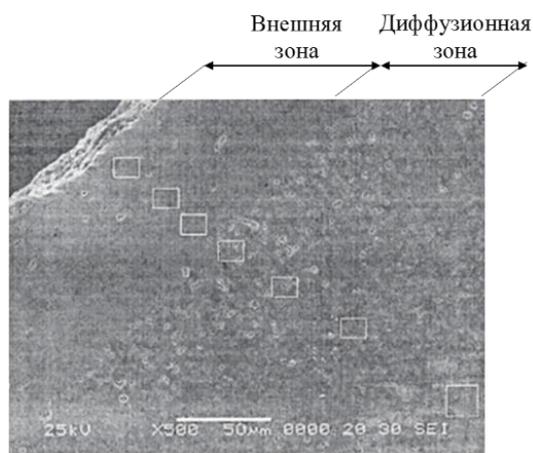


Рисунок 3.19 - Структура покрытия, полученного газовым кобальтхромированием и шликерным алюмосилицированием на образцах из сплава ЖС32 после 450 часов окисления при температуре 1100 °С

Таблица 3.13 - Химический состав покрытия, полученного газовым кобальтхромированием и шликерным алюмосилицированием на образцах из сплава ЖС32 после 450 часов окисления при температуре 1100 °С

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.									
	Al	Si	Cr	Co	Ni	Nb	Mo	Ta	W	Re
Внешняя зона	11,75	1,82	1,75	9,83	69,52	1,51	-	2,31	1,51	-
Диффузионная зона	9,23	1,05	4,11	9,39	59,48	1,19	1,41	4,43	7,30	2,41
Основа	6,86	-	5,42	10,15	62,69	1,38	0,75	4,43	6,80	1,52

Константа скорости окисления покрытия, полученного газовым кобальтхромоалитированием на образцах из сплава ЖС32 на базе 100 часов, составляет $0,301 \text{ г}^2/(\text{м}^4 \cdot \text{ч})$, а покрытия, полученного газовым кобальтхромированием и шликерным алюмосилицированием на образцах из сплава ЖС32 - $0,244 \text{ г}^2/(\text{м}^4 \cdot \text{ч})$ (рисунок 3.20).

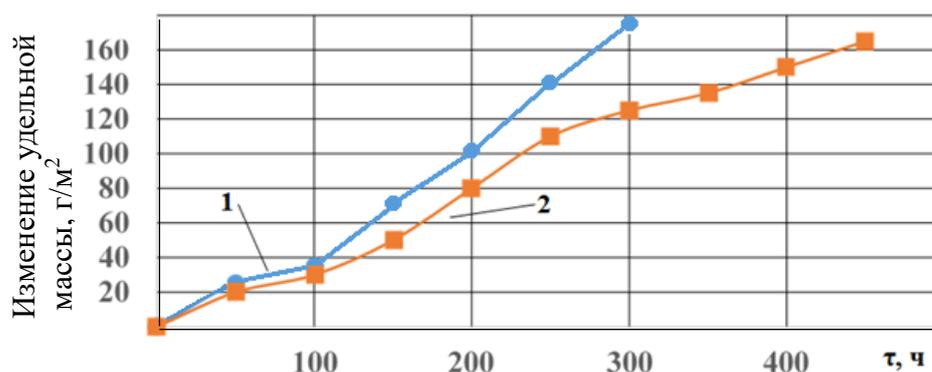


Рисунок 3.20 - Изменение удельной массы образцов при испытании на жаростойкость при температуре 1100 °С

- 1 - Образцы из сплава ЖС32 с покрытием полученным газовым кобальтхромоалитированием;
- 2 - Образцы из сплава ЖС32 с покрытием полученным газовым кобальтхромированием и шликерным алюмосилицированием

Основными структурными составляющими оксидной плёнки покрытия полученного газовым кобальтхромированием и шликерным алюмосилицированием являются оксиды Al_2O_3 и $\text{Ni}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ как через 100 часов, так и через 350 часов окисления.

Введение кремния в состав покрытия способствует образованию шпинели, которая сопротивляется растрескиванию и имеет высокую адгезию.

Из полученных данных видно, что покрытие сохраняет высокие защитные свойства на протяжении 600 часов.

Поэтому лопатки с покрытием, полученным газовым кобальтхромированием и шликерным алюмосилицированием существенно превосходят по долговечности лопатки с покрытием, полученным газовым кобальтхромоалитированием, как при

изотермическом окислении на воздухе при температуре 1100 °С, так и при испытании на сопротивляемость солевой коррозии при температуре 900 °С (рисунок 3.21).

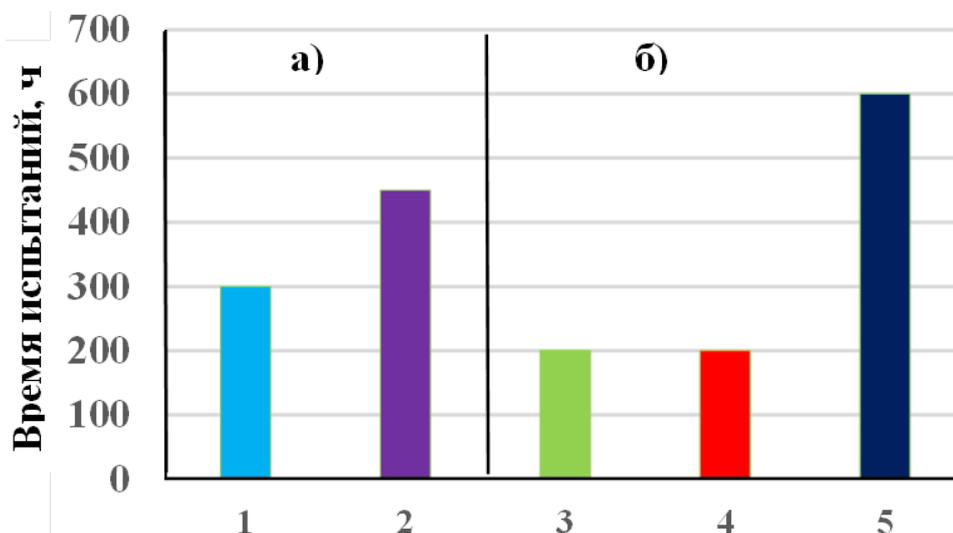


Рисунок 3.21 – Сравнение долговечности лопаток турбин с покрытиями при испытании на жаростойкость при температуре 1100 °С (а) и испытании на сопротивляемость солевой коррозии при температуре 900 °С (б)

1 – газовое кобальтхромирование + газовое алитирование; 2 – газовое кобальтхромирование+ шликерное алюмосилицирование; 3 – газовое кобальтхромирование + газовое алитирование; 4 – газовое хромоалитирование; 5 – газовое кобальтхромирование+ шликерное алюмосилицирование

3.2 Исследование влияния состава и структуры покрытия ВСДП-11 (Al-Si-Y) и покрытия СДП-2 (Ni-Cr-Al-Y) на долговечность лопаток газовых турбин

В турбинах ГТД для защиты жаропрочных никелевых сплавов от газовой коррозии чаще всего применяют жаростойкие покрытия, сформированные на основе сплавов системы никель – хром – алюминий, на которых формируется устойчивый оксид алюминия Al_2O_3 в виде тонкой защитной плёнки. Эффективность покрытия зависит от сохраняемости их состава и структуры в условиях эксплуатации.

Для оценки влияния повсеместно применяемой добавки иттрия в конденсационных покрытиях по типу ВСДП-11 и СДП-2, полученных вакуумно-плазменным методом напыления, с целью повышения жаростойкости, проведено исследование фактического влияния иттрия на жаростойкость покрытий.

Покрытия ВСДП-11 и СДП-2 наносили на лопатки ротора турбин из никелевого жаропрочного сплава ЖС6У.

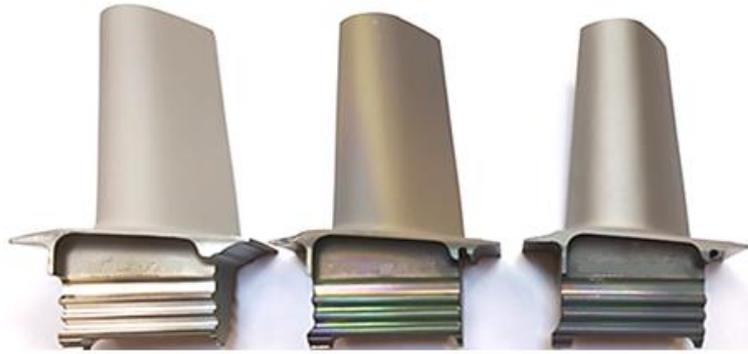
После нанесения покрытий лопатки отжигали в вакуумной печи при температуре 1020 °С в течение 4 часов при остаточном давлении в камере (0,02...0,14) Па. Для снятия плёнки шлака, образовавшегося на поверхности лопаток во время отжига, использовалась гидроабразивная обработка.

Внешний вид лопаток с покрытиями ВСДП-11 и СДП-2, после различных этапов обработки приведён на рисунках 3.22, 3.23



после нанесения покрытия после отжига после САО

Рисунок 3.22 - Общий вид лопаток из сплава ЖС6У с покрытием ВСДП-11



после нанесения покрытия после отжига после САО

Рисунок 3.23 - Общий вид лопаток из сплава ЖС6У с покрытием СДП-2

3.2.1 Исследование изменений состава и структуры поверхностного слоя лопаток турбин при нанесении покрытия ВСДП-11 (Al-Si-Y)

После нанесения конденсата покрытия ВСДП-11 поверхность лопаток имеет серебристый цвет, характерный для сплавов на основе алюминия.

При металлографическом исследовании образцов установлено, что покрытие состоит из твёрдого раствора иттрия и кремния в алюминии, толщиной от 17 до 20 мкм (рисунок 3.24а). Химический состав покрытия исследовался как с поверхности (рисунок 3.24б), так и в поперечном сечении. Результаты приведены в таблицах 3.14, 3.15.

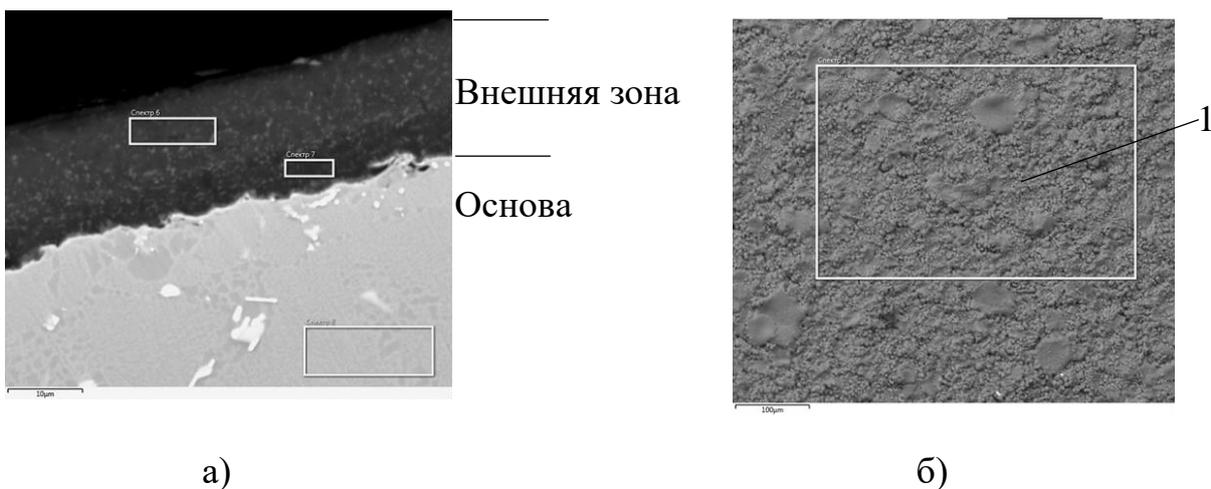


Рисунок 3.24 - Структура покрытия ВСДП-11 с поверхности (а) и по толщине (б) на лопатке из сплава ЖС6У после его нанесения

Таблица 3.14 - Химический состав поверхности покрытия ВСДП-11 после его нанесения на лопатку из сплава ЖС6У

Участок анализа	Содержание элементов, % мас.			
	Al	Si	Ni	Y
1	94,24	3,58	0,86	1,32

Таблица 3.15 - Распределение химических элементов по глубине покрытия ВСДП-11 и основы на лопатке из сплава ЖС6У

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.									
	Al	Si	Ti	Cr	Co	Ni	Y	Nb	Mo	W
Внешняя зона	84,22	11,93	-	1,80	-	0,84	1,20	-	-	-
Основа	5,33	-	2,32	8,77	10,34	61,50	-	0,53	1,63	9,59

Среднее содержание иттрия до отжига в составе конденсата покрытия ВСДП-11 составляет 1,2-1,32%.

При отжиге на поверхности покрытия образуется тонкая плёнка шлака, в которой представлены оксиды Y_2O_3 , Al_2O_3 и SiO_2 . Содержание кремния в окалине достигает 1,45%, иттрия 6%, и кислорода около 43,61%. Под плёнкой шлака в покрытии также сохраняются небольшое количество оксидов, а его фазовый состав представляет γ' - фаза на основе Ni_3Al и β – фаза на основе $NiAl$. Оксид кремния присутствует в форме β – крестобалита SiO_2 .

Микроструктура поперечного шлифа с покрытием ВСДП-11 после отжига приведена на рисунке 3.25а, а на рисунке 3.25б - участок химического анализа с поверхности покрытия.

Химический состав покрытия с поверхности и по микрошлифу приведен в таблицах 3.16, 3.17.

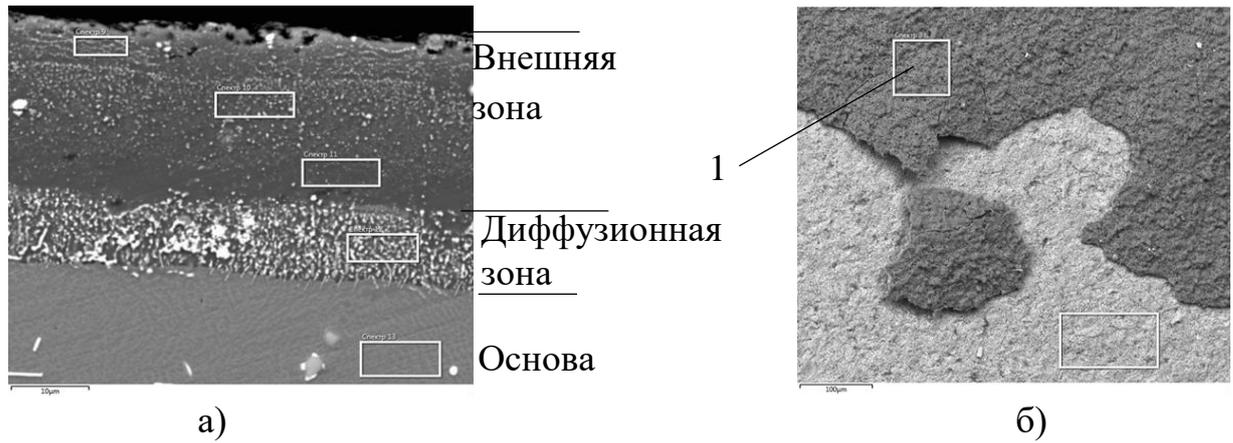


Рисунок 3.25 - Структура покрытия ВСДП-11 по толщине (а) и с поверхности (б) после отжига на лопатке из сплава ЖС6У

Таблица 3.16 - Распределение химических элементов по глубине покрытия ВСДП-11 и основы на лопатке из сплава ЖС6У после отжига

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.									
	Al	Si	Ti	Cr	Co	Ni	Y	Nb	Mo	W
Внешняя зона	20,49	0,86	1,25	4,83	7,64	57,67	-	-	0,79	6,47
Диффузионная зона	11,23	-	2,62	11,42	10,03	45,32	-	0,41	2,63	16,35
Основа	4,97	-	2,23	9,05	10,30	61,51	-	0,62	1,67	9,66

Таблица 3.17 - Химический состав поверхности покрытия ВСДП-11 на лопатке из сплава ЖС6У после отжига

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.										
	O*	Al	Si	Ti	Cr	Co	Ni	Y	Nb	Mo	W
1	43,61	41,81	1,45	-	-	0,68	6,45	6,00	-	-	-

*- в оксидной пленке

Типичная структура покрытия после отжига и струйно-абразивной обработки представлен на рисунке 3.26. Химический состав покрытия после отжига и струйно-абразивной обработки показан в таблицах 3.18 и 3.19.

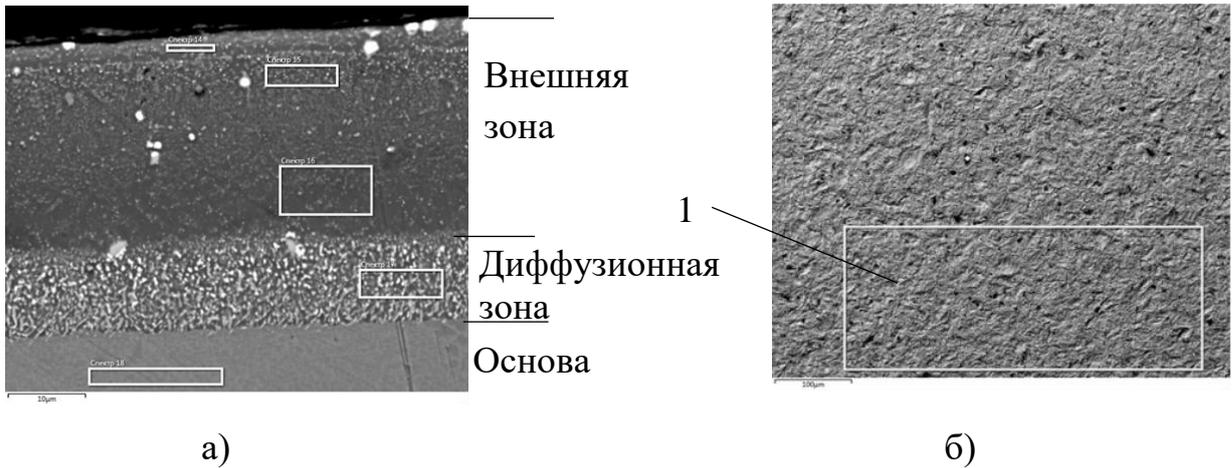


Рисунок 3.26 - Структура покрытия ВСДП-11 по толщине (а) и с поверхности (б) после отжига и струйно-абразивной обработки на лопатке из сплава ЖС6У

Таблица 3.18 - Распределение химических элементов по глубине покрытия ВСДП-11 и основы на лопатке из сплава ЖС6У после отжига и струйно-абразивной обработки

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.									
	Al	Si	Ti	Cr	Co	Ni	Y	Nb	Mo	W
Внешняя зона	26,44	1,5	1,40	6,5	7,33	49,83	-	-	1,00	6,00
Диффузионная зона	12,23	-	3,07	11,98	9,73	44,60	-	1,07	2,55	14,78
Основа	5,21	-	2,21	9,14	10,22	61,36	-	0,50	1,80	9,56

Таблица 3.19 - Химический состав поверхности покрытия ВСДП-11 на лопатке из сплава ЖС6У после отжига и струйно-абразивной обработки

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.									
	Al	Si	Ti	Cr	Co	Ni	Y	Nb	Mo	W
1	28,0	2,50	2,29	3,25	5,89	49,43	0,00	0,84	0,97	6,83

После струйно- абразивной обработки и обработки в ультразвуковой ванне с ацетоном поверхность лопатки очищается от шлака и в покрытии отсутствуют частицы оксидов, а также исчезают следы иттрия. Максимальное содержание алюминия 28% и кремния 2,5%.

Во внешней зоне покрытия обнаружены такие элементы как вольфрам, хром, титан, кобальт, молибден и ниобий. Они находятся в пределах растворимости в β -

фазе на основе NiAl и γ' - фазе на основе Ni₃Al. При этом, кремний, в основном, содержится в γ' -фазе на основе Ni₃Al (таблица 3.19). Толщина покрытия изменяется так: после напыления не превышает (17...20) мкм, после отжига - (41...45) мкм и после удаления слоя шлака - (38...43) мкм.

3.2.2 Исследование изменений состава и структуры поверхностного слоя лопаток турбин при нанесении покрытия СДП-2 (Ni-Cr-Al-Y)

Внешний вид лопаток из сплава ЖС6У после нанесения конденсата покрытия СДП-2 имеет светло - матовый цвет. Покрытие плотно прилегает к поверхности, однородное и без сколов (рисунок 3.27а).

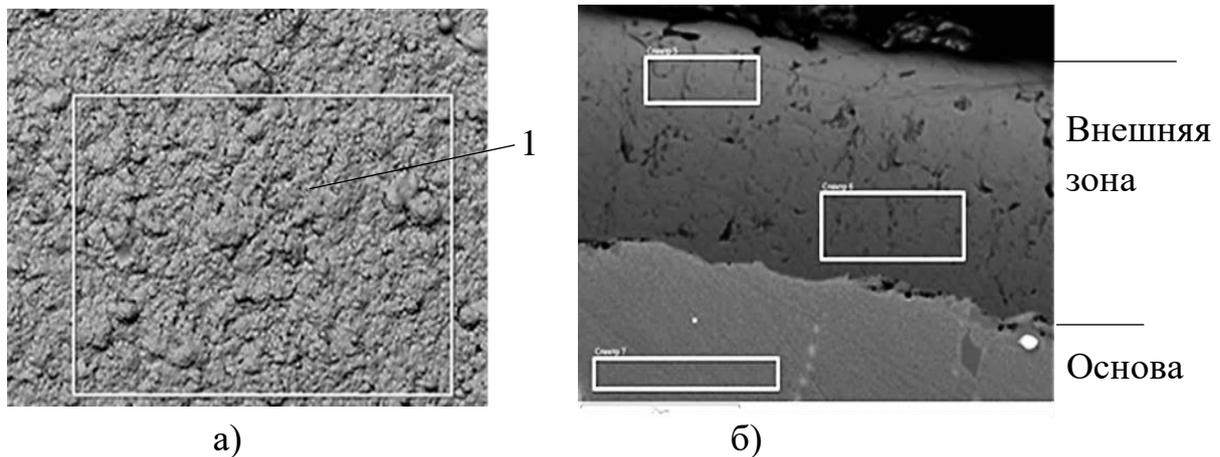


Рисунок 3.27 - Структура покрытия СДП-2 с поверхности (а) и по толщине (б) на лопатке из сплава ЖС6У после его нанесения

При проведении металлографических исследований установлено, что толщина покрытия колеблется от 32 до 35 мкм (рисунок 3.27б). После напыления в поверхностном слое покрытия образуются γ' - фаза на основе Ni₃Al и α - фаза на основе (Cr). Химический состав покрытия с поверхности и по глубине приведен в таблицах 3.20, 3.21.

Таблица 3.20 - Химический состав поверхности покрытия СДП-2 после его нанесения на лопатку из сплава ЖС6У

Участок анализа	Содержание элементов, % мас.					
	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Y
1	10,85	-	23,24	-	65,69	0,22

Таблица 3.21 - Распределение химических элементов по глубине покрытия СДП-2 после его нанесения на лопатку из сплава ЖС6У

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.								
	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Y	Nb	Mo	W
Внешняя зона	11,50	-	22,64	-	65,53	0,34	-	-	-
Основа	5,49	2,33	8,40	10,24	61,46	-	0,52	1,53	10,03

Среднее содержание иттрия до отжига на поверхности покрытия составляет 0,22%, в то время, как по сечению до 0,34%.

После отжига наблюдается изменение фазового состава поверхности – она представлена γ' - фазой на основе Ni_3Al . Толщина покрытия немного увеличилась до 35 – 40 мкм. В поверхностном слое покрытия содержится: Cr 22,3%; Al 16,85%; и Y 0,2%. Из основы в покрытие диффундирует незначительное количество титана и кобальта.

После отжига иттрий в покрытии практически отсутствует, его можно встретить лишь в виде редких включений металлического соединения с никелем, сохранившемся при введении лигатуры (рисунок 3.28). Химический состав с поверхности и по глубине покрытия после напыления и отжига приведены в таблицах 3.22 и 3.23.

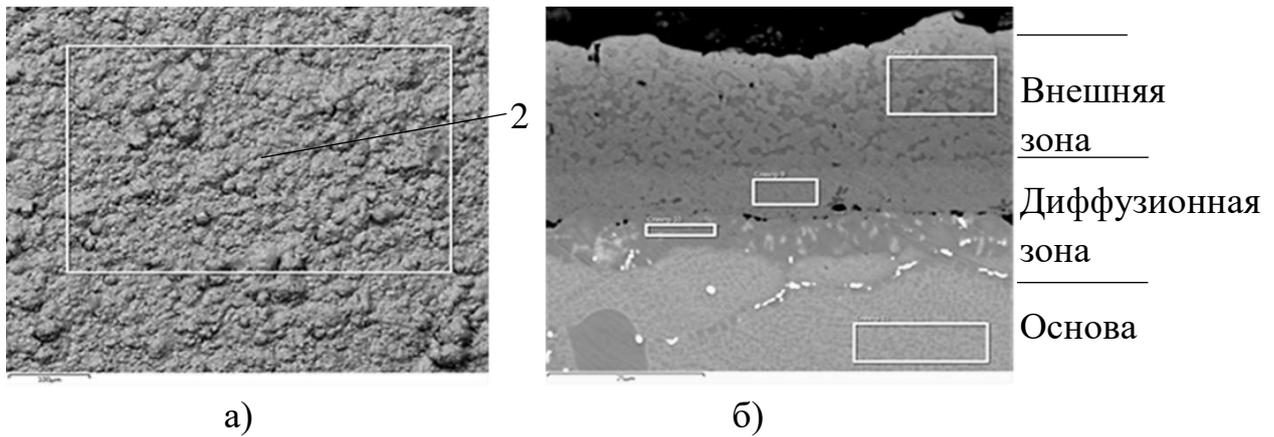


Рисунок 3.28 - Структура покрытия СДП-2 с поверхности (а) по толщине (б) после отжига на лопатке из сплава ЖС6У

Таблица 3.22 – Содержание элементов на поверхности покрытия СДП-2 на лопатке из сплава ЖС6У после отжига

Участок анализа	Содержание элементов, % мас.						
	O*	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Y
2	20,89	16,85	0,09	22,3	1,14	38,53	0,20

*- в оксидной пленке

Таблица 3.23 - Распределение элементов по глубине покрытия СДП-2 на лопатке из сплава ЖС6У после отжига

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.								
	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Y	Nb	Mo	W
Внешняя зона	13,16	-	22,19	1,79	62,85	-	-	-	-
Диффузионная зона	9,74	1,39	12,78	1,79	68,73	-	0,47	0,48	4,62
Основа	6,02	2,40	8,94	10,14	60,81	-	0,62	1,89	9,18

После отчистки поверхности от шлака в покрытии содержится: хром 22,3%; алюминий 12,9%; иттрий 0,0%; кобальт 1,49%; никель 63,2%. Толщина покрытия составляет 32 - 35 мкм.

Внешний вид поверхности и микроструктура покрытия после САО приведены на рисунке 3.29.

Химический анализ с поверхности покрытия и по микрошлифу после САО приведены в таблицах 3.24, 3.25.

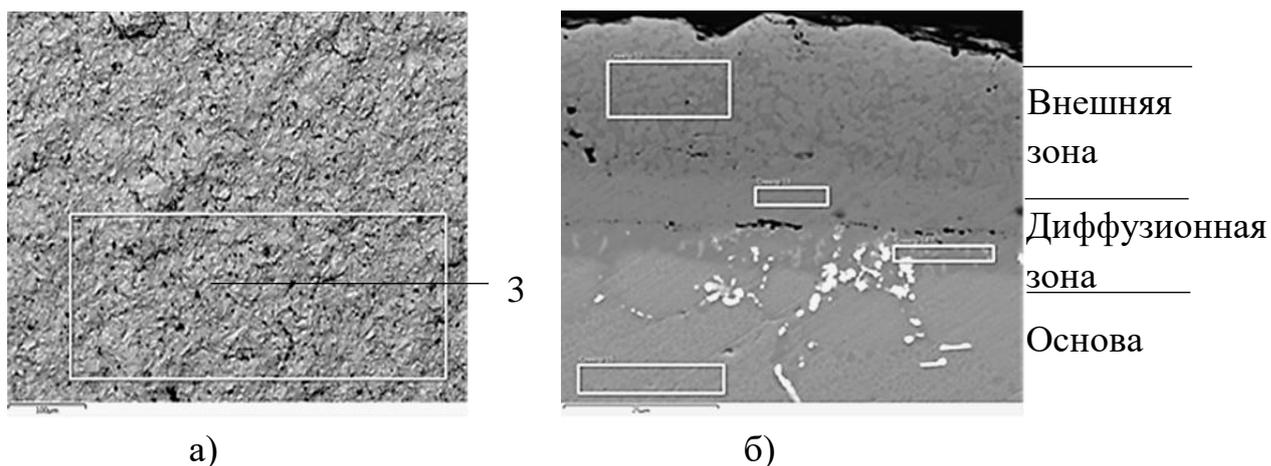


Рисунок 3.29 - Структура покрытия СДП-2 с поверхности (а) и по толщине (б) после отжига и струйно-абразивной обработки на лопатке из сплава ЖС6У

Таблица 3.24 - Содержание элементов на поверхности покрытия СДП-2 на лопатке из сплава ЖС6У после отжига и струйно-абразивной обработки

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.				
	Al	Ti	Cr	Co	Ni
3	13,85	0,20	21,75	1,47	62,73

Таблица 3.25 - Распределение элементов по глубине покрытия СДП-2 на лопатке из сплава ЖС6У после отжига и струйно-абразивной обработки

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.								
	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Y	Nb	Mo	W
Внешняя зона	12,97	-	22,34	1,49	63,20	-	-	-	-
Диффузионная зона	8,53	1,20	15,49	2,19	65,49	-	0,40	0,70	6,00
Основа	5,88	2,33	8,79	10,12	61,01	-	0,61	1,68	9,58

Эффективность микролегирования сплавов и покрытий иттрием проявляется только в случаях, когда иттрий находится в твёрдом растворе, тогда этот элемент, обладая высокой активностью к кислороду, улучшает защитные свойства оксидной плёнки, повышая её адгезию к металлу [1, 29, 39, 41, 49]. В жаропрочных сплавах и в сплавах, применяемых для покрытий, иттрий прежде всего является рафинирующей добавкой, которая распределяясь около границ зёрен, на поверхностях раздела фаз, очищает границы зёрен от серы, кислорода и других

примесей, изменяя морфологию и распределение неметаллических включений [56, 60, 65, 77, 80]. Однако при напылении в вакууме с давлением в камере (0,02-0,14)Па парциального давления кислорода оказывается достаточно, чтобы практически весь иттрий перевести в оксид Y_2O_3 и вывести его в шлак при отжиге.

Мы полагаем, что иттрий соединяясь с кислородом, содержащемся в порах конденсационного покрытия, при отжиге образует нестехиометрический оксид YO , который на поверхности покрытия вступает в реакцию с кислородом и образует стехиометрический оксид Y_2O_3 : $Y + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow YO$; $2YO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow Y_2O_3$.

Таким образом, роль иттрия сводится, прежде всего к раскислению покрытия.

3.2.3 Исследование жаростойкости покрытий ВСДП-11 (Al-Si-Y) и СДП-2 (Ni-Cr-Al-Y)

Испытание на жаростойкость проводили в лабораторной печи СНОЛ путём изотермического окисления на воздухе при температуре 1050 °С в течение 500 часов с периодической оценкой состояния покрытий через 100, 250, 350 и 500 часов по внешнему виду, химическому составу, изменению толщины, структуры, а также фазового состава оксидных плёнок.

Исследования проводили на лопатках из сплава ЖС6У после нанесения покрытия ВСДП-11 и СДП-2, отжига и струйно-абразивной обработки.

На рисунке 3.30 приведена микроструктура покрытий ВСДП-11 и СДП-2 на лопатках из сплава ЖС6У перед испытаниями на жаростойкость.

На начальной стадии испытаний на поверхности обоих покрытий формируется оксидная плёнка, состоящая из оксида Al_2O_3 , которая защищает их от окисления. Вплоть до 100 часов не наблюдается заметного изменения состояния покрытий.

Участки химического анализа на покрытиях после 100 часов испытания приведены на рисунке 3.31 и в таблицах 3.26, 3.27.

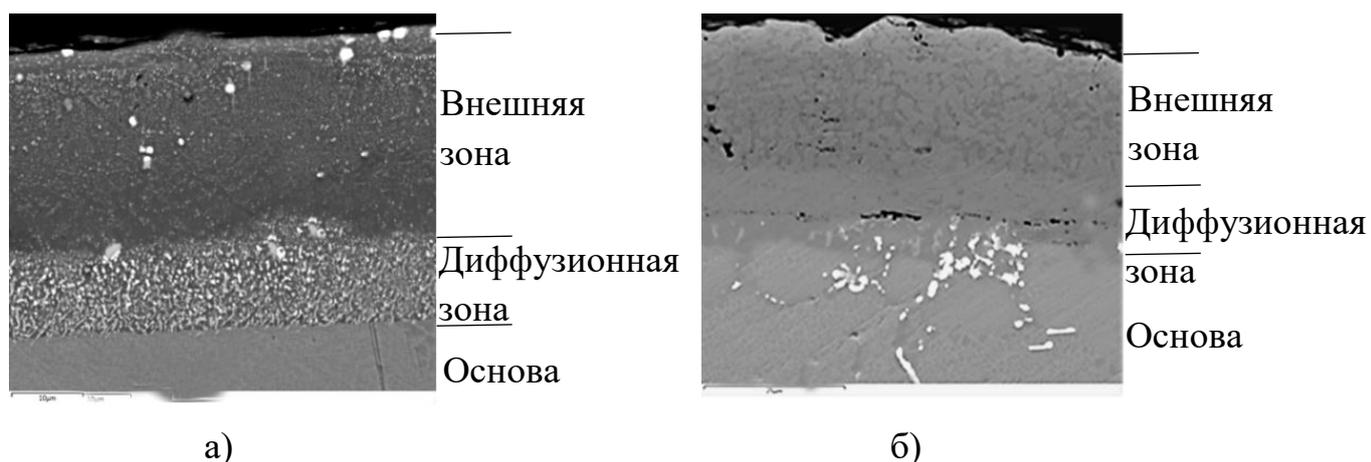


Рисунок 3.30 - Структура покрытий на лопатках из сплава ЖС6У в исходном состоянии: а) ВСДП-11; б) СДП-2



Рисунок 3.31 - Структура покрытий ВСДП-11(а) и СДП-2 (б) после 100 часов испытаний при температуре 1050 °С

Таблица 3.26 - Химический состав покрытия ВСДП-11 на сплаве ЖС6У после 100 часов испытаний при температуре 1050 °С

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.								
	Al	Si	Ti	Cr	Co	Ni	Nb	Mo	W
Внешняя зона	16,97	0,30	1,92	6,00	8,70	59,91	0,35	0,71	5,14
Диффузионная зона	13,25	0,15	2,02	7,76	8,41	52,31	1,20	2,18	12,72
Основа	6,93	-	2,91	9,39	10,22	56,79	1,07	1,65	11,05

Таблица 3.27 – Химический состав покрытия СДП-2 на сплаве ЖС6У после 100 часов испытаний при температуре 1050 °С

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.							
	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Nb	Mo	W
Внешняя зона	10,0	1,01	16,00	5,70	62,3	0,42	0,88	3,69
Диффузионная зона	7,12	1,55	19,36	3,70	59,39	0,50	1,21	7,19
Основа	5,65	2,28	10,19	9,6	59,77	1,17	2,04	9,3

После 250 часов выдержки на покрытии СДП-2 (Ni-Cr-Al-Y) зафиксировано частичное вспучивание и отслоение оксидной пленки, а после 350 часов площадь сколовшейся окалины заметно увеличилась [39]. После 500 часов окисления на поверхности покрытия СДП-2 наблюдаются оксиды серо-зеленого цвета, характерного для оксидов Cr_2O_3 , NiO и шпинелей $NiCr_2O_4$ и $NiAl_2O_4$.

Поверхность лопаток с покрытием ВСДП-11 (Al-Si-Y) на протяжении всего испытания не претерпела существенного нарушения сплошности.

Внешний вид лопаток из сплава ЖС6У с покрытиями ВСДП-11 и СДП-2 после испытания на жаростойкость при температуре 1050 °С приведен на рисунке 3.32.

А				
Б				
τ,ч	100	250	350	500

Рисунок 3.32 - Внешний вид образцов из сплава ЖС6У с покрытиями ВСДП-11 (А) и СДП-2 (Б) после испытания на жаростойкость при температуре 1050 °С [73]

Металлографическое исследование показало, что оба покрытия после 100 часов испытаний однородные, плотно прилегают к основному материалу. Толщина покрытия ВСДП-11 от 48 до 53 мкм, покрытия СДП-2 – от 27 до 60 мкм (Рисунок 3.33).

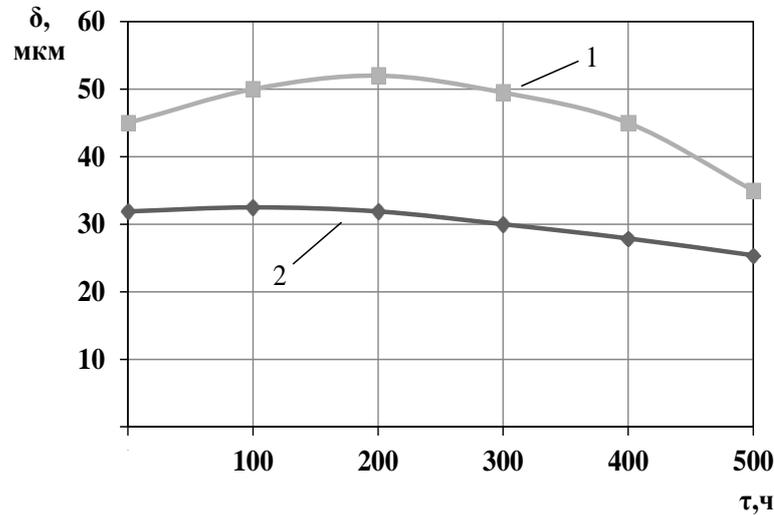


Рисунок 3.33 - Кинетика изменения толщины покрытий ВСДП-11 (1) и СДП-2 (2) на сплаве ЖС6У во время изотермического окисления на воздухе при температуре 1050 °С [73]

На поверхности внешней зоны покрытия СДП-2 обнаружены единичные дефекты в виде разгара глубиной до 15 мкм (рисунок 3.34).

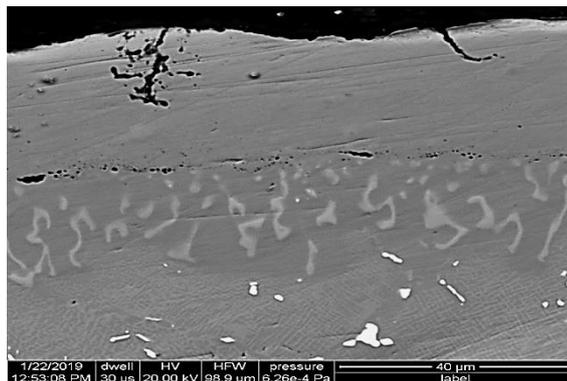


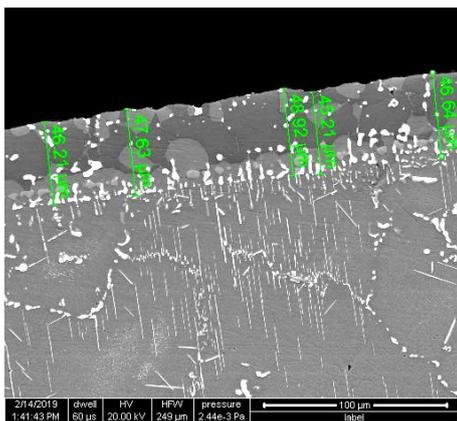
Рисунок 3.34 - Структура покрытия СДП - 2 на лопатке из сплава ЖС6У после 100 часов испытания при температуре 1050 °С

С увеличением времени выдержки при испытаниях на жаростойкость на поверхности покрытий существенно возрастает доля оксидов NiO и Cr₂O₃, образуются шпинели Ni(Al,Cr)₂O₄ (таблица 3.28).

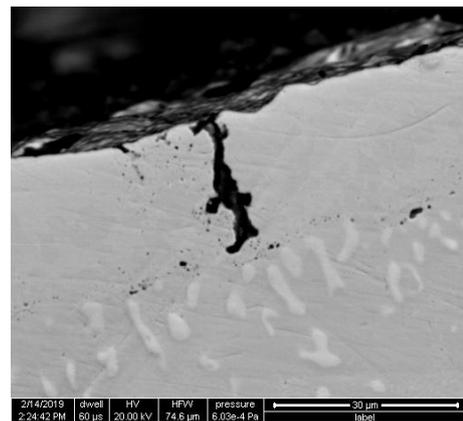
Таблица 3.28 - Изменение фазового состава оксидной плёнки при окислении лопаток из сплава ЖС6У с покрытиями СДП-2 и ВСДП-11.

Покрытие	Время, τ, ч	Состав оксидной плёнки
СДП-2	100	Al ₂ O ₃
ВСДП-11		Al ₂ O ₃ , β - кристобалит SiO ₂
СДП-2	250	NiO, Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , Ni(Al,Cr) ₂ O ₄
ВСДП-11		Al ₂ O ₃ , β - кристобалит SiO ₂
СДП-2	500	NiO, Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , Ni(Al,Cr) ₂ O ₄
ВСДП-11		Al ₂ O ₃

После выдержки в течение 500 часов во внешней зоне покрытия СДП-2 появляются глубокие питтинги, проникающие на глубину до 30 мкм, а внешняя зона покрытия ВСДП-11 остается без видимых повреждений (рисунок 3.35).



а)



б)

Рисунок 3.35 - Структура покрытий ВСДП-11 (а) и СДП-2 (б) после 500 часов испытаний при температуре 1050 °С [73]

Увеличение времени выдержки при испытаниях на жаростойкость оказывает существенное влияние на изменение химического состава покрытия. Так после 100

часов окисления содержание кремния в покрытии ВСДП-11 (Al – Si – Y) снижается с 1,6% до 0,3%, а после 500 часов до (0,18...0,21)% (рисунок 3.36). Содержание алюминия и хрома в покрытии после испытания в течение 500 часов составляет, соответственно, (14...16)% и (5...5,5)% (рисунок 3.37 и рисунок 3.38). На поверхности сохраняется тонкая оксидная плёнка Al_2O_3 , которая обеспечивает высокие защитные свойства. По мере окисления структура покрытия сохраняется двухфазной $\gamma'+\beta$. При этом количество β – фазы на основе NiAl уменьшается, а γ' -фазы на основе Ni_3Al – увеличивается.

В то же время в покрытии СДП-2 (Ni – Cr – Al – Y) содержание хрома за первые 100 часов окисления резко снижается от (22,5...23)% до (14...16)%, а содержание алюминия падает с 14% до 7% после 350 часов окисления, что приводит к существенному снижению защитных свойств покрытия.

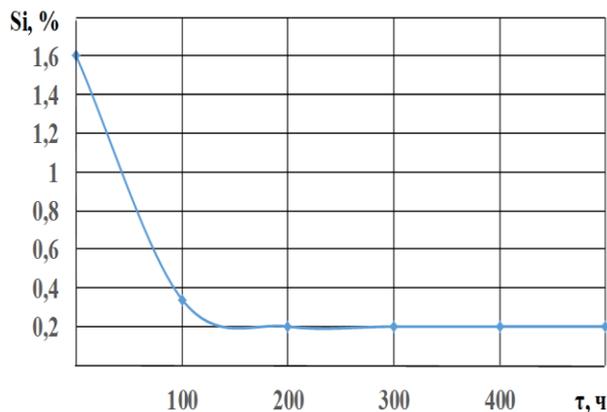


Рисунок 3.36 - Кинетика изменения содержания кремния в покрытии ВСДП-11 на сплаве ЖС6У при температуре 1050 °С [73]

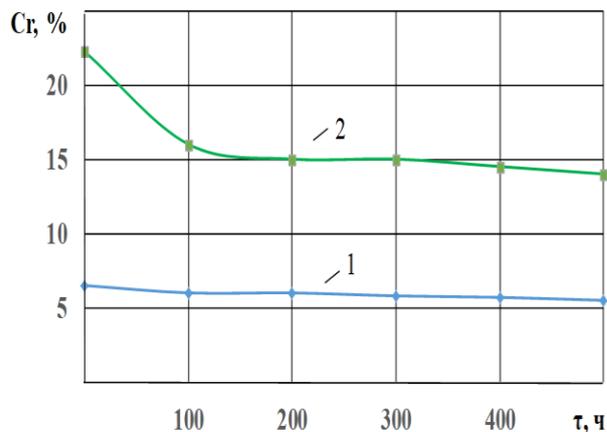


Рисунок 3.37 - Кинетика изменения содержания хрома в покрытиях ВСДП-11 (1) и СДП-2 (2) на сплаве ЖС6У при температуре 1050 °С [73]

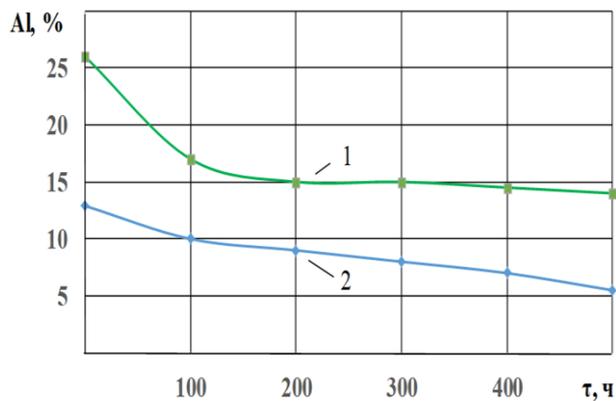


Рисунок 3.38 - Кинетика изменения содержания алюминия в покрытиях ВСДП-11 (1) и СДП-2 (2) на сплаве ЖС6У при изотермическом окислении на воздухе при температуре 1050 °C [73]

Установлено, что при испытании на жаростойкость иттрий практически отсутствует в покрытиях ВСДП-11 и СДП-2 и не принимает непосредственного участия в окислительных процессах покрытий на лопатках газовой турбины.

3.3 Разработка способа создания барьерных фаз в жаростойких покрытиях на лопатках газовых турбин из жаропрочных никелевых сплавов

Одним из недостатков алюминидных покрытий является недостаточная пластичность. Появление трещины в покрытиях заметно снижает характеристики долговечности лопаток турбины.

Существенную роль в торможении трещин, возникающие в покрытиях, могут выполнять карбиды. Кроме того, для безуглеродистых сплавов барьерный слой из карбидов легирующих элементов может замедлить диффузию алюминия из покрытия в сплавы, которая сопровождается образованием массивной γ' – фазы на основе Ni_3Al и формированием ТПУ-фаз под диффузионной зоной и «рениевый» эффект.

В связи с этим появилась необходимость разработки способа цементации деталей в газовой углеродосодержащей среде.

Для исследования использовали образцы из сплавов ЖС6У, ЖС32 и безуглеродистые сплавы ВЖМ-5 и ВЖМ-4.

Цементацию образцов из безуглеродистых сплавов ВЖМ-5 и ВЖМ-4 проводили при температуре 1050 °С в течение 6 часов с импульсным напуском газовой смеси ацетилена и водорода на установке для вакуумной цементации IPSEN INTERNATIONAL GMBH D-47533 KLEVE (рисунок 3.39).

Микроструктура поверхностного слоя сплавов после цементации представлена на рисунке 3.40.



Рисунок 3.39 - Установка для вакуумной цементации

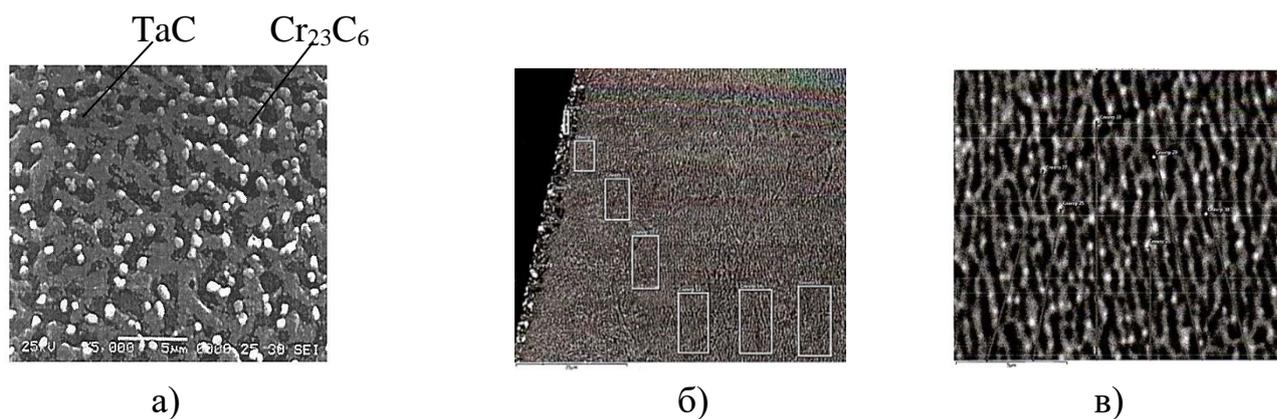


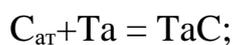
Рисунок 3.40 - Структура покрытия на образцах из безуглеродистых сплавов ВЖМ-5 на глубине 30 мкм (а) и ВЖМ-4 на глубине 60 мкм (б) и 90 мкм (в) после вакуумной цементации [8]

Карбиды, сформированные при цементации, предназначены для торможения диффузии алюминия из покрытий в безуглеродистые сплавы при высоких температурах. В состав карбидов входят соединения тантала, вольфрама и хрома с углеродом.

Карбиды имеют преимущественно сфероидальную форму и располагаются на глубине до 60-100 мкм. При этом наиболее высокое содержание карбидов сосредоточено на глубине до 10 мкм.

При формировании покрытия барьерный слой образовывался как на внешней, так и на внутренней поверхности охлаждаемых лопаток турбины.

Механизм цементации:



После цементации проводилось порошковое хромоалитирование в вакууме. Толщина хромоалитированного покрытия составляла 55 мкм.

На рисунке 3.41 показано покрытие после цементации и хромоалитирования.

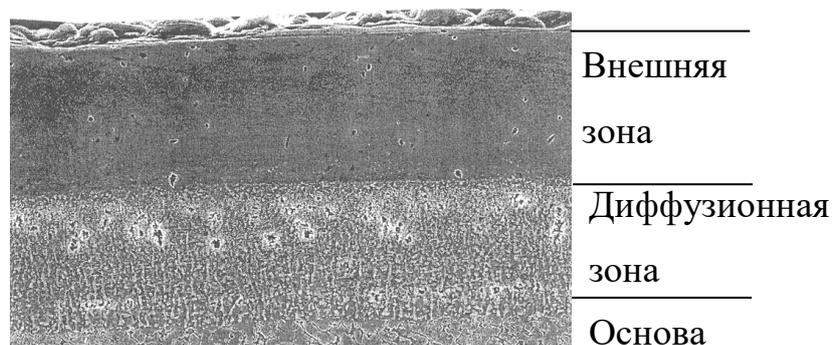


Рисунок 3.41 - Структура покрытия на образце из сплава ВЖМ-5 после вакуумной цементации при 1050 °С и порошкового хромоалитирования

При хромоалитировании в диффузионной зоне образуются карбиды типа TaC , $Cr_{23}C_6$, которые обладают достаточной жаростойкостью, прочностью и пластичностью [6].

Проведенные ранее испытания на жаростойкость в лабораторной печи при температуре 1050 °С в течение 400 часов на безуглеродистых никелевых жаропрочных сплавах ВЖМ-4 и ВЖМ-5 с порошковым хромоалитированным покрытием показали, что наблюдается интенсивное снижение содержания алюминия в покрытии из-за его диффузии в основу. Это приводит к снижению жаростойких свойств и образованию вторичной реакционной зоны (ВРЗ) на границе раздела покрытие-основа. Диффузия алюминия из покрытия в подложку, а также наличие рения в составе сплавов являются причинами образования топологически плотно упакованной μ -фазы во вторичной реакционной зоне под покрытием.

После вакуумной цементации на образцы из сплавов ВЖМ-4 и ВЖМ-5 наносили хромоалитированное покрытие порошковым методом. Экспериментально подтверждено, что после 400 часов окисления на воздухе на образцах с вакуумной цементацией барьерный слой из карбидов TaC и $Cr_{23}C_6$ тормозит формирование под покрытием вторичной реакционной зоны, что продлевает срок службы деталей.

На жаропрочных никелевых сплавах типа ЖС (ЖС6У, ЖС32), содержащих 0,14-0,16% углерода барьерный слой из карбидов легирующих элементов был

сформирован в процессе высокотемпературного порошкового хромоалитирования. Для оценки эффективности торможения трещин барьерным слоем были проведены испытания на термоусталость. Покрытие наносили на цилиндрические трубчатые образцы длиной 113 мм, диаметром 20 мм, с толщиной стенки 4 мм. В ходе испытания установлено, что трещины в покрытиях зарождаются на поверхности внешней зоны и распространяются вглубь в направлении, перпендикулярном плоскости образца. Наличие барьерного слоя тормозит распространение трещин и продлевает срок службы покрытия. Выявлено, что для дальнейшего распространения трещины через барьер толщиной 8-10 мкм необходимо увеличение деформации на 0,37-0,42%, а при повышении толщины барьера до 18 мкм потребная степень деформации возрастает до 1,2% [44].

Однако с ростом толщины в покрытии увеличивается концентрация напряжений у ее вершины и снижается относительная деформация начала его разрушения, поэтому дальнейшее увеличение толщины барьера становится неэффективным (рисунок 3.42).

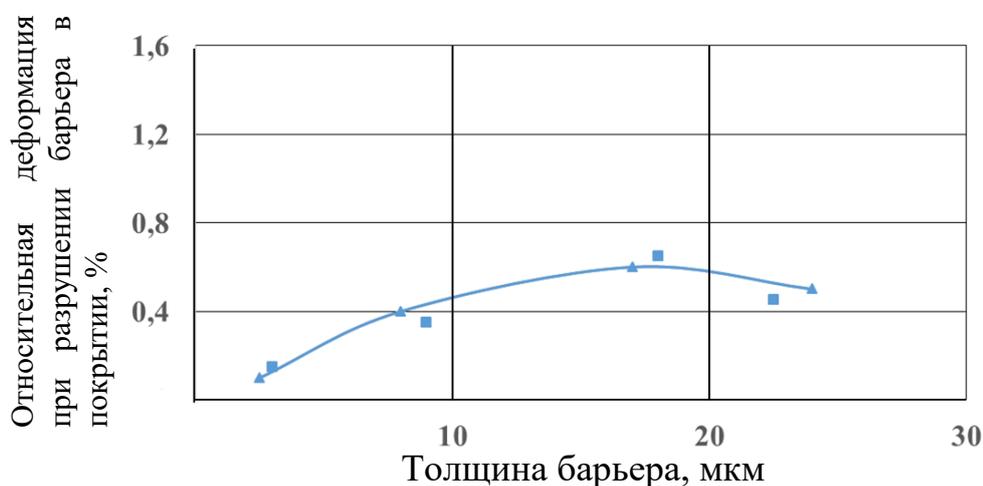


Рисунок 3.42 - Изменение относительной деформации начала разрушения барьера в покрытиях на сплаве ЖС32 [8]

Установлено, что увеличение толщины барьерного слоя свыше 20 мкм ведет к изменению структуры внешней зоны покрытия, формированию β - фазы на основе NiAl с высоким содержанием алюминия и снижению его сопротивления

растрескиванию при изгибе. Поэтому толщина барьерного слоя порядка 8-10 мкм может быть вполне достаточной (рисунок 3.43).

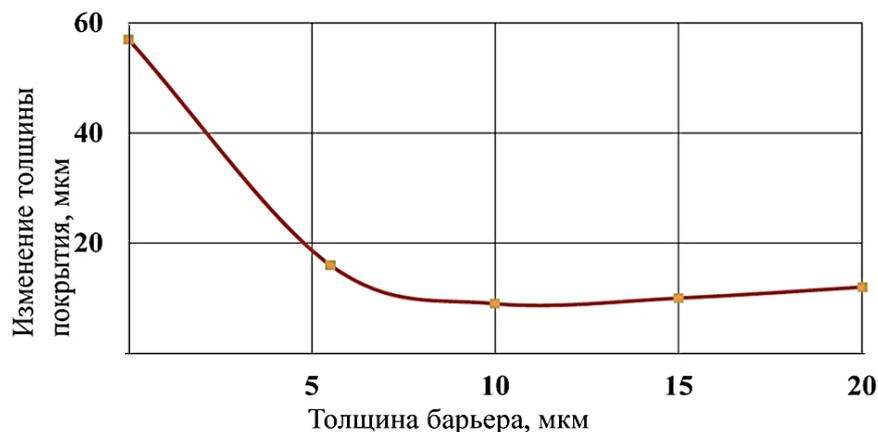


Рисунок 3.43 - Изменения толщины хромоалитированного покрытия при изотермическом окислении на воздухе при температуре 1050 °С за 500 часов от толщины барьерного покрытия на образце из сплава ЖС32 [8]

При испытании на термоусталость в газовом потоке трещины в покрытии не образовывались при увеличении числа циклов свыше 400. Это показало высокую эффективность покрытий с барьерным слоем, состоящим из частиц карбидов Cr_{23}C_6 .

В процессе работы двигателей установлено, что такие барьеры в покрытиях частично растворяются, покрытия окисляются и разрушаются, однако сохраняющаяся сетка карбидов на основе Cr_{23}C_6 может служить достаточно эффективным препятствием распространению трещин в покрытии и, тем самым, способствовать существующему увеличению долговечности защищаемых деталей [39].

При термоусталостных испытаниях термические напряжения вызывают зарождение мелких трещин у включений карбидов типа MeC , Me_6C содержащихся в диффузионной зоне.

Величина напряжений, возникающих при охлаждении вокруг включения и в нем самом, вызванная различием температурных коэффициентов линейного расширения, может достигать 600 МПа. Термические напряжения во включениях, содержащихся в β - фазе, были рассчитаны по уравнению:

$$\sigma_{\text{вкл.}} = - (E_{\text{вкл.}} \cdot (\alpha_{\text{матр.}} - \alpha_{\text{вкл.}}) \cdot \Delta T) / (1 - 2\mu).$$

За напряженное принято состояние системы при температуре 1050 °С, значение коэффициента Пуассона (μ) принято равным 0,3. $E_{\text{вкл.}}$ – модуль упругости включений. ΔT – перепад температур при термоциклировании. Значение $\alpha_{\text{матр.}}$ для β – фазы принято равным $8,5 \times 10^{-6}$, что соответствует температуре 400 °С. Значения $\alpha_{\text{вкл.}}$ для включений взяты из таблицы 3.29.

Релаксация напряжений в цикле оценивалась по уравнению:

$$\sigma/\sigma_0 = \exp(-kt^d),$$

где:

σ - текущее значение напряжения в цикле;

σ_0 - исходная величина напряжения;

t - время;

k и d - коэффициенты

Таблица 3.29 - Термические напряжения во включениях содержащихся в β -фазе ($Al_{\text{макс.}} = 31,5\%$) [8]

Компонент	$E_{\text{вкл.}}$, МПа	$\alpha_{\text{вкл.}} \times 10^{-6}$, град. ⁻¹	$\sigma_{\text{вкл.}}$, МПа	
			$T_{\text{макс.}} =$ 1050 °С	$T_{\text{макс.}} = T_{\text{хр.}} =$ 850 °С
α -Al ₂ O ₃	500000	8,0	- 407	- 281
Cr ₂₃ C ₆	400000	10,1	+ 1040	+ 722
TiC	460000	7,95	- 412	- 265
Cr	240000	6,25	- 875	- 608
TiN	256000	8,61	+ 46	+ 31,7
γ' -Ni ₃ Al	186000	11,5	+ 906	+ 603
W ₂ C	430000	5,6	- 2020	- 1410
WC	700000	5,2	- 3750	- 2600
TaC	450000	7,09	- 1030	- 716

Значения k и d были взяты соответственно равными 0,9 и 0,3 для $T_{\text{макс.}} = 1050$ °С. Напряжения, наведенные в β -фазе покрытия при снижении температуры до 850 °С, составляют 41,66 МПа. В принятом цикле релаксация наведенных напряжений при 850 °С не превышает 20,24 МПа. При дальнейшем снижении температуры, ввиду хрупкости покрытия, можно полагать, что релаксация отсутствует.

Большинство включений в покрытиях на основе β -фазы при охлаждении находятся в сжатом состоянии, в то время как включения на основе Cr_{23}C_6 , γ' - фазы, Cr, TiN находятся в состоянии растяжения.

В алюминидных покрытиях на никелевых сплавах с уменьшением концентрации алюминия до 20% снижается уровень термических напряжений, вызванных различием температурных коэффициентов линейного расширения.

Таким образом, цементация безуглеродистых сплавов ВЖМ-4 и ВЖМ-5 с целью создания карбидных барьеров, тормозящих диффузионные процессы, а также процессы роста микротрещин, способствует повышению долговечности лопаток турбин двигателей ГТД и увеличению их надёжности.

Экспериментально подтверждено отсутствие вторичной реакционной зоны под порошковым хромоалитированным покрытием на сплавах ВЖМ-4 и ВЖМ-5 после окисления на воздухе при температуре 1050 °С в течение 400 часов.

3.4 Исследование жаростойкости жаропрочных титановых сплавов с многокомпонентным покрытием АЖ-8 (Ni-Cr-Al-Ta-W-Hf-Si-Y)

В конструкции лопаток турбин ГТД широкое применение нашли жаропрочные никелевые сплавы. Основным достоинством сплавов на основе никеля является высокая жаропрочность. Однако помимо высокой стоимости, эти сплавы отличаются высокой плотностью, что ухудшает массовые характеристики ГТД. Весьма актуальной стала проблема замены на последних ступенях турбины никелевых сплавов на более лёгкие интерметаллидные сплавы на основе титана.

Применение титановых сплавов в конструкции современных ГТД позволяет почти в 2 раза снизить массу лопаток. Однако для обеспечения надежной работы титановых сплавов при температурах 650 - 700°C и выше необходимы защитные покрытия.

При чем покрытие не только должно обладать высокой сопротивляемостью окислению кислородом газовой среды, но и тормозить диффузию и образование оксидов титана на поверхности покрытия, которые не обладают достаточными защитными свойствами.

Для исследования использовались образцы из титановых сплавов ВИТ1, ВТ-41 и опытный сплав. Образцы очищали струйно-абразивной обработкой с последующей промывкой в ультразвуковой ванне.

Покрытие наносилось вакуумно-плазменным методом. В качестве покрытия использовали сплав АЖ-8 на никелевой основе системы Ni-Cr-Al-Ta-W-Hf-Si-Y. На рисунке 3.44 показаны образцы, подготовленные к напылению покрытия, на специальной оснастке.

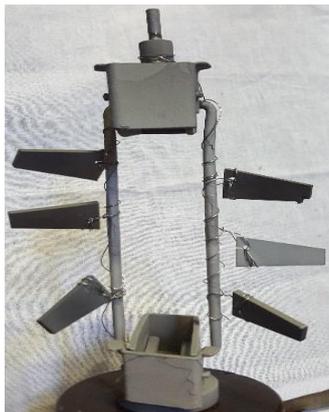


Рисунок 3.44 - Титановые образцы для напыления покрытия системы Ni-Cr-Al-Ta-W-Hf-Si-Y (АЖ-8)

После напыления покрытия образцы отжигали в вакуумной печи при температуре 700 °С в течение 2 часов и остаточном давлении в камере порядка 1,5 Па. В таблице 3.30 показан внешний вид образцов после всех видов обработки.

Таблица 3.30 - Общий вид и характеристики образцов

Внешний вид	Характеристика
	Исходная поверхность после вырезки на электроэрозионном станке
	Поверхность после обдужки электрокорундом
	Поверхность после нанесения покрытия системы Ni-Cr-Al-Ta-W-Hf-Si-Y (АЖ-8) и отжига

На рисунках 3.45 и 3.46 показаны структуры сплавов после нанесения покрытия и отжига. Химический состав покрытий на разных титановых сплавах представлен в таблицах 3.31 – 3.33.

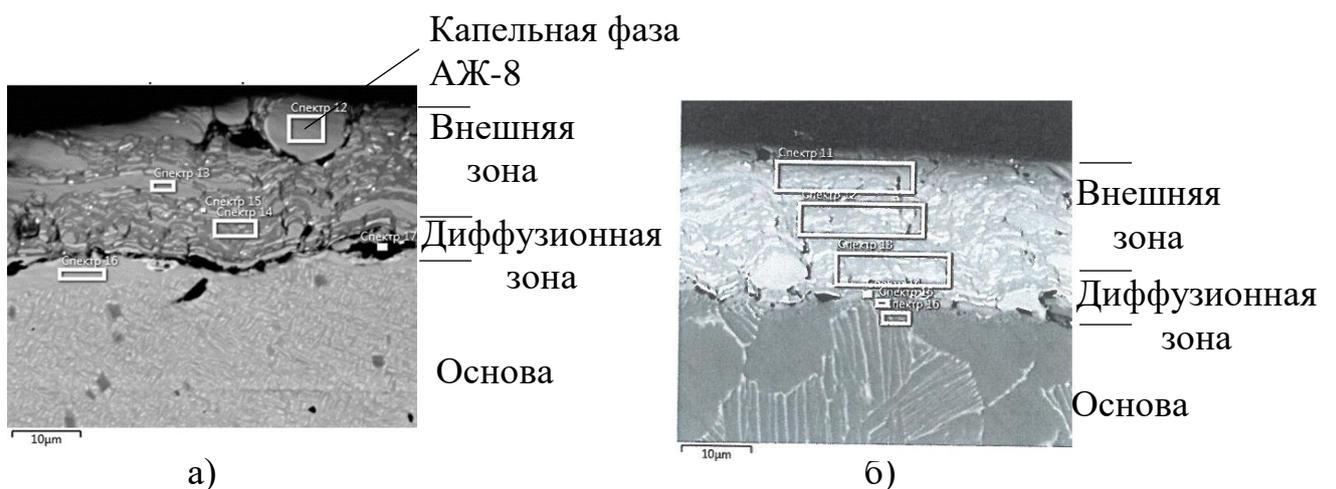


Рисунок 3.45 - Структура образцов из титановых сплавов ВИТ1 (а), ВТ-41 (б) после напыления покрытия АЖ-8 и отжига

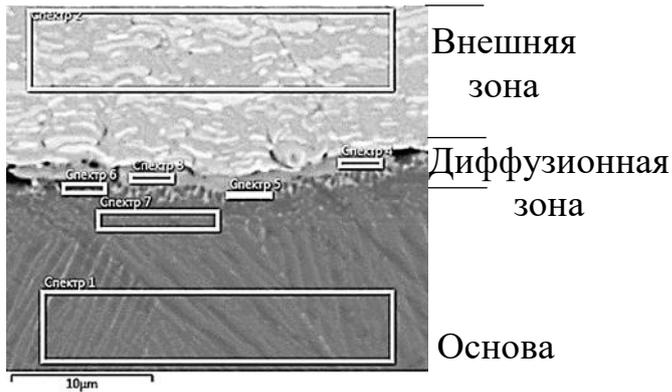


Рисунок 3.46 - Структура образца из опытного титанового сплава после нанесения покрытия АЖ-8 и отжига

Таблица 3.31 - Химический состав покрытия АЖ-8 после отжига на образце из титанового сплава ВИТ1

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.									
	Al	Ti	Cr	Ni	Zr	Nb	Hf	Ta	W	Mo
Внешняя зона	8,73	-	15,42	67,92	-	-	1,32	2,57	4,04	-
Диффузионная зона	5,79	26,40	8,70	39,7	1,13	14,01	0,57	1,50	2,10	0,10
Основа	10,7	46,51	-	-	2,01	38,7	-	1,10	0,60	0,38

Таблица 3.32 - Химический состав покрытия АЖ-8 после отжига на образце из титанового сплава ВТ-41

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.										
	Al	Ti	Cr	Ni	Zr	Nb	Mo	Sn	Hf	Ta	W
Внешняя зона	9,01	-	17,00	65,26	-	-	-	-	1,79	2,90	4,04
Диффузионная зона	5,83	44,2	8,30	33,74	1,53	0,68	0,57	1,50	-	1,26	2,39
Основа	6,20	84,01	-	-	2,83	0,94	1,50	3,98	-	-	0,54

Таблица 3.33 - Химический состав покрытия АЖ-8 после отжига на образце из опытного титанового сплава

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.									
	Al	Ti	V	Cr	Ni	Zr	Mo	Hf	Ta	W
Внешняя зона	8,86	-	-	16,0	68,10	-	-	1,39	1,94	3,71
Диффузионная зона	6,12	53,10	1,21	8,0	28,16	1,61	1,80	-	-	-
Основа	5,92	88,50	1,61	-	-	1,96	2,01	-	-	-

После напыления и отжига толщина покрытия АЖ-8 на всех трех сплавах составляла в среднем 20-30 мкм. Структура покрытия на сплавах слоистая, с чётко выраженной внешней зоной, состоящей из γ - твёрдого раствора на никелевой основе и частиц γ' - фазы на основе Ni_3Al , в которых растворены легирующие элементы покрытия вольфрам, тантал, хром, гафний. В диффузионную зону диффундируют атомы никеля и титана.

При этом во внешней зоне покрытия на сплаве ВИТ1 наблюдаются отдельные частицы капельной фазы АЖ-8, образовавшиеся при напылении, а глубина диффузионной зоны достигает 5 мкм. На образце из опытного сплава плотный слой покрытия, но между покрытием и основным материалом имеется прерывистая диффузионная зона глубиной до 1,5 мкм.

Испытания на жаростойкость проводили в лабораторной печи СНОЛ в воздушной атмосфере при температурах 700 и 800 °С в течение 200 часов.

Поведение образцов из всех трех сплавов после выдержки в течение 200 часов при температуре 700 °С идентичны, поэтому ниже приведен анализ, только для образцов из опытного сплава.

Основной структурной составляющей опытного сплава является α – твердый раствор, с незначительным содержанием β – твердого раствора. На рисунках 3.47-3.48 и таблицах 3.34, 3.35 показаны внешний вид, структура и химический состав этого сплава после выдержки в течение 100 и 200 часов при температуре 700 °С.

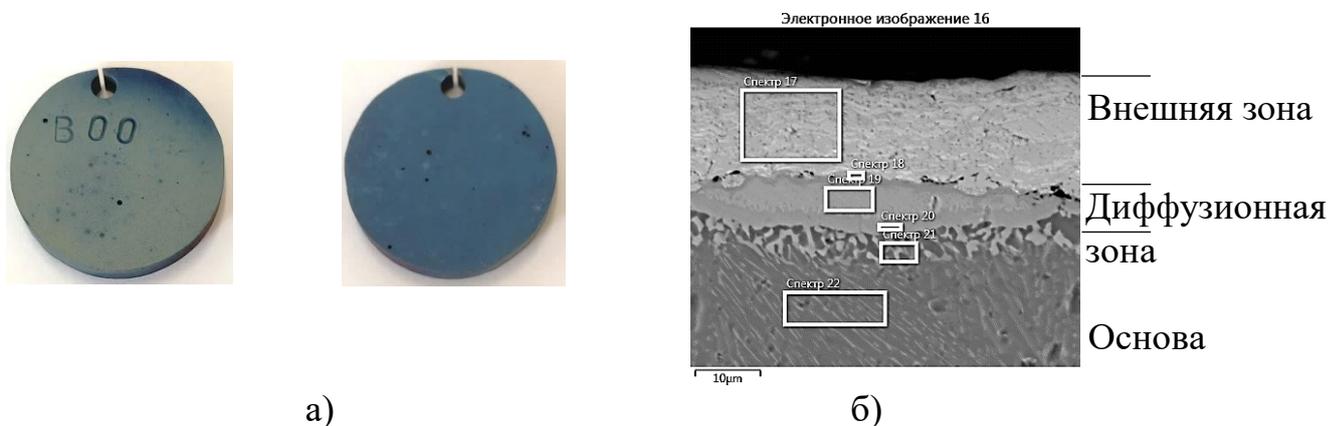


Рисунок 3.47 - Внешний вид образца с 2-х сторон (а) и структура покрытия АЖ-8 (б) на образце из опытного сплава после проведения испытания на жаростойкость при температуре 700 °С в течение 100 часов

Таблица 3.34 - Химический состав покрытия АЖ-8 на образце из титанового опытного сплава после проведения испытания на жаростойкость в течение 100 часов при температуре 700 °С.

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.									
	Al	Ti	V	Cr	Ni	Zr	Mo	Hf	Ta	W
Внешняя зона	9,46	1,16	-	20,70	59,94	-	-	1,78	2,75	4,21
Диффузионная зона	2,68	47,81	0,69	0,74	46,22	1,86	-	-	-	-
Основа	5,92	88,32	1,62	-	-	2,16	1,98	-	-	-

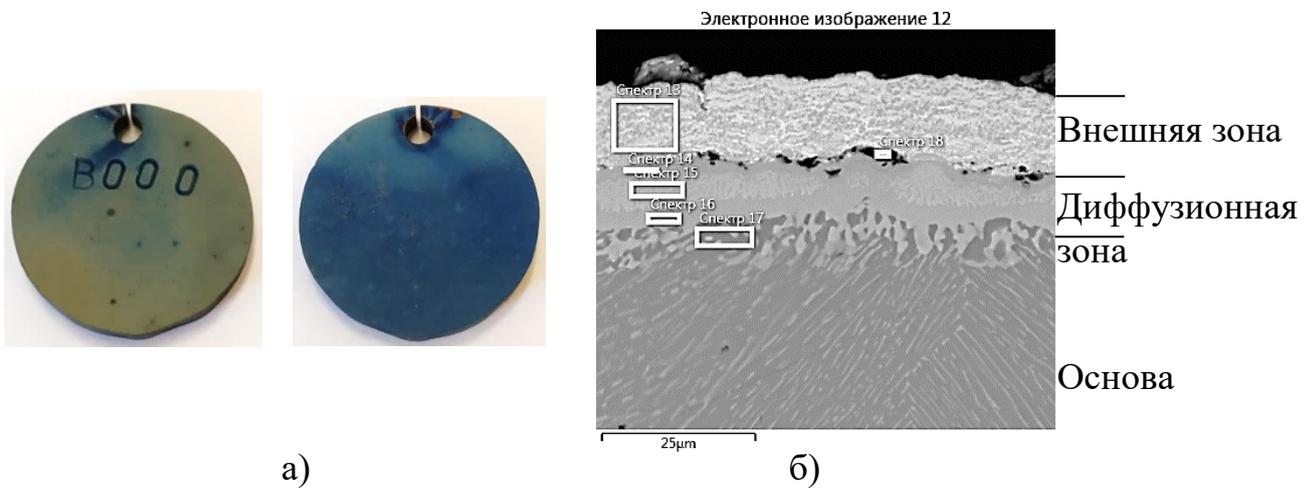


Рисунок 3.48 - Внешний вид образца с 2-х сторон (а) и структура покрытия АЖ-8 (б) на образце из опытного сплава после проведения испытания на жаростойкость при температуре 700 °С в течение 200 часов

Таблица 3.35 - Химический состав покрытия АЖ-8 на образце из титанового опытного сплава после проведения испытания на жаростойкость в течение 200 часов при температуре 700 °С.

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.										
	O*	Al	Ti	V	Cr	Ni	Zr	Mo	Hf	Ta	W
Внешняя зона	20,02	11,1	2,30	0,42	23,3	33,93	0,72	-	1,94	2,5	3,77
Диффузионная зона	-	1,97	45,53	-	0,53	50,25	1,20	-	-	-	-
Основа	-	6,57	80,53	1,59	-	-	1,55	2,01	-	-	-

*- в оксидной пленке

После проведения испытания на жаростойкость при температуре 700 °С в течении 50 часов толщина покрытия на образце покрытие АЖ-8 снижается до 20-25мкм. Микротвёрдость покрытия АЖ-8 составляет 754НV, твердость основного материала образца 308 НV.

После испытаний при температуре 700 °С в течении 100 часов толщина покрытия увеличилась до 20-34мкм. Микротвёрдость покрытия АЖ-8 составляет 652НV, а микротвёрдость основного материала образца – 322 НV. Структура основного материала представляет собой крупные β-зерна с оторочкой из α-фазы с неоднородным крупно-пластинчатым внутризеренным строением; пластины внутри зерен ориентированы в различных направлениях.

После испытания на жаростойкость при температуре 700 °С в течении 200 часов покрытие АЖ-8 увеличило свою толщину до 42мкм (рисунок 3.49).

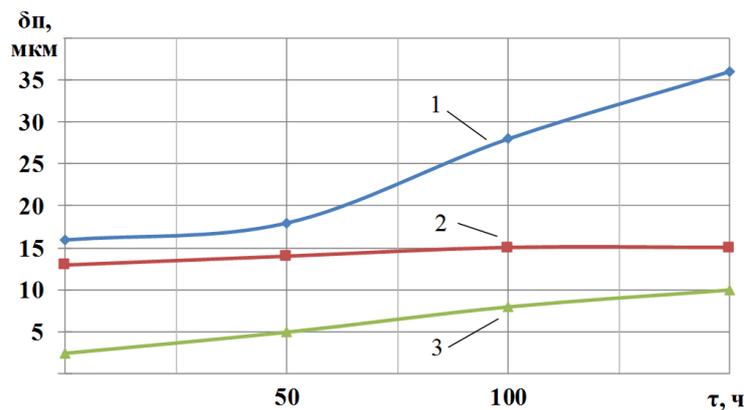


Рисунок 3.49 - Кинетика изменения толщины (δ_p) покрытия АЖ-8 на образце из титанового опытного сплава после проведения испытания на жаростойкость при температуре 700 °С в течение 200 часов

1 - Суммарная толщина покрытия; 2 - Толщина внешней зоны; 3 - Толщина диффузионной зоны

Твердость покрытия АЖ-8 составила 543НV, а основного материала – 339 НV.

После 200 часов окисления при температуре 700 °С, во внешней зоне покрытия наблюдается некоторое увеличение содержания Cr и Al, обусловленное диффузионными процессами, протекающими в покрытии. Из рисунка 3.50 видно,

что при содержании тугоплавких металлов Ta, Hf, W сохраняется практически неизменным. Также наблюдается торможение диффузии титана тугоплавкими элементами на границе с воздушной средой.

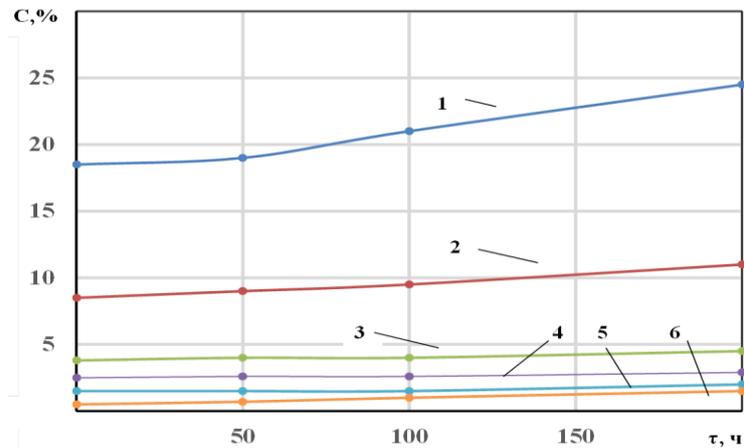


Рисунок 3.50 - Кинетика изменения содержания элементов в покрытии АЖ-8 на образце из титанового испытательного сплава: Cr (1), Al (2), W (3), Ta (4), Hf (5), Ti (6) после проведения испытания на жаростойкость при температуре 700 °С в течение 200 часов

После 200 часов окисления образцы из испытательного сплава сохранили высокие защитные свойства. Тонкая плёнка на основе оксида алюминия Al_2O_3 , сформированная на поверхности покрытия, обеспечивает защиту от окисления.

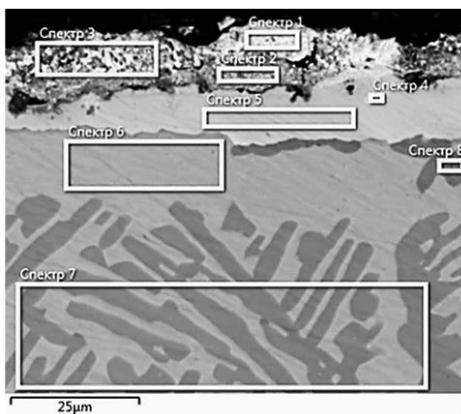
Таким образом, проведенные исследования показали, что покрытие АЖ-8 обеспечивает надежную защиту образцов из титановых сплавов ВТ-41, ВИТ1 и испытательного сплава при температуре 700 °С.

В связи с этим, было принято решение провести испытания данного покрытия при температуре 800 °С.

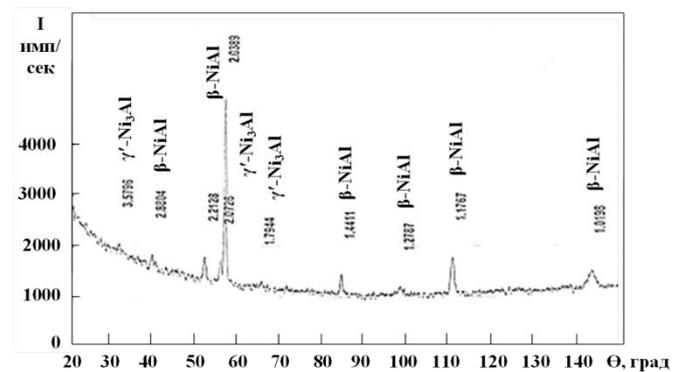
После испытания образцов из испытательного титанового сплава при температуре 800 °С в течение 50 часов покрытие имело тёмно-серый цвет с розовым оттенком.

Визуальным осмотром установлено, что поверхность образцов значительно окислилась после 100 часов изотермического окисления на воздухе при температуре 800°С. При металлографических исследованиях выявлено, что на поверхности имеется рыхлый слой покрытия толщиной 10...12 мкм, под которым

наблюдается плотный диффузионная зона покрытия толщиной 7...11 мкм (рисунок 3.51а), состав которого приведен в таблице 3.36. Под диффузионной зоной расположен слой основного материала толщиной 16 мкм. Отмечается рост зерна и изменение структуры основного материала в приповерхностных областях. На рисунке 3.51б показана дифрактограмма покрытия АЖ-8 после проведения испытания на жаростойкость при температуре 800 °С на воздухе в течение 100 часов. Основными фазами покрытия являются β -фаза на основе NiAl и γ' -фаза на основе Ni₃Al.



а)



б)

Рисунок 3.51 – Структура (а) и диффрактограмма фазового состава (б) покрытия АЖ-8 на образце из опытного сплава после проведения испытания на жаростойкость при температуре 800 °С на воздухе в течение 100 часов [15]

Таблица 3.36 - Химический состав покрытия АЖ-8 на образце из титанового опытного сплава после проведения испытания на жаростойкость при температуре 800 °С в течение 100 часов

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.										
	O*	Al	Ti	V	Cr	Ni	Zr	Mo	Hf	Ta	W
Внешняя зона	7,61	9,50	0,51	-	18,58	52,10	-	-	2,65	3,16	5,89
Диффузионная зона	-	2,18	53,5	0,6	1,10	40,82	1,80	-	-	-	-
Основа	-	6,17	85,42	1,7	-	2,5	2,24	1,97	-	-	-

*- в оксидной пленке

После 200 часов испытания на жаростойкость в лабораторной печи установлено, что поверхность образцов окислилась до желто-коричневого цвета. На поверхности обнаружены участки покрытия толщиной до 15 мкм, под которым расположена диффузионная зона глубиной 14...18 мкм (рисунок 3.52). Под диффузионным слоем обнаружена зона основного материала с повышенным содержанием никеля глубиной до 25 мкм (таблица 3.37).

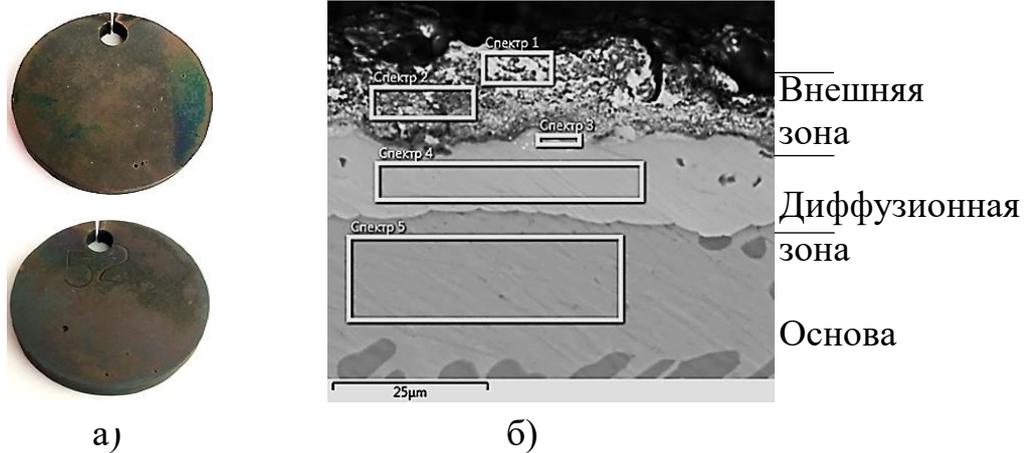


Рисунок 3.52 - Внешний вид (а) и структура покрытия АЖ-8 (б) на образце из опытного сплава после проведения испытания на жаростойкость при температуре 800 °С на воздухе в течение 200 часов [15]

Таблица 3.37 - Химический состав покрытия АЖ-8 на образце из титанового опытного сплава после проведения испытания на жаростойкость при температуре 800 °С в течение 200 часов

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.										
	О*	Al	Ti	V	Cr	Ni	Zr	Mo	Hf	Ta	W
Внешняя зона	13,50	12,45	0,8	0,15	21,03	43,49	-	-	2,01	2,02	4,55
Диффузионная зона	-	2,18	57,51	0,98	1,20	36,18	1,95	-	-	-	-
Основа	-	5,44	81,27	1,53	-	6,83	2,36	2,56	-	-	-

*- в оксидной пленке

При окислении на воздухе в течение 200 часов содержание титана во внешней зоне покрытия находится на уровне примеси: в образце из сплава ВТ-41 – 0,66%, в образце из сплава ВИТ1 – 0,34% и в образце из опытного сплава – 0,7-0,8%. При

этом увеличивается содержание хрома и алюминия и снижается доля никеля в сплаве (рисунки 3.53, 3.54).

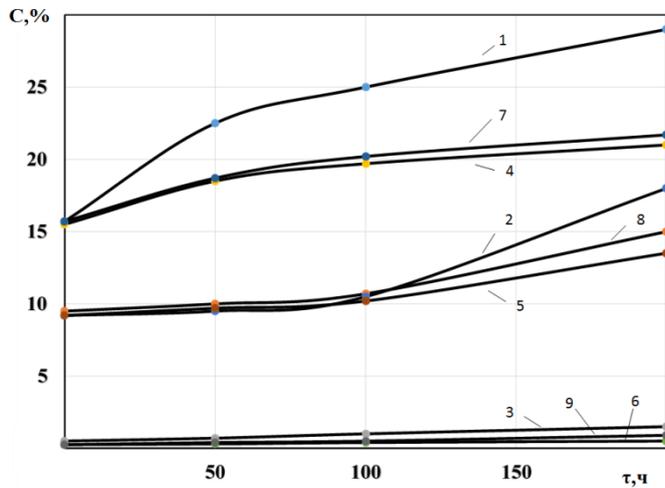


Рисунок 3.53 - Кинетика изменения содержания элементов в покрытии АЖ-8 во время испытания на жаростойкость при температуре 800 °С на образцах из титановых сплавов: ВТ-41 - Cr (1), Al (2) и Ti (3); ВИТ1 - Cr (7), Al (8) и Ti (9); опытный сплав - Cr (4), Al (5) и Ti (6) [15]

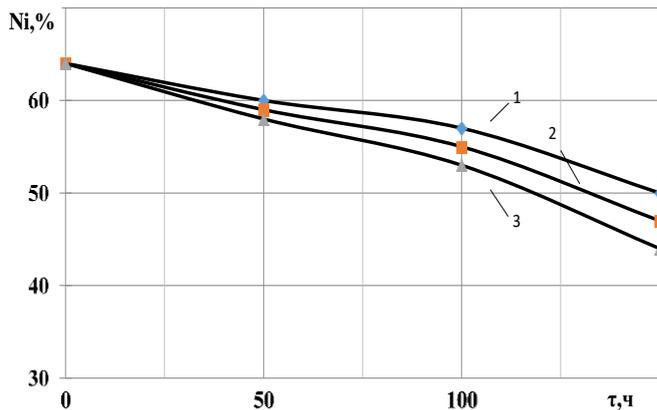


Рисунок 3.54 - Кинетика изменения содержания Ni в покрытии АЖ-8 на образцах из титановых сплавов ВТ-41 (1), ВИТ1 (2), опытный сплав (3) во время испытания на жаростойкость при температуре 800 °С [15]

Из рисунка 3.55 видно, что практически полное торможение диффузии атомов титана на границу с газом произошло на глубине порядка 10 – 12 мкм.

Для опытного сплава развитие диффузионных процессов подчиняется параболическому закону (рисунок 3.56).

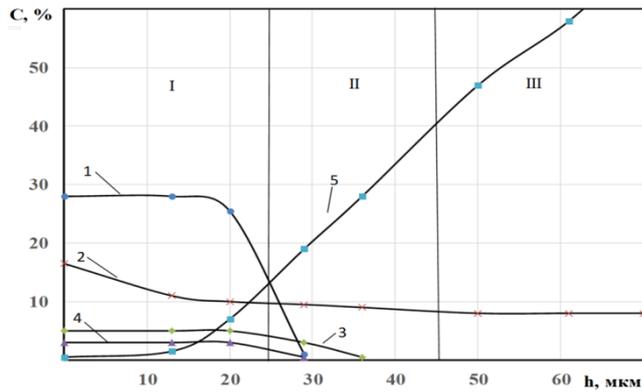


Рисунок 3.55 - Распределение Cr (1), Al (2), W (3), Ta (4) и Ti (5) по глубине покрытия АЖ-8 на образце из титанового опытного сплава после 200 часов испытаний на жаростойкость при температуре 800 °С

I – внешняя зона; II – диффузионная зона; III – Основа [15]

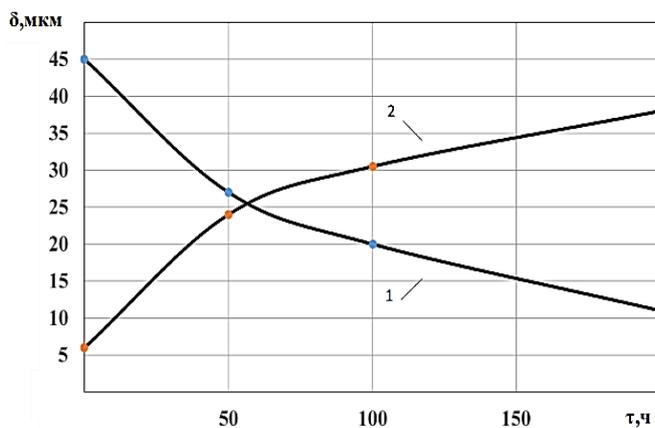


Рисунок 3.56 - Кинетика изменения толщины внешней (1) и диффузионной (2) зон покрытия на образце из опытного сплава в процессе испытания на жаростойкость при температуре 800 °С [15]

В сплаве ВТ-41 внешняя зона покрытия, состоит из γ - твёрдого раствора на основе никеля и частиц γ' - фазы на основе Ni_3Al . В диффузионной зоне, по мере растворения атомов никеля и встречной диффузии атомов титана формируются фаза на основе $TiNi_3$ (темная по микроструктуре) и фаза на основе $TiNi$ (светлая по микроструктуре) в виде прослойки в структуре γ - твёрдого раствора на основе никеля и γ' -фазы на основе Ni_3Al (рисунок 3.57 и таблица 3.38). Распределение элементов по глубине покрытия на образце из сплава ВТ-41 после 200 часов окисления при температуре 800 °С представлено на рисунке 3.58.

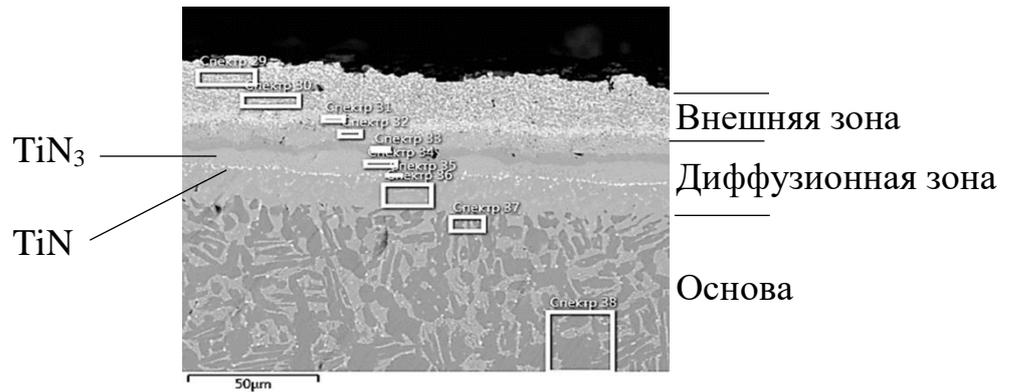


Рисунок 3.57 - Структура покрытия АЖ-8 на образце из сплава ВТ-41 после испытания на жаростойкость при температуре 800 °С в течение 200 часов [15]

Таблица 3.38 - Химический состав покрытия АЖ-8 на образце из титанового сплава ВТ-41 после испытания на жаростойкость при температуре 800 °С в течение 200 часов

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.											
	Al	Si	Ti	Cr	Ni	Zr	Nb	Mo	Sn	Hf	Ta	W
Внешняя зона	11,62	-	0,66	21,0	57,13	-	-	-	-	1,40	3,03	5,16
Диффузионная зона	2,15	0,5	52,12	0,70	40,78	3,01	-	-	7,01	-	0,47	0,27
Основа	6,40	-	81,57	-	2,16	2,87	1,00	1,32	4,17	-	-	0,50

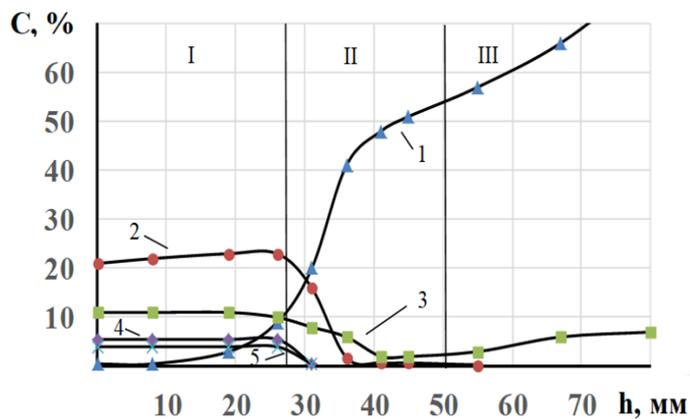


Рисунок 3.58 - Распределение Ti (1), Cr (2), Al (3), W (4), Ta (5) по глубине покрытия АЖ-8 на образце из титанового сплава ВТ-41 после испытания на жаростойкость при температуре 800 °С в течение 200 часов
I – внешняя зона; II – диффузионная зона; III – Основа [15]

Анализ полученных данных показал, что тугоплавкие металлы практически полностью сохраняются во внешней зоне покрытия после 200 часов окисления при температуре 800 °С. При этом в диффузионной зоне содержится только небольшое

количество титана и практически отсутствуют тугоплавкие металлы. Таким образом, покрытие выполняет функцию эффективного торможения диффузии атомов титана на границу с газовой средой при температуре 800 °С. Содержание алюминия и хрома в покрытии достаточное для эффективной защиты титана от окисления на воздухе.

Покрытие на образцах из жаропрочного интерметаллидного титанового ортосплава ВИТ1 также состоит из внешней зоны (первой), представленной зёрнами γ - твёрдого раствора на основе никеля и γ' -фазой на основе Ni_3Al , в которых растворены легирующие элементы, диффузионной зоны (второй) и основы. Микроструктура покрытия и распределение элементов после испытания на жаростойкость в течение 200 часов при температуре 800°С представлены на рисунке 3.59 и таблице 3.39.

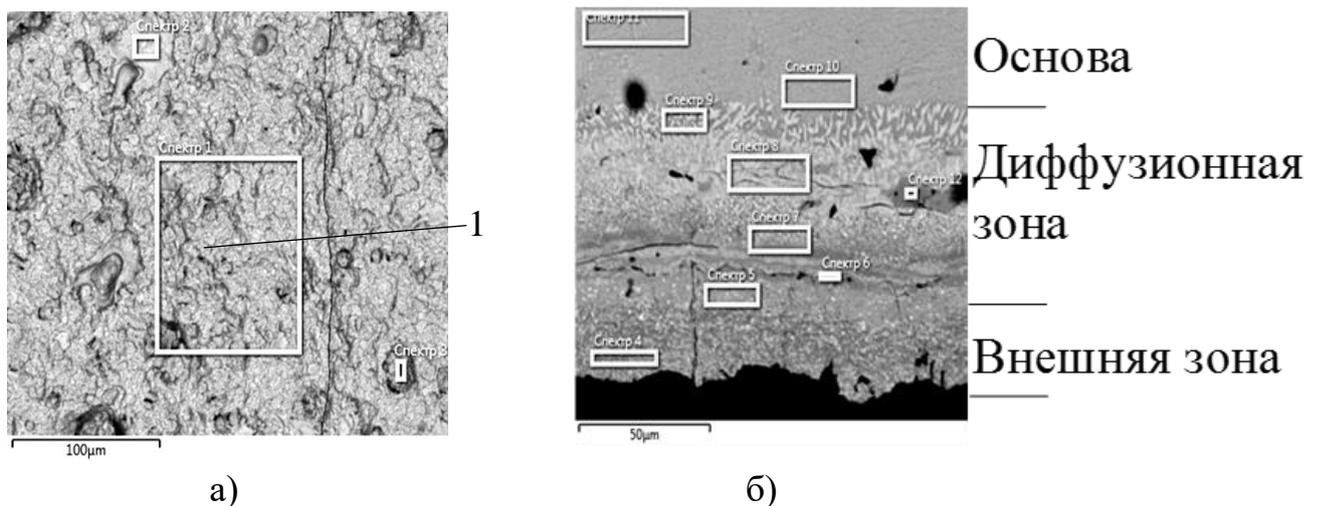


Рисунок 3.59 - Структура поверхности (а) и по глубине (б) покрытия АЖ -8 на образце из сплава ВИТ1 после испытания на жаростойкость при температуре 800 °С в течение 200 часов

Таблица 3.39 - Химический состав покрытия АЖ-8 на образце из титанового сплава ВИТ1 после испытания на жаростойкость при температуре 800 °С в течение 200 часов

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.											
	O*	Al	Si	Ti	Cr	Ni	Zr	Nb	Mo	Hf	Ta	W
1	19,47	17,53	-	-	20,57	32,43	-	-	-	5,15	2,10	2,74
Внешняя зона	-	12,22	-	0,39	23,53	54,34	-	0,40	-	1,10	3,11	4,92
Диффузионная зона	-	7,23	0,15	31,03	0,23	31,52	1,93	27,1	-	-	0,57	0,24
Основа	-	10,92	-	45,99	-	-	2,06	38,72	0,48	-	0,89	0,93

*- в оксидной пленке

Содержание алюминия и хрома во внешней зоне покрытия сохраняется на уровне, достаточном для эффективной защиты сплава от окисления. В диффузионной зоне наблюдается резкое снижение содержания титана и ниобия (рисунок 3.60).

На всех трёх сплавах покрытие при температуре 800 °С в течение 200 часов показало высокие защитные свойства.

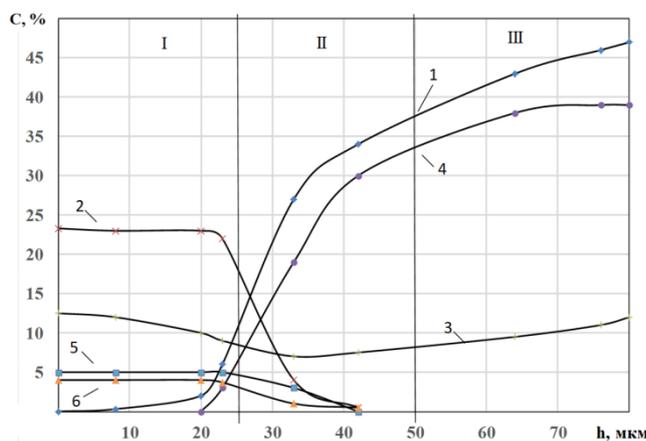


Рисунок 3.60 - Распределение Ti (1), Cr (2), Al (3), Nb (4), W (5), Ta (6) по глубине покрытия на титановом сплаве ВИТ1 после испытания на жаростойкость при температуре 800 °С в течение 200 часов

I – внешняя зона; II – диффузионная зона; III – Основа [15]

Модифицирующий элемент Hf, вводимый в покрытие, предназначен для улучшения защитных свойств оксидной плёнки Al_2O_3 при окислении.

Тантал, вольфрам и гафний сохраняются в покрытии при окислении и тормозят диффузию титана на границу с газовой средой. Кроме того, малые добавки гафния обеспечивают рафинирование сплава для покрытия при выплавке

катодов, очищают от вредных примесей кислорода и серы и тем самым оказывают положительное влияние на адгезию оксидной пленки Al_2O_3 при окислении покрытия.

При сравнении покрытия АЖ-8, полученного на титановых сплавах вакуумно-пламенным напылением, с другими покрытиями, такими как газовое алитирование или алитирование с подслоем платины [32], показало, что такое покрытие препятствует диффузии атомов титана во внешнюю зону покрытия после 200 часов окисления при температуре $800\text{ }^{\circ}C$, тогда как в других покрытиях оксид титана образуется в оксидной пленке уже через 40-80 часов (рисунок 3.61).

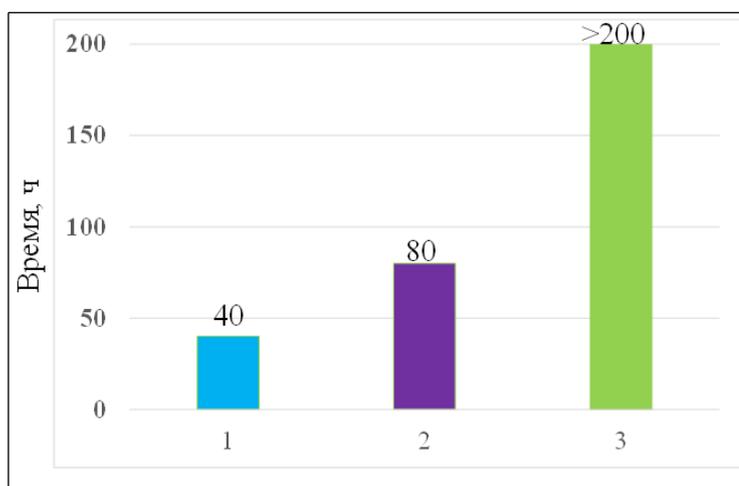


Рисунок 3.61 - Время образования пленки TiO_2 на поверхности покрытий, полученных газовым алитированием (1), алитированием с гальваническим подслоем платины (2) и вакуумно-плазменным напылением АЖ-8 (3)

Выводы по главе 3

1. Установлены механизмы формирования многокомпонентного покрытия системы (Co-Cr-Si) + (Cr-Al) на жаропрочных никелевых сплавах типа ЖС6У.
2. Установлены характеристики структуры, фазового и химического состава покрытия (Co-Cr-Si) + (Cr-Al) на сплаве ЖС6У.
3. Испытаниями на жаростойкость и сопротивляемость к высокотемпературной солевой коррозии подтверждены высокие характеристики стойкости покрытия, полученного газовым циркуляционным кобальтхромированием и шликерным алюмосилицированием.
4. Установлены источники насыщаемых элементов (кобальт и хром), а также добавки активатора - хлорида кобальта, обеспечивающего насыщение поверхностного слоя сплава кобальтом и хромом.
5. Установлены диффузионные пути увеличения содержания Co и Cr в поверхностном слое на сплавах ЧС88У и ЧС104 в процессе газового кобальтхромирования изменяющие фазовый состав диффузионной зоны в сторону от двухфазной области ($\gamma+\gamma'$) к трехфазной области ($\beta+\gamma+\gamma'$), а при содержании кобальта 25 -30% - к области ($\beta+\gamma+\gamma'+\alpha$).
6. Разработана опытная технология диффузионного насыщения хромом и кобальтом газовым циркуляционным способом лопаток турбин из сплавов ЖС6У, ЖС32, ЧС88У, ЧС104.
7. Установлено, что кобальтхромоалюмосилицированное покрытие обладает большей стойкостью к воздействию солевой коррозии при температуре 900 °С, чем кобальтхромоалитированное покрытие.
8. Установлено, что кобальтхромоалюмосилицированное покрытие обладает большей жаростойкостью при температуре 1100 °С, чем кобальтхромоалитированное покрытие.
9. Установлено, что среднее содержание иттрия после напыления покрытия ВСДП-11 (Al-Si-Y) составляет 1,2%, а кремния –11,93%. После отжига в покрытии иттрий отсутствует, а содержание кремния уменьшается до 0,86%,

что вполне отвечает растворимости кремния в интерметаллиде γ' - фазы на основе Ni_3Al . Установлено, что содержание алюминия в покрытии достаточно для обеспечения необходимой вязкости и сопротивляемости покрытия растрескиванию при двухфазной структуре $\beta + \gamma'$. После снятия тонкого слоя шлака содержание основных элементов в покрытии стабилизируется на уровне: Al 26%; Si 1,5%; Cr 6,5%; Ni 49%.

10. При формировании покрытия СДП-2 (Ni-Cr-Al-Y) толстого слоя шлака на поверхности лопаток не образуется. Толщина покрытия практически сохраняется: после напыления – (32-35) мкм, после отжига – (35-40) мкм, после струйно-абразивной обработки – (32-35) мкм. После напыления в поверхностном слое покрытия присутствуют фазы γ' - фаза на основе Ni_3Al и α – фаза на основе Cr, однако после отжига и САО структура покрытия выглядит однофазной - γ' - фазой на основе Ni_3Al . В тонком поверхностном слое содержание алюминия составляет 12,9%, а хрома 22,3%, иттрий в покрытии отсутствует.
11. Установлено, что в составе окалины на поверхности покрытий ВСДП-11 (Al-Si-Y) и СДП-2 (Ni-Cr-Al-Y) на сплаве ЖС6У после испытаний на жаростойкость при температуре 1050 °С в течение 500 часов оксиды иттрия отсутствуют на обоих покрытиях, что свидетельствует о том, что иттрий не принимает участия в окислительных процессах покрытий на лопатках газовых турбин.
12. Установлено, что долговечность лопаток турбин с покрытием, сформированным из конденсата сплава системы Ni – Cr – Al – Y при температуре 1050 °С не превышает 350 часов, тогда как долговечность лопаток турбин с покрытием из конденсата сплава Al – Si – Y при той же температуре составляет более 500 часов, причем судя по содержанию алюминия (14-16%) покрытие сохраняет достаточно высокую жаростойкость и способность обеспечить более высокую долговечность лопаток турбин.
13. Наличие барьеров, тормозящих диффузионные процессы, а также процессы роста микротрещин, в значительной мере способствует повышению

долговечности лопаток турбин двигателей ГТД и увеличению их надёжности.

14. Установлено, что введение в защитные покрытия для титановых сплавов тугоплавких металлов, а именно, тантала, вольфрама, гафния в умеренных количествах, эффективно тормозит диффузию титана на границу с газом и, тем самым, исключает возможность проникновения титана в покрытие и окисление с образованием плёнки TiO_2 .
15. Введение в покрытия микролегирующих элементов иттрия и гафния, обеспечивает формирование на покрытиях оксидных плёнок, обладающих повышенной стабильностью и адгезией при окислении.

ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ НАНЕСЕНИЯ КОМБИНИРОВАННЫХ КОНДЕНСАЦИОННО-ДИФфуЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ ГИП

4.1 Разработка комбинированного покрытия, полученного методами газового циркуляционного алитирования и хромоалитирования с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 и промежуточным горячим изостатическим прессованием (ГИП)

Увеличение ресурса лопаток турбины ГТД в значительной мере зависит от разработки новых комбинированных покрытий.

В настоящее время в связи с недостаточной жаростойкостью конденсационного покрытия СДП-2 (Ni-Cr-Al-Y) обусловленной низким содержанием алюминия, потребовалась его замена на покрытие ВСДП-11 (Al-Si-Y) с повышенным содержанием алюминия для усиления защитных свойств.

Для защиты наружной и внутренней поверхностей лопаток от газовой коррозии использовался газовый циркуляционный метод нанесения покрытий. Газовое алитирование (ГЦА) и хромоалитирование (ГЦХА) обеспечивают равномерность покрытия на всех сложных поверхностях.

Применение горячего изостатического прессования (ГИП) объясняется необходимостью повышения механических свойств лопаток с покрытием.

Для разработки технологического процесса использовали цилиндрические образцы и лопатки турбины из сплава ЖС26-ВИ.

Исследовались следующие варианты покрытий:

- 1) Газовое циркуляционное алитирование с горячим изостатическим прессованием;
- 2) Газовое циркуляционное хромоалитирование с горячим изостатическим прессованием;
- 3) Газовое циркуляционное алитирование с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11;

- 4) Газовое циркуляционное хромоалитирование с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11;
- 5) Газовое циркуляционное алитирование с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 и горячим изостатическим прессованием;
- 7) Газовое циркуляционное хромоалитирование с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 и промежуточным горячим изостатическим прессованием;
- 8) Газовое циркуляционное алитирование с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 и промежуточным горячим изостатическим прессованием.

4.1.1 Нанесение покрытий методами газового циркуляционного алитирования и хромоалитирования на образцы. Исследование состава и структуры покрытий

Газовое циркуляционное алитирование и хромоалитирование проводили на образцах из сплава ЖС26-ВИ.

Хромоалитирование наносили в 2 стадии: первая стадия – хромирование, вторая стадия – алитирование с последующим отжигом.

После хромирования толщина слоя, насыщенного хромом до 15-17%, составляет 3-5 мкм. Структура покрытий после операций хромирования, алитирования и хромоалитирования представлены на рисунке 4.1, а их химический состав в таблицах 4.1, 4.2 и 4.3.

Оба покрытия до выполнения операции ГИП имели примерно одинаковое содержание алюминия во внешней зоне ~26%. При этом, содержание хрома во внешней зоне хромоалитированного покрытия составляло 4,51-5,5%, а во внешней зоне алитированного покрытия 1,5-1,8%. Данное различие в содержании хрома объясняется дополнительным насыщением поверхности сплава хромом при выполнении операции хромирования.

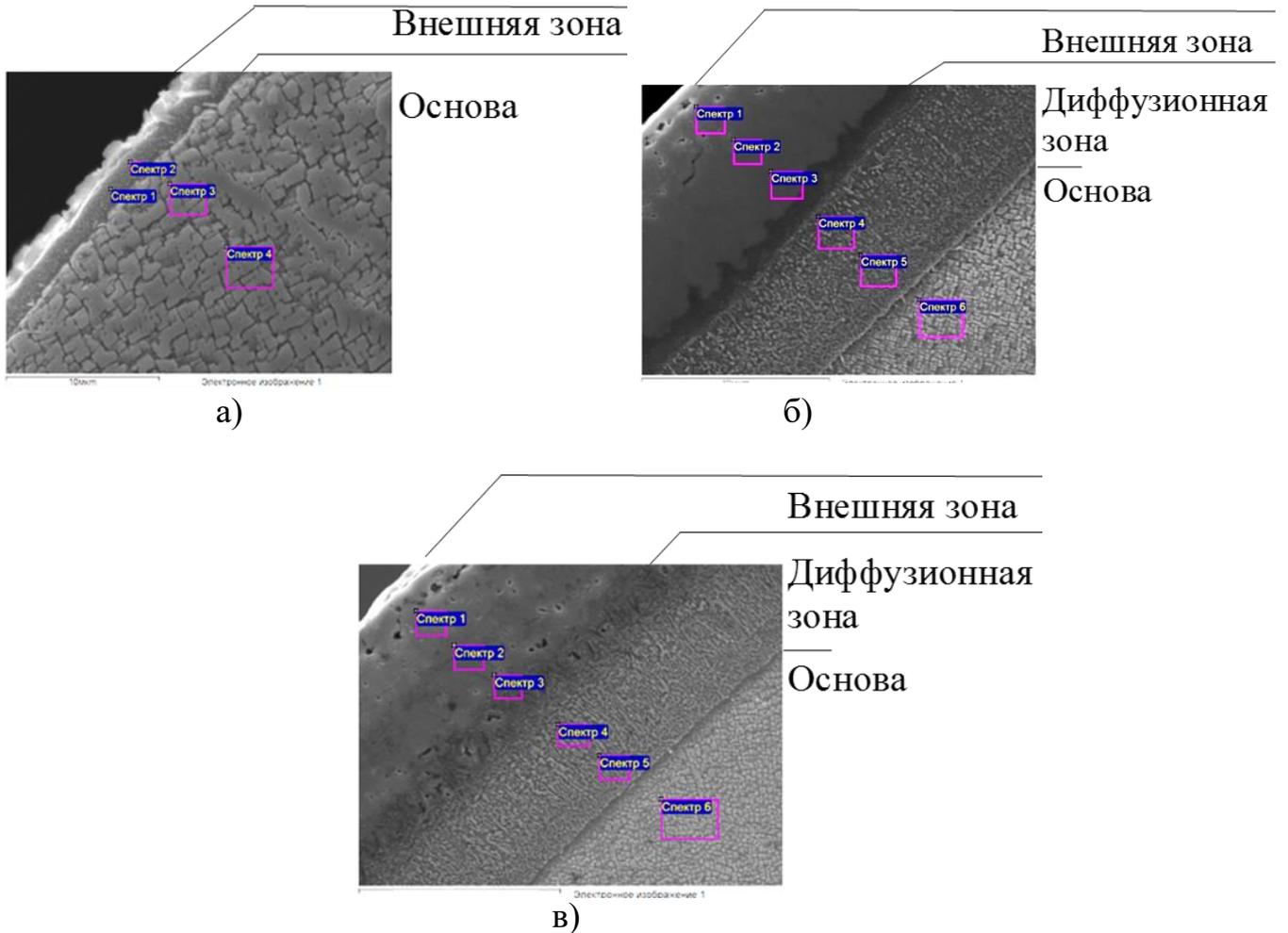


Рисунок 4.1 – Структура покрытий на образцах из сплава ЖС26-ВИ после газового циркуляционного хромирования (а), алитирования (б) и хромоалитирования (в)

Таблица 4.1 - Химический состав внешней зоны хромированного покрытия на лопатках из сплава ЖС26-ВИ

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.							
	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Nb	Mo	W
Внешняя зона	2,59	1,53	16,62	9,47	60,32	1,14	1,01	7,32
Основа	7,31	1,34	4,54	9,03	66,20	1,18	1,21	9,19

Таблица 4.2 - Химический состав покрытия, полученного газовым алитированием на лопатке из сплава ЖС26-ВИ

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.							
	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Nb	Mo	W
Внешняя зона	26,04	-	1,80	6,60	65,56	-	-	-
Диффузионная зона	12,67	1,93	7,85	9,41	49,41	-	-	18,73
Основа	6,99	1,25	4,79	9,27	64,20	1,18	1,13	11,19

Таблица 4.3 - Химический состав покрытия, полученного газовым хромоалитированием на лопатке из сплава ЖС26-ВИ

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.							
	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Nb	Mo	W
Внешняя зона	26,62	-	4,51	8,47	60,4	-	-	-
Диффузионная зона	12,55	0,96	10,50	9,47	42,06	1,51	2,19	20,77
Основа	7,22	1,33	4,64	9,36	63,99	1,02	0,97	11,48

Следует также отметить отсутствие во внешней зоне обоих покрытий элементов Ti, Nb, Mo и W, имеющих в основном сплаве, обусловленное их низкой растворимостью в β -фазе. Толщина покрытий в исходном состоянии была одинаковой и составила 38-42 мкм.

4.1.2 Отработка технологии горячего изостатического прессования покрытий, полученных газовым циркуляционным алитированием и хромоалитированием

Для выбора температуры горячего изостатического прессования использовали экспериментальные данные перехода алюминидных покрытий из хрупкого в пластичное состояние при изгибе. Испытания на пластичность проводили путем изгиба балок с покрытием до образования первой трещины.

При достижении температуры хрупкости покрытия переходят в пластичное состояние (рисунок 4.2).

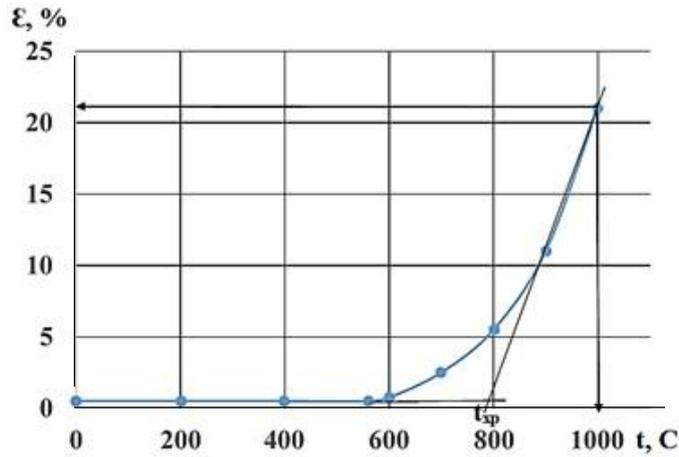


Рисунок 4.2 - Влияние температуры на пластичность покрытий на основе алюминидов никеля: β -фаза на основе NiAl; γ' -фаза на основе Ni₃Al

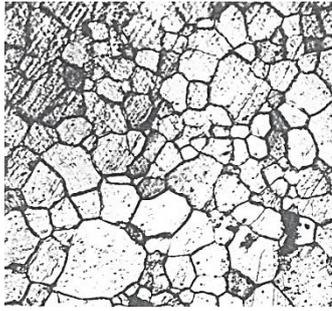
Установлено, что при увеличении температуры до 1000-1050 °C пластичность покрытия достигает 23-25%. Поэтому этот диапазон температур был выбран для ГИП покрытия аргоном в камере при давлении 50-60МПа в течение 2-3 часов.

При данных условиях происходит измельчение зерна β -фазы во внешней зоне покрытий, что благоприятно сказывается на сопротивляемости покрытий растрескиванию и обеспечивает заметное повышение предела выносливости лопаток турбины.

На рисунке 4.3 показано, как изменилась структура покрытия после горячего изостатического прессования. Видно, что размер зерна уменьшился в среднем 3-4 раза.

Внешний вид покрытия после газового алитирования и хромоалитирования с последующим горячим изостатическим прессованием показан на рисунке 4.4, химический состав покрытий приведен в таблицах 4.4 и 4.5 соответственно.

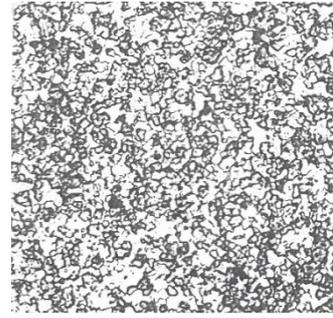
После выполнения операции ГИП, среднее содержание алюминия во внешней зоне уменьшилось с исходных 26% до 23,5% в хромоалитированном покрытии и до 24,15% в алитированном покрытии.



$l_{\text{зерна}}=28-32 \text{ мкм}$

а)

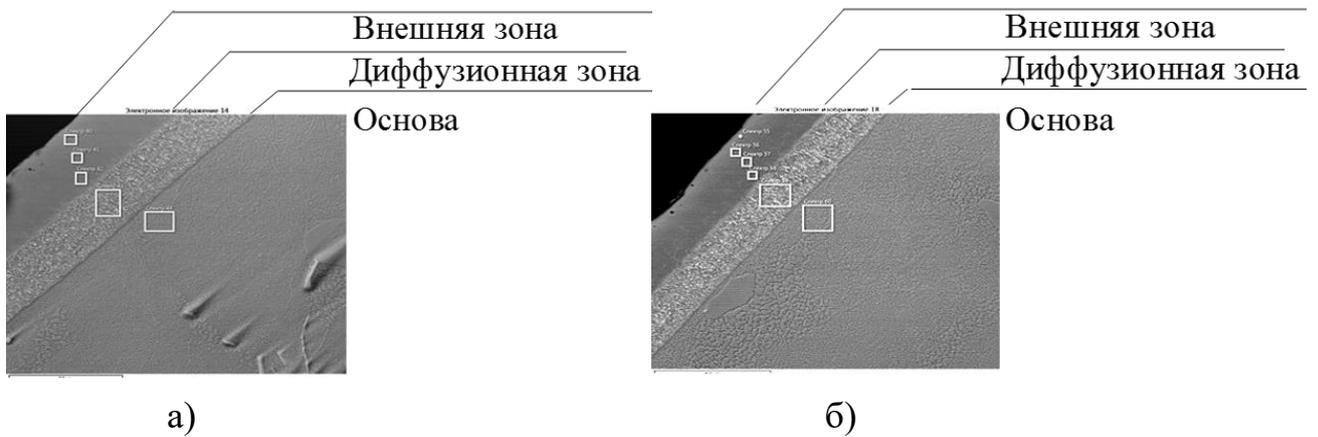
Вид сверху
x500



$l_{\text{зерна}}=8-9 \text{ мкм}$

б)

Рисунок 4.3 - Средний размер зерна в покрытии после алитирования (а) и после алитирования с последующим горячим изостатическим прессованием (ГИП) (б)



а)

б)

Рисунок 4.4 - Структура покрытия, полученного газовым алитированием (а) и хромоалитированием (б) с последующим горячим изостатическим прессованием на образцах из сплава ЖС26-ВИ

Таблица 4.4 - Химический состав покрытия, полученного газовым алитированием с последующим горячим изостатическим прессованием на образцах из сплава ЖС26-ВИ

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.							
	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Nb	Mo	W
Внешняя зона	24,15	-	2,72	6,83	65,40	-	-	1,90
Диффузионная зона	10,44	1,61	7,72	9,69	43,29	2,33	1,86	23,06
Основа	6,64	1,33	4,26	8,57	66,26	1,14	0,92	10,89

Таблица 4.5 - Химический состав покрытия, полученного газовым хромоалитированием с последующим горячим изостатическим прессованием на образцах из сплава ЖС26-ВИ

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.							
	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Nb	Mo	W
Внешняя зона	23,54	-	5,28	6,98	63,09	-	-	1,12
Диффузионная зона	9,58	1,57	7,10	9,62	42,44	1,90	1,76	26,03
Основа	5,69	1,14	4,41	9,19	65,11	0,85	0,91	12,69

При выполнении операции ГИП происходит выравнивание концентрации алюминия по глубине покрытия. В структуре внешней зоне хромоалитированного покрытия появляются атомы W, а в алитированном покрытии W имеется только в нижней части внешней зоны. Такие элементы как Ti, Nb и Mo во внешней зоне покрытий отсутствуют.

Следует также отметить, что после ГИП толщина покрытия практически не изменилась, сохранив исходные 40-43 мкм.

Результаты усталостных испытаний лопаток из сплава ЖС26-ВИ с алитированным покрытием представлены на рисунке 4.5. Видно, что ГИП-покрытие повысил предел выносливости лопаток турбин.

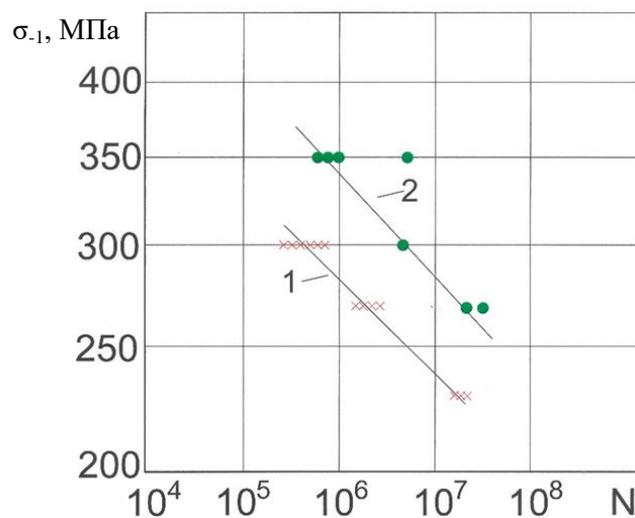


Рисунок 4.5 - Влияние горячего изостатического прессования газового алитированного покрытия на предел выносливости лопаток турбин из сплава ЖС26-ВИ: до ГИП (1) и после ГИП (2)

4.1.3 Отработка технологии нанесения комбинированных покрытий: газовое циркуляционное алитирование с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11, газовое циркуляционное алитирование с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 и горячим изостатическим прессованием и газовое циркуляционное хромоалитирование с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11. Исследование состава и структуры покрытий

Нанесение конденсационного покрытия ВСДП-11 проводили на установке МАП-1 с уменьшением времени напыления до 25 мин.

Отжиг покрытий, полученных газовым циркуляционным алитированием и хромоалитированием с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 проводили в вакуумных печах типа СЭВ-5.5.11,5-И2.

Внешний вид покрытий: после газового циркуляционного алитирования и хромоалитирования с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11; после газового циркуляционного алитирования с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 и горячим изостатическим прессованием показан на рисунках 4.6 и 4.7. Химический состав покрытий приведен в таблицах 4.6, 4.7, и 4.8 соответственно.

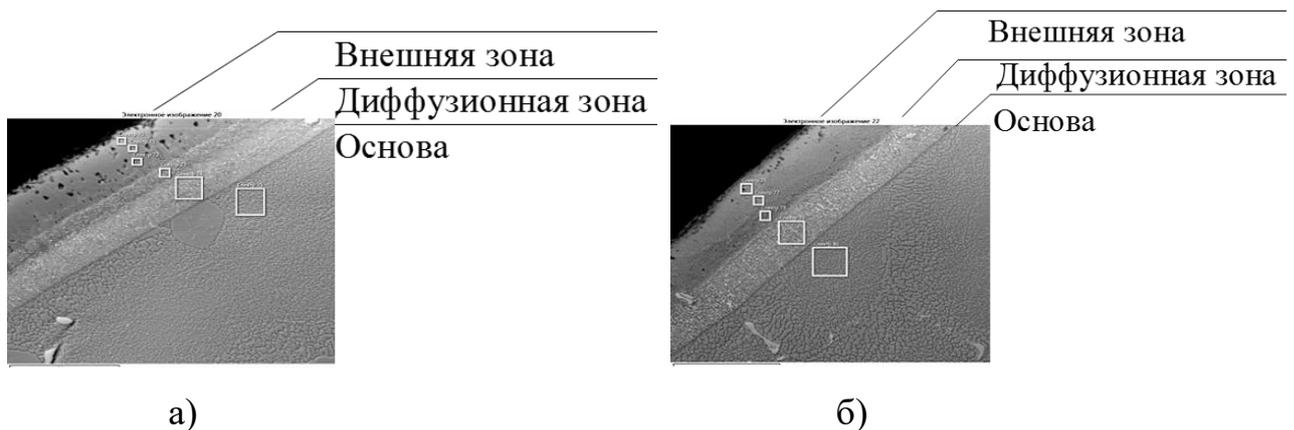


Рисунок 4.6 - Структура покрытия, полученного газовым алитированием с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 (а) и газовым алитированием с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 и горячим изостатическим прессованием (б) на образцах из сплава ЖС26-ВИ

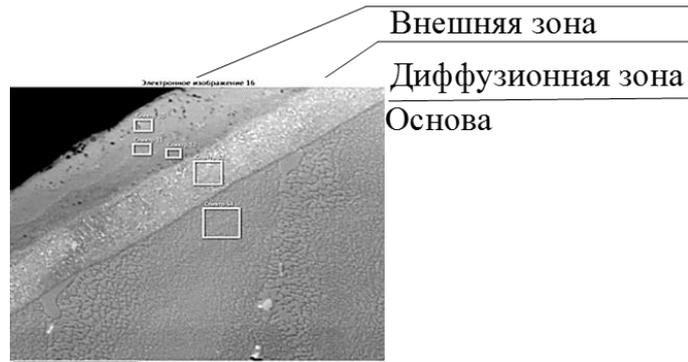


Рисунок 4.7 – Структура покрытия полученного, газовым хромоалитированием с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 на образцах из сплава ЖС26-ВИ

Таблица 4.6 - Химический состав покрытия, полученного газовым алитированием с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 на образцах из сплава ЖС26-ВИ

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.							
	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Nb	Mo	W
Внешняя зона	27,65	-	0,42	6,40	65,53	-	-	-
Диффузионная зона	16,90	2,06	7,28	8,88	45,07	1,86	1,72	16,23
Основа	5,80	1,42	4,51	9,25	66,67	0,95	0,88	10,52

Таблица 4.7 - Химический состав покрытия, полученного газовым хромоалитированием с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 на образцах из сплава ЖС26-ВИ

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.							
	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Nb	Mo	W
Внешняя зона	28,55	-	3,08	7,30	62,07	-	-	-
Диффузионная зона	10,48	1,30	8,93	9,06	39,75	1,49	1,57	27,42
Основа	6,06	1,16	4,40	9,16	63,42	0,92	0,89	13,98

Таблица 4.8 - Химический состав покрытия, полученного газовым алитированием с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 и горячим изостатическим прессованием на образцах из сплава ЖС26-ВИ

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.							
	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Nb	Mo	W
Внешняя зона	25,48	-	2,93	6,87	63,15	-	-	1,57
Диффузионная зона	9,92	1,10	9,16	9,18	40,92	1,61	1,77	26,34
Основа	5,69	1,16	4,38	9,36	64,46	0,94	0,85	13,15

Максимальное содержание алюминия в покрытии, полученном газовым циркуляционным алитированием и хромоалитированием с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 во внешней зоне покрытия достигало 28%. При этом, содержание хрома во внешней зоне алитированного покрытия с напылением ВСДП-11 составляло ~0,4-0,6% по сравнению с 2-3% во внешней зоне хромоалитированного покрытия с напылением ВСДП-11, что является естественным отражением дополнительного насыщения поверхностного слоя сплава хромом в процессе выполнения операции хромирования.

Следует также отметить, что во внешней зоне покрытия, полученного газовым циркуляционным алитированием и хромоалитированием с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 отсутствуют основные легирующие элементы Ti, Nb, Mo и W, имеющиеся в основном сплаве. Толщина покрытия, полученного газовым циркуляционным алитированием и хромоалитированием с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 составила 58-62 мкм.

После операции ГИП содержание алюминия в покрытии, полученном газовым алитированием с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 и горячим изостатическим прессованием уменьшилось до значений ~25%, а содержание хрома увеличилось до ~3%. Во внешней зоне покрытия появилось до ~1,5% W при отсутствии в ней остальных основных легирующих элементов сплава Ti, Nb и Mo.

4.1.4 Исследование жаростойкости комбинированных покрытий на образцах

На образцах из сплава ЖС26-ВИ с газовым циркуляционным алитированием и хромоалитированием с горячим изостатическим прессованием провели температурные испытания на жаростойкость. Их выполняли в лабораторной печи при температуре 1050 °С и выдержке в течение 50, 100 и 200 часов в воздушной атмосфере.

После выдержки в течение 50 часов при температуре 1050 °С произошло увеличение толщины обоих покрытий до значений 45-47 мкм.

Во внешней зоне покрытий между зернами основной β -фазы появились тонкие прослойки γ' -фазы, в диффузионной зоне наблюдается заметная коагуляция и рост карбидной фазы. Содержание алюминия в β -фазе внешней зоны уменьшилось в обоих случаях до ~17%, при этом содержание хрома составило 3,8-4,6%. Следует отметить наличие 1,2-1,6% W и 0,3-1,0% Ti во всей внешней зоне покрытий при отсутствии в ней элементов Nb и Mo.

Содержание алюминия ~17% при высоком содержании хрома свидетельствует о полностью сохранившихся защитных свойствах покрытий после 50 часов при 1050 °С без заметного преимущества хромоалитированного покрытия над алитированным покрытием.

Состояние газового циркуляционного алитирования и хромоалитирования с горячим изостатическим прессованием (ГИП) после испытаний на жаростойкость при 1050 °С в течение 200 часов показаны на рисунке 4.8. Химический состав покрытий приведен в таблицах 4.9 и 4.10.

После выдержки в течение 200 часов при температуре 1050 °С толщина обоих покрытий практически не изменилась, оставшись в прежних пределах 46-49 мкм.

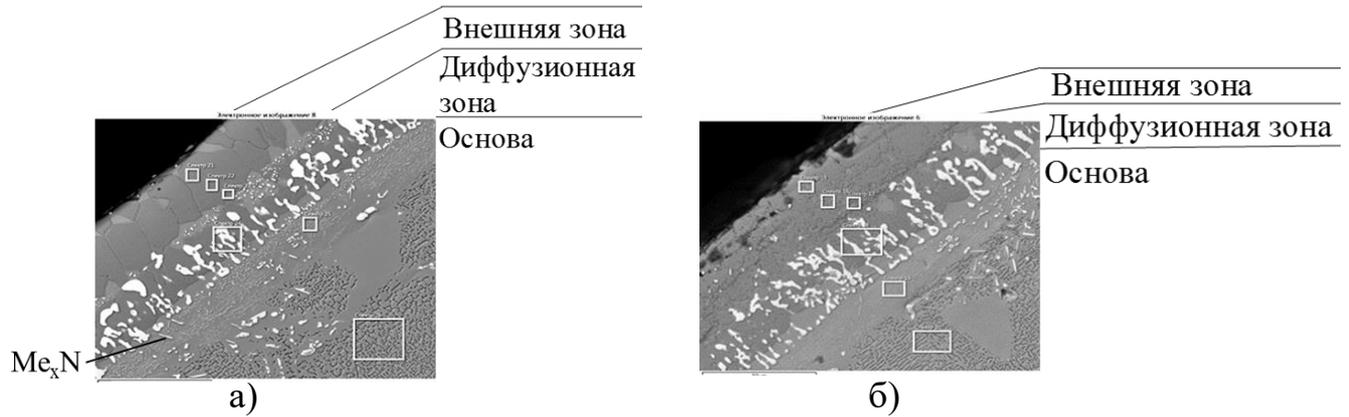


Рисунок 4.8 - Структура покрытия, полученного газовым алитированием (а) и хромоалитированием (б) с горячим изостатическим прессованием на образцах из сплава ЖС26-ВИ после 200 часов испытаний на жаростойкость при температуре 1050 °С

Таблица 4.9 - Химический состав покрытия, полученного газовым алитированием с горячим изостатическим прессованием на образцах из сплава ЖС26-ВИ после 200 часов испытаний на жаростойкость при температуре 1050 °С

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.							
	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Nb	Mo	W
Внешняя зона	19,17	0,72	3,92	8,47	66,48	-	-	1,25
Диффузионная зона	9,93	0,74	5,57	8,12	50,63	-	-	25,01
Основа	6,72	1,41	4,00	8,49	65,89	1,40	0,82	11,28

Таблица 4.10 - Химический состав покрытия, полученного газовым хромоалитированием с горячим изостатическим прессованием на образцах из сплава ЖС26-ВИ после 200 часов испытаний на жаростойкость при температуре 1050 °С

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.							
	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Nb	Mo	W
Внешняя зона	18,20	0,40	4,43	8,30	67,63	-	-	1,04
Диффузионная зона	10,79	0,52	6,21	8,15	51,02	-	-	23,30
Основа	6,60	1,49	4,68	9,18	66,11	1,19	0,83	9,92

Однако, внешний вид обоих покрытий существенно изменился. Произошел рост прослоек γ' -фазы и дальнейшее укрупнение и коагуляция карбидной фазы. Кроме того, непосредственно под диффузионной зоной появились нестехиометрические нитриды легирующих элементов (Me_xN), появление которых обусловлено диффузией азота воздуха через покрытие в сплав [112]. Содержание алюминия и хрома во внешней зоне обоих покрытий не изменилось, составив, соответственно, ~17-19%, и ~4%. Во внешней зоне покрытий имеется до ~1,5% W и 0,4-0,7 Ti при отсутствии в ней элементов Nb и Mo.

И в этом случае не выявлено преимущества покрытия, полученного газовым циркуляционным хромоалитированием с горячим изостатическим прессованием над покрытием полученного газовым циркуляционным алитированием с горячим изостатическим прессованием по жаростойкости.

Дальнейшие испытания проводили на образцах из сплава ЖС26-ВИ с комбинированными покрытиями: газовое циркуляционное алитирование и хромоалитирование с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 и газовое циркуляционное алитирование с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 и горячим изостатическим прессованием.

Результаты испытаний на жаростойкость после 200 часов выдержки при температуре 1050 °С данных покрытий показаны на рисунках 4.9, 4.10, химический состав покрытий приведен в таблицах 4.11, 4.12, 4.13.



Рисунок 4.9 - Структура покрытий, полученных газовым алитированием (а) и хромоалитированием (б) с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 на образцах из сплава ЖС26-ВИ после 200 часов испытаний на жаростойкость при температуре 1050 °С

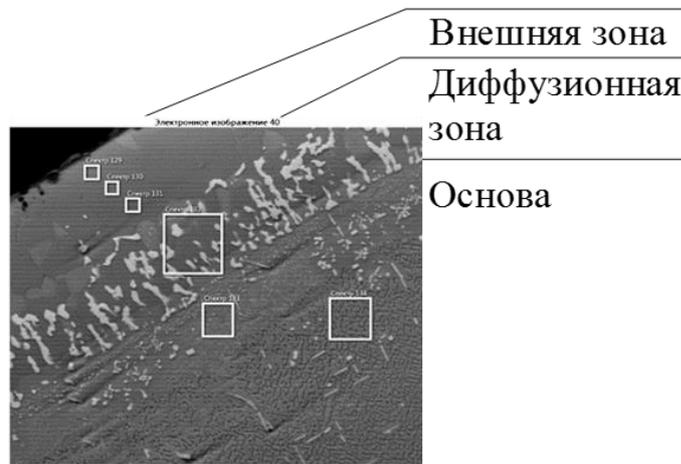


Рисунок 4.10 - Структура покрытия, полученного газовым алитированием с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 и горячим изостатическим прессованием на образцах из сплава ЖС26-ВИ после 200 часов испытаний на жаростойкость при температуре 1050 °С

Таблица 4.11 - Химический состав покрытия, полученного газовым алитированием с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 на образцах из сплава ЖС26-ВИ после 200 часов испытаний на жаростойкость при температуре 1050 °С

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.							
	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Nb	Mo	W
Внешняя зона	18,05	0,50	3,94	8,63	67,43	-	-	1,45
Диффузионная зона	9,76	0,82	5,55	8,18	46,93	1,41	1,72	25,63
Основа	6,89	1,61	4,78	9,50	65,56	1,39	0,82	9,45

Таблица 4.12 - Химический состав покрытия, полученного газовым хромоалитированием с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 на образцах из сплава ЖС26-ВИ после 200 часов испытаний на жаростойкость при температуре 1050 °С

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.							
	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Nb	Mo	W
Внешняя зона	18,59	0,30	4,50	8,27	66,90	-	-	1,44
Диффузионная зона	10,08	0,43	5,85	9,11	53,11	1,01	0,90	19,51
Основа	7,08	0,74	4,65	8,69	65,94	1,43	1,19	10,28

Таблица 4.13 - Химический состав покрытия, полученного газовым алитированием с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 и горячим изостатическим прессованием на образцах из сплава ЖС26-ВИ после 200 часов испытаний на жаростойкость при температуре 1050 °С

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.							
	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Nb	Mo	W
Внешняя зона	17,76	0,64	3,79	8,42	68,19	-	-	1,20
Диффузионная зона	12,23	0,86	4,47	8,24	58,40	0,77	0,75	14,28
Основа	7,18	1,57	4,05	8,44	66,24	1,37	1,11	10,04

После выдержки в течение 50 часов при температуре 1050 °С произошло увеличение толщины всех трех вариантов покрытий с 57-61 мкм до 60-65 мкм.

Во внешней зоне покрытий между зернами основной β -фазы появились тонкие прослойки γ' -фазы, а в диффузионной зоне наблюдается коагуляция и укрупнение карбидной фазы. Вследствие диффузионных процессов содержание алюминия во внешней зоне уменьшилось во всех покрытиях до 17-18%, а содержание хрома составило 4,0-4,5%. Отмечается наличие во всей внешней зоне покрытий до 1,0-1,5% W, а в нижней части внешней зоны до 0,6-0,7% Ti при отсутствии во внешней зоне элементов Nb и Mo.

Достаточно высокое содержание алюминия \sim 17-18% при наличии 4,0-4,5% хрома свидетельствует о сохранившихся защитных свойствах газового циркуляционного алитирования с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11, газового циркуляционного хромоалитирования с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 и газового циркуляционного алитирования с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 и горячим изостатическим прессованием после выдержки 50 часов при 1050 °C без заметного преимущества какого-либо варианта покрытия.

После выдержки в течение 200 часов при температуре 1050 °C толщина покрытий не изменилась, оставшись в пределах 60-65 мкм.

После 200 часов испытаний существенно изменился внешний вид покрытий. Тонкие прослойки γ' -фазы во внешней зоне покрытий укрупнились до зерен, в диффузионной зоне покрытий произошло дальнейшее укрупнение и коагуляция карбидной фазы. Под диффузионной зоной покрытий появились нестехиометрические нитриды [112].

Содержание алюминия и хрома во внешней зоне всех трех вариантов покрытий практически не изменилось, составив, соответственно, \sim 16-18%, и \sim 3,5-4,5%. Во внешней зоне покрытий имеется до 1,2-1,6% W и 0,3-0,6% Ti при отсутствии во внешней зоне элементов Nb и Mo.

И в этом случае не выявлено преимущества какого-либо варианта покрытия в сохранении защитных свойств.

4.1.5 Разработка газовых технологий нанесения комбинированных покрытий на лопатки турбины с наплавкой на бандажные полки износостойкого сплава СМ-64 с промежуточным горячим изостатическим прессованием (ГИП). Исследование состава и структуры покрытий

Анализ покрытий: газовое циркуляционное алитирование и хромоалитирование; газовое циркуляционное алитирование и хромоалитирование с горячим изостатическим прессованием; газовое циркуляционное алитирование и хромоалитирование с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 и промежуточным горячим изостатическим прессованием проводили на рабочих лопатках ТВД с наплавкой на бандажные полки износостойкого сплава СМ-64.

После механической обработки лопаток выполнены сборочно-подготовительные операции для наплавки сплава СМ-64 на контактные поверхности бандажных полок. Наплавка проводилась аргодуговой сваркой в два слоя, обеспечивая сплавление между слоями. Минимальная высота наплавки не менее 1,5 мм. Контроль качества наплавки осуществлялся непосредственно после наплавки, после механической обработки мест наплавки и после окончательного изготовления лопаток. Контроль заключался в визуальном осмотре наплавленных лопаток на предмет наличия подрезов, несплавления, трещин и методом ЛЮМ-10В.

Металлографические исследования лопаток после наплавки СМ-64 показали удовлетворительное состояние зон наплавки:

- высота наплавки в среднем составляет 0,15-0,18мм;
- структура материала наплавки плотная, слоистая, дендритного строения;
- дефектов в виде трещин, пор и участков несплавления в наплавке и прилегающей к ней зоне не обнаружено;
- присутствует зона термического влияния глубиной до 0,10 мм.

На рисунке 4.11 приведен внешний вид и макроструктура наплавки.

На рисунке 4.12 приведена микроструктура зон наплавки сплава СМ-64.

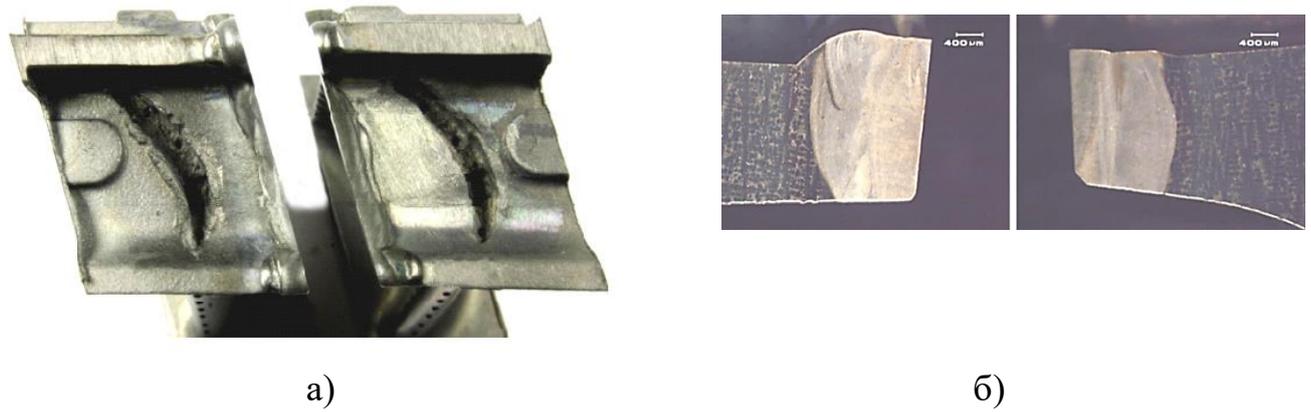


Рисунок 4.11 - Внешний вид бандажной полки (а) и макроструктура наплавки (б)

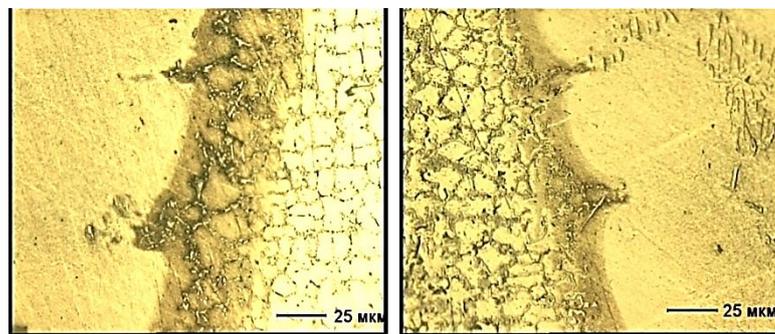


Рисунок 4.12 - Структура наплавки SM-64 и зоны перехода в материал лопатки

Далее проводились операции нанесения газового циркуляционного алитирования и хромоалитирования.

Состояние покрытий показано на рисунке 4.13, в таблицах 4.14, 4.15 приведены данные содержания основных элементов в покрытиях.

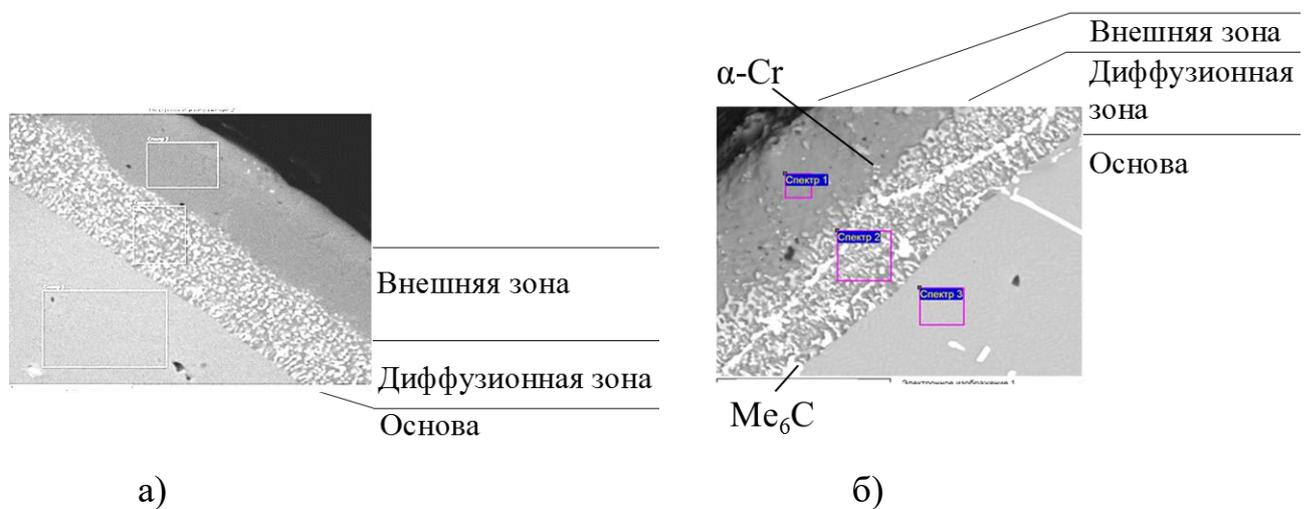


Рисунок 4.13 – Структура покрытия, полученного газовым алитированием (а) и хромоалитированием (б) на лопатках из сплава ЖС26-ВИ после отжига

Таблица 4.14 - Химический состав покрытия, полученного газовым алитированием на лопатке из сплава ЖС26-ВИ после отжига

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.							
	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Nb	Mo	W
Внешняя зона	26,72	-	1,80	6,10	65,38	-	-	-
Диффузионная зона	9,02	2,07	7,29	8,68	49,63	4,31	1,72	17,29
Основа	5,47	1,23	5,15	9,35	65,82	2,01	1,39	9,57

Таблица 4.15 - Химический состав покрытия, полученного газовым хромоалитированием на лопатке из сплава ЖС26-ВИ после отжига

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.							
	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Nb	Mo	W
Внешняя зона	26,35	-	5,45	6,47	61,52	-	-	-
Диффузионная зона	12,56	0,87	11,99	8,05	45,23	1,71	2,14	17,46
Основа	6,02	0,98	5,31	9,15	63,77	1,33	1,17	12,28

До проведения отжига толщин покрытия, полученного газовым циркуляционным алитированием и хромоалитированием на поверхности внутренней полости, составляет 13-18 мкм, на наружной поверхности лопатки 24-31 мкм. Во внешней зоне покрытия содержание алюминия и хрома составляет, соответственно, на наружной поверхности лопатки с газовым циркуляционным алитированием 28-30% и 1,0-1,4%, на поверхности внутренней полости 24-28% и 1,1-1,3%. На лопатке с газовым циркуляционным хромоалитированием содержание алюминия и хрома во внешней зоне покрытия составляет 27-31% и 2,0-2,5 % на наружной поверхности лопатки и 25-29% и 2,0-2,7% на поверхности внутренней полости

После отжига толщина покрытия на лопатках с газовым циркуляционным алитированием увеличилась: на поверхности внутренней полости до 19-21 мкм, а на наружной поверхности до 36-40 мкм. После отжига во внешней зоне покрытия содержание алюминия на наружной поверхности уменьшилось до 24-27%, а содержание хрома, наоборот, увеличилось до 1,3-1,8%. На поверхности внутренней

полости лопаток во внешней зоне покрытия содержание алюминия уменьшилось до 21-25%, а содержание хрома увеличилось до 1,2-1,6%.

После отжига на лопатках с газовым циркуляционным хромоалитированием толщина покрытия увеличилась: на поверхности внутренней полости до 19-22 мкм, а на наружной поверхности лопаток увеличилась до 37-41 мкм.

Содержание алюминия во внешней зоне хромоалитированного покрытия на наружной поверхности лопатки уменьшилось до 25-27%, а содержание хрома, наоборот, увеличилось до 5,0-6,0%. На поверхности внутренней полости лопаток во внешней зоне покрытия содержание алюминия уменьшилось до 21-23%, а содержание хрома увеличилось до 5,0-6,0%.

Во внешней зоне покрытия, полученного газовым циркуляционным хромоалитированием наблюдаются единичные включения частиц α -Cr, которые благоприятствуют повышению коррозионной стойкости. В диффузионной зоне хром содержится в карбидах Me_6C [39].

После нанесения покрытий перед выполнением операции ГИП все рабочие лопатки прошли люминесцентный контроль (рисунок 4.14). По результатам люминесцентного контроля дефекты не выявлены.

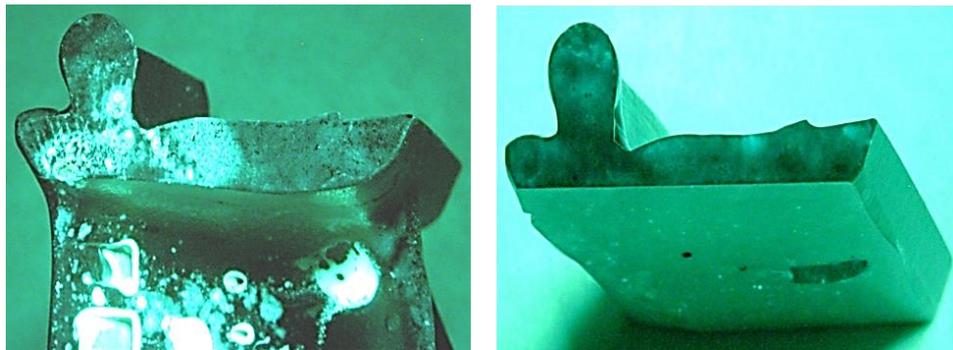


Рисунок 4.14 - Внешний вид контактной поверхности до и после люминесцентного контроля

Металлографическим анализом установлено, что фактическая величина наплавки, замеренная по шлифу на лопатках с покрытием, полученным газовым

хромоалитированием, составляла (1,7-2,4) мм, а на лопатках с покрытием, полученным газовым алитированием - (1,5-2,4) мм.

Структура материала наплавки плотная, слоистая, дендритного строения; отмечается диффузионное взаимодействие наплавки с материалом лопатки (0,012-0,048) мм. Дефектов типа трещин, отслоений и т.п. в зоне взаимодействия наплавки с материалом лопатки не обнаружено (рисунок 4.15).

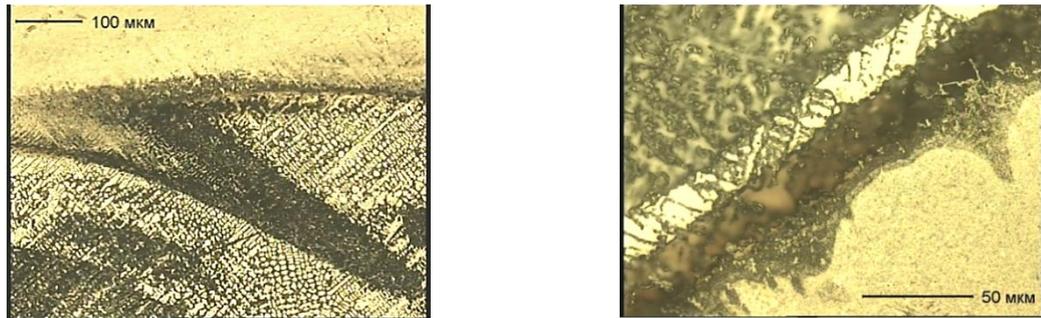


Рисунок 4.15 - Структура материала лопатки и наплавки

Микротвердость материала наплавки составляет $HV=595$ кгс/мм².

Микроструктура материала лопатки удовлетворительная для сплава ЖС26-ВИ. В газовых циркуляционных покрытиях на контактной поверхности бандажной полки толщина слоя составляла в среднем 20 мкм.

После нанесения покрытий проводилось горячее изостатическое прессование. Целью выполнения операции ГИП являлось измельчение зерна β -фазы во внешней зоне покрытий, что благоприятно сказывается на сопротивляемости покрытий растрескиванию.

По завершении процесса ГИП лопатки были визуально осмотрены на предмет механического и другого повреждений. При люминесцентном контроле на поверхности бандажной полки в зоне наплавки свечения люминофора не выявлено.

Фактическая величина наплавки составляла (1,15-1,98) мм. Структура материала наплавки плотная, слоистая, дендритного строения. Отмечается диффузионное взаимодействие наплавки с материалом лопатки до 0,03 мм. Дефектов типа трещин, отслоений и т.п. в зоне взаимодействия наплавки с материалом лопатки не обнаружено (рисунок 4.16).

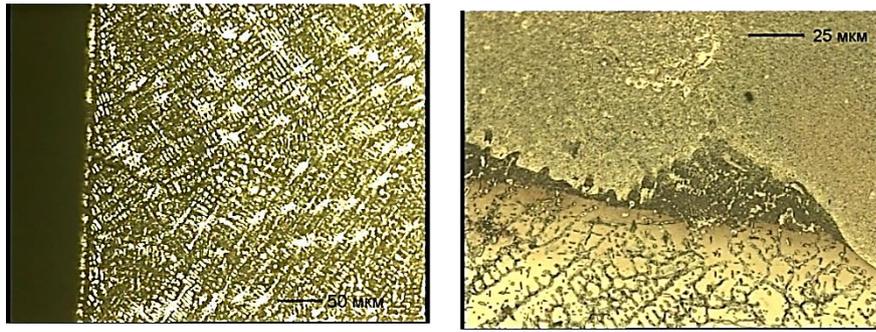


Рисунок 4.16 - Структура наплавки и зона перехода наплавки в материал лопатки (после травления)

Металлографическими исследованиями микрошлифов на оптическом микроскопе установлено, что во всех сечениях на наружной и внутренней поверхностях лопаток присутствует газовое циркуляционное алитирование и хромоалитирование удовлетворительной сплошности.

Структура и химический состав газового циркуляционного алитирования и хромоалитирования после горячего изостатического прессования приведены на рисунке 4.17 и в таблицах 4.16, 4.17.

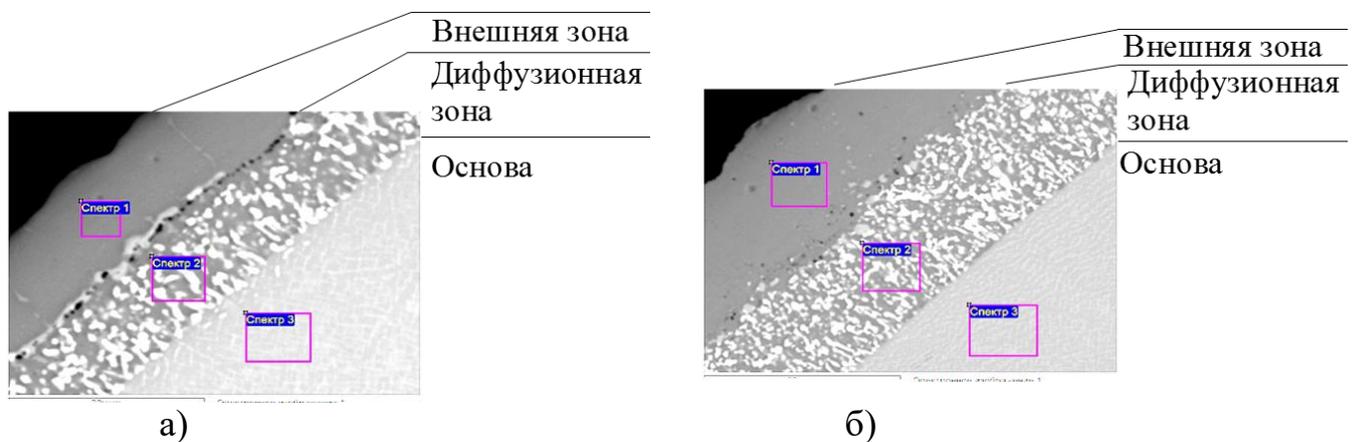


Рисунок 4.17 - Структура покрытия, полученного газовым алитированием (а) и хромоалитированием (б) с горячим изостатическим прессованием на лопатке из сплава ЖС26-ВИ

Таблица 4.16 - Химический состав покрытия, полученного газовым алитированием с горячим изостатическим прессованием на образцах из сплава ЖС26-ВИ

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.							
	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Nb	Mo	W
Внешняя зона	23,53	0,49	2,21	7,36	65,01	-	-	-
Диффузионная зона	10,70	0,80	5,80	8,09	47,09	1,15	1,97	21,39
Основа	6,66	1,00	5,07	9,30	63,89	1,17	1,35	11,57

Таблица 4.17 - Химический состав покрытия, полученного газовым хромоалитированием с горячим изостатическим прессованием на образцах из сплава ЖС26-ВИ

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.							
	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Nb	Mo	W
Внешняя зона	24,86	0,43	5,09	6,65	64,10	-	-	-
Диффузионная зона	12,80	0,89	9,08	8,09	46,92	1,51	1,66	19,04
Основа	6,11	0,97	4,98	9,16	64,35	1,38	1,49	11,58

Как следует из представленных данных, после ГИП покрытия вследствие диффузионных процессов толщина газового циркуляционного алитирования и хромоалитирования практически не изменилась: на наружной поверхности увеличилась с 37-41 мкм до 41-43 мкм, а на поверхности внутренней полости с 17-22 мкм до 20-22 мкм.

Такие отличия обусловлены протеканием диффузионных процессов в покрытии под действием температуры и давления.

Нанесение покрытия ВСДП-11 проводили на установке МАП-2 методом ВПТВЭ. Перед нанесением наружная поверхность катода визуально осматривалась на наличие раковин и пор. Лопатки перед нанесением проходили ультразвуковую очистку в ацетоне и конвективную сушку после промывки.

Люминесцентный контроль дефектов не выявил.

Металлографическим исследованием лопаток установили, что на наружной поверхности лопаток нанесено комбинированное покрытие: газовое

циркуляционное алитирование и хромоалитирование с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 и промежуточным горячим изостатическим прессованием, на поверхности внутренней полости – газовое циркуляционное алитирование и хромоалитирование, соответственно (рисунок 4.18, таблицы 4.18, 4.19).

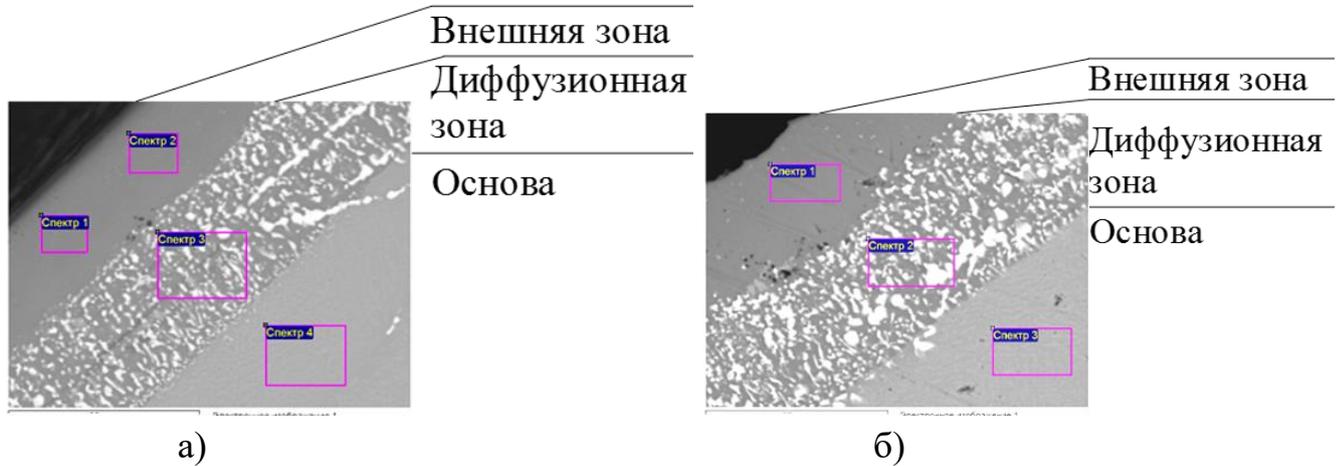


Рисунок 4.18 - Структура покрытий, полученных газовым алитированием (а) и хромоалитированием (б) с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 и промежуточным горячим изостатическим прессованием на лопатке из сплава ЖС26-ВИ

Таблица 4.18 - Химический состав покрытия, полученного газовым алитированием с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 и промежуточным горячим изостатическим прессованием на лопатке из сплава ЖС26-ВИ

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.								
	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Nb	Mo	W	Si
Внешняя зона	27,38	0,56	3,18	7,05	59,81	-	-	1,12	0,9
Диффузионная зона	9,88	1,03	7,72	8,21	52,01	1,30	1,87	17,98	-
Основа	5,76	1,02	4,95	9,44	65,02	1,23	1,35	11,24	-

Таблица 4.19 - Химический состав покрытия, полученного газовым хромоалитированием с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 и промежуточным горячим изостатическим прессованием на лопатке из сплава ЖС26-ВИ

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.								
	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Nb	Mo	W	Si
Внешняя зона	28,00	0,79	5,65	7,65	55,68	-	-	1,22	0,81
Диффузионная зона	10,09	1,17	8,18	8,54	46,40	1,88	1,63	22,11	-
Основа	6,16	1,56	4,81	8,63	64,73	1,30	1,76	11,04	-

Как следует из полученных результатов, после нанесения на лопатки конденсационного покрытия ВСДП-11, максимальное содержание алюминия при газовом циркуляционном алитировании и хромоалитировании с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 и промежуточным горячим изостатическим прессованием во внешней зоне покрытия увеличилось с 22-24% до 27-28%. При этом, отмечается наличие кремния до ~1%, содержащегося в катоде из сплава ВСДП-11.

Общая толщина комбинированных покрытий составила 61-65 мкм.

В таблице 4.20 представлены сводные данные по толщине и содержанию алюминия в покрытии.

Из таблицы видно, что комбинированные покрытия, полученные газовым алитированием и хромоалитированием с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 и промежуточным горячим изостатическим прессованием по толщине и содержанию алюминия, позволяют обеспечить достаточную защиту от агрессивной газовой среды. Для проверки этого были проведены испытания на жаростойкость.

Таблица 4.20 - Сводные данные по толщине покрытий и содержанию алюминия в комбинированных защитных покрытиях

	Вид покрытия					
	ГЦА	ГЦА+ГИП	ГЦА+ГИП+ ВСДП-11	ГЦХА	ГЦХА+ГИП	ГЦХА+ГИП+ ВСДП-11
Толщина покрытия, мкм	$\frac{40}{20}$	$\frac{42}{22}$	$\frac{64}{22}$	$\frac{41}{19}$	$\frac{43}{21}$	$\frac{65}{22}$
<i>наружная</i> поверхн. <i>внутренняя</i>						
Содержание алюминия, %	$\frac{26}{23}$	$\frac{23}{19}$	$\frac{27}{21}$	$\frac{27}{22}$	$\frac{24}{20}$	$\frac{28}{22}$
<i>наружная</i> поверхн. <i>внутренняя</i>						

4.2 Исследование жаростойкости комбинированных покрытий на лопатках турбин, полученных газовым циркуляционным алитированием и хромоалитированием

4.2.1 Исследование жаростойкости газового циркуляционного алитированного и хромоалитированного покрытия с применением горячего изостатического прессования на лопатках турбин

Известно, что хром повышает жаростойкость диффузионных алюминидных покрытий на никелевых сплавах при пониженном содержании алюминия, увеличивая, таким образом, срок службы защитного покрытия и ресурс работы рабочих лопаток ТВД.

Для оценки влияния полученной разницы в содержании хрома во внешней зоне газового циркуляционного алитирования и хромоалитирования на длительность работы покрытий были проведены сравнительные испытания на жаростойкость образцов лопатки с газовым циркуляционным алитированием и хромоалитированием после операций ГИП.

Испытания на жаростойкость выполняли при температуре 1050 °С до 100 часов выдержки с последующей дополнительной выдержкой еще 100 часов при температуре 1100 °С.

На электронном микроскопе исследовали толщину, состояние и химический состав покрытий после 20, 50, 100 и 200 часов выдержки. Соответствующие состояния структуры покрытий после температурной выдержки показаны на рисунках 4.19-4.21. В таблицах №4.21-4.26 представлен химический состав покрытий.

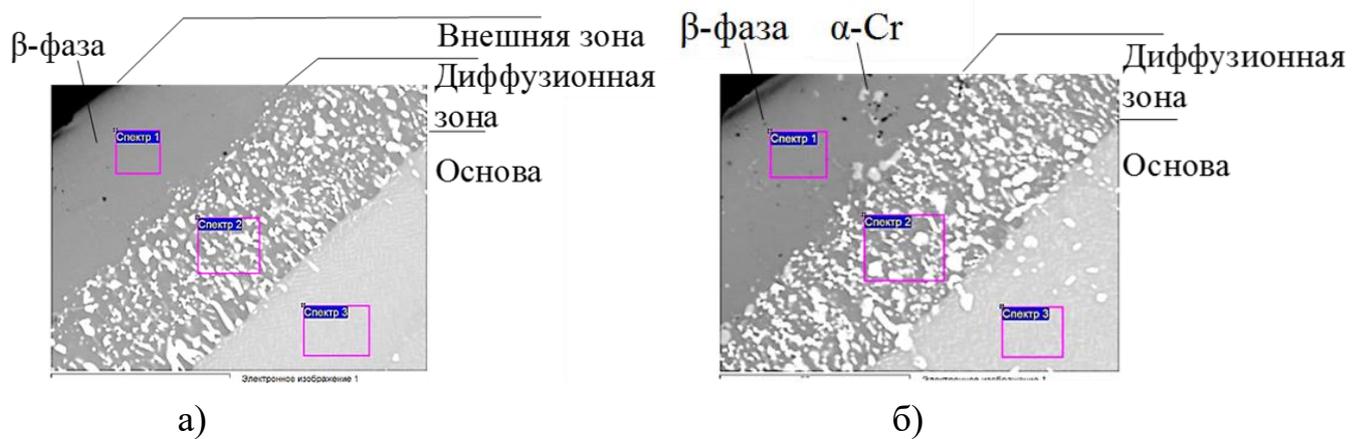


Рисунок 4.19 – Структура покрытий, полученных газовым алитированием (а) и хромоалитированием (б) с горячим изостатическим прессованием на лопатках из сплава ЖС26-ВИ после 20 часов испытаний на жаростойкость при температуре 1050 °С

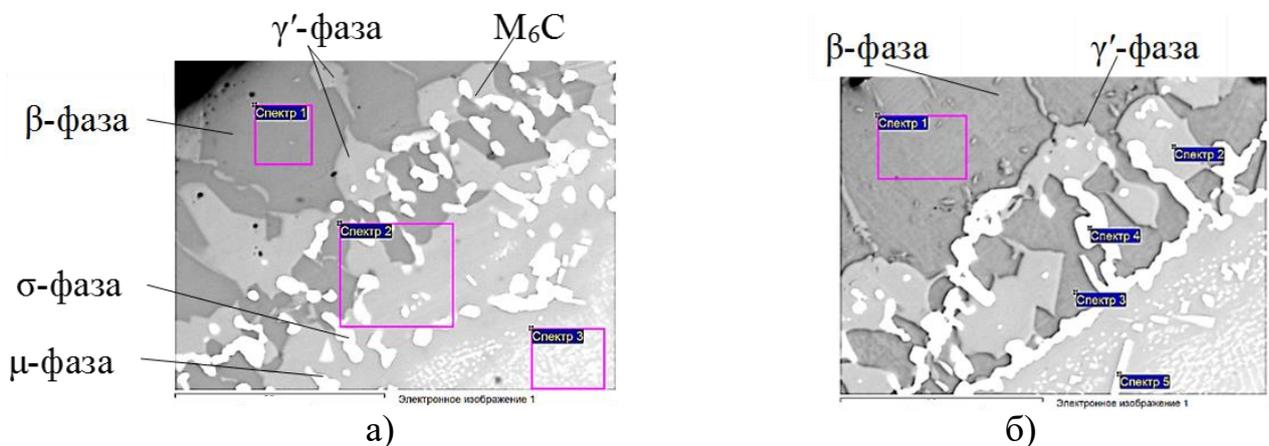


Рисунок 4.20 – Структура покрытий, полученных газовым алитированием (а) и хромоалитированием (б) с горячим изостатическим прессованием на лопатках из сплава ЖС26-ВИ после 100 часов испытаний на жаростойкость при температуре 1050 °С

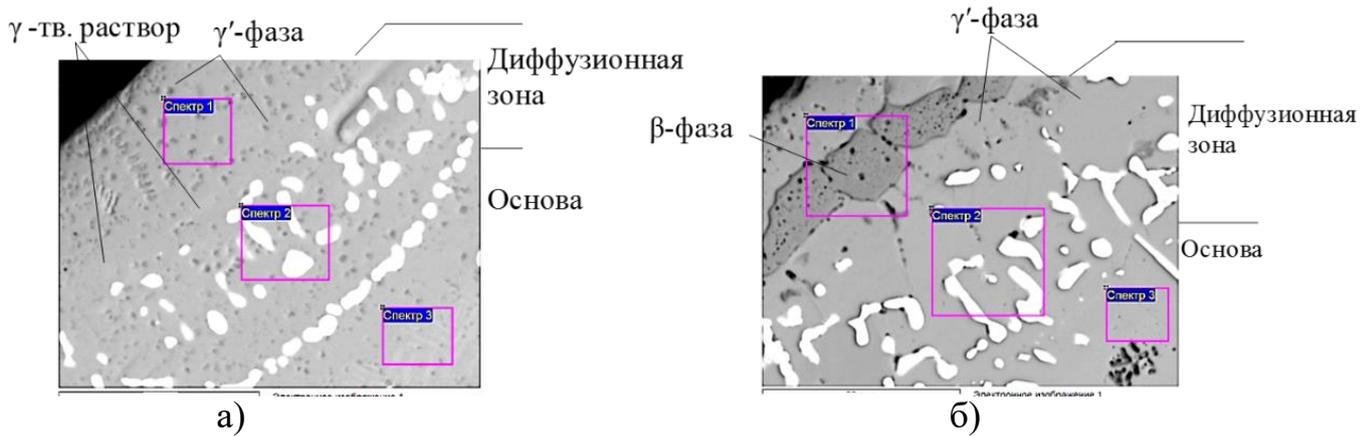


Рисунок 4.21 - Структура покрытий, полученных газовым алитированием (а) и хромоалитированием (б) с горячим изостатическим прессованием на лопатках из сплава ЖС26-ВИ после 200 часов испытаний на жаростойкость при температуре 1050 °С

Таблица 4.21 - Химический состав покрытия, полученного газовым алитированием с горячим изостатическим прессованием на лопатках из сплава ЖС26-ВИ после 20 часов испытаний на жаростойкость при температуре 1050 °С

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.							
	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Nb	Mo	W
Внешняя зона	20,61	0,66	3,80	7,28	67,19	-	-	0,47
Диффузионная зона	11,67	1,01	7,17	8,22	46,95	2,49	2,18	20,32
Основа	5,97	1,05	5,51	9,16	63,02	1,28	1,82	12,18

Таблица 4.22 - Химический состав покрытия, полученного газовым хромоалитированием с горячим изостатическим прессованием на лопатках из сплава ЖС26-ВИ после 20 часов испытаний на жаростойкость при температуре 1050 °С

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.							
	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Nb	Mo	W
Внешняя зона	20,34	0,67	5,48	7,06	65,84	-	-	0,62
Диффузионная зона	11,88	1,63	7,35	7,47	47,28	5,09	1,63	17,67
Основа	5,90	1,03	5,10	9,22	63,65	1,41	1,57	12,13

Таблица 4.23 - Химический состав покрытия, полученного газовым алитированием с горячим изостатическим прессованием на лопатках из сплава ЖС26-ВИ после 100 часов испытаний на жаростойкость при температуре 1050 °С

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.							
	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Nb	Mo	W
Внешняя зона	17,71	0,47	4,23	8,69	68,26	-	-	0,63
Диффузионная зона	9,66	1,04	5,50	8,14	61,7	0,97	1,17	11,82
Основа	6,65	1,02	5,66	9,57	62,83	1,14	1,47	11,66

Таблица 4.24 - Химический состав покрытия, полученного газовым хромоалитированием с горячим изостатическим прессованием на лопатках из сплава ЖС26-ВИ после 100 часов испытаний на жаростойкость при температуре 1050 °С

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.							
	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Nb	Mo	W
Внешняя зона	19,43	0,52	5,73	7,99	65,50	-	-	0,83
Диффузионная зона	9,71	1,30	5,42	8,82	60,65	1,51	0,65	11,94
Основа	7,27	1,15	4,72	8,44	63,64	1,47	1,13	12,18

Таблица 4.25 - Химический состав покрытия, полученного газовым алитированием с горячим изостатическим прессованием на лопатках из сплава ЖС26-ВИ после 100 часов испытаний на жаростойкость при температуре 1100 °С (суммарно 200 часов испытаний)

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.							
	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Nb	Mo	W
Внешняя зона	9,29	0,81	4,47	8,18	69,23	1,22	0,72	6,08
Диффузионная зона	5,96	0,73	5,74	7,60	52,82	1,66	2,12	23,37
Основа	8,09	0,96	5,69	9,84	65,27	1,05	0,70	8,41

Таблица 4.26 - Химический состав покрытия, полученного газовым хромоалитированием с горячим изостатическим прессованием на лопатках из сплава ЖС26-ВИ после 100 часов испытаний на жаростойкость при температуре 1100 °С (суммарно 200 часов испытаний)

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.							
	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Nb	Mo	W
Внешняя зона	17,26	0,77	5,14	8,01	62,56	0,76	0,20	5,37
Диффузионная зона	6,21	0,71	7,18	7,92	50,12	1,36	1,96	24,52
Основа	9,69	1,06	4,53	8,86	67,73	1,31	0,50	6,31

В таблицах 4.27 и 4.28 представлены сводные данные по результатам испытаний на жаростойкость лопаток с газовым циркуляционным алитированием и хромоалитированием с горячим изостатическим прессованием.

Для сравнительного анализа изменения состояния покрытий в процессе испытания на жаростойкость на рисунках 4.22-4.25 показано изменение толщины покрытий, содержание алюминия и хрома во внешней зоне покрытий на наружной поверхности и на поверхности внутренней полости лопаток.

Таблица 4.27 – Результаты испытаний на жаростойкость лопаток с газовым алитированием и горячим изостатическим прессованием правит цифры

№	Температура испытания, °С	Время выдержки, ч	Средняя толщина покрытия, мкм		Содержание Al и Cr, % мас. во внешней зоне			
			Наружная поверхность	Внутренняя поверхность	Наружная поверхность		Внутренняя поверхность	
					Al	Cr	Al	Cr
1	1050	20	43-48	23-27	19-21	3,5-4,0	19-20	3,3-3,6
2	1050	50	46-50	26-29	18-19	3,5-4,3	18-19	3,5-4,0
3	1050	100	47-50	28-30	17-18	3,5-4,5	16-17	3,5-4,0
4	1100	200	48-51	28-31	9-10	4,0-5,0	9-10	4,0-5,0

Таблица 4.28 – Результаты испытаний на жаростойкость лопаток с газовым хромоалитированием и горячим изостатическим прессованием правит цифры

№	Температура испытания, °С	Время выдержки, ч	Средняя толщина покрытия, мкм		Содержание Al и Cr, % мас. во внешней зоне			
			Наружная поверхность	Внутренняя поверхность	Наружная поверхность		Внутренняя поверхность	
					Al	Cr	Al	Cr
1	1050	20	43-47	22-26	19-21	5,0-6,0	19-21	5,0-6,0
2	1050	50	45-49	25-29	19-20	5,0-6,0	19-21	5,0-6,0
3	1050	100	46-50	27-30	19-20	5,0-6,0	19-20	5,0-6,0
4	1100	200	47-50	28-31	17-18	5,0-5,5	9-10	4,0-5,0

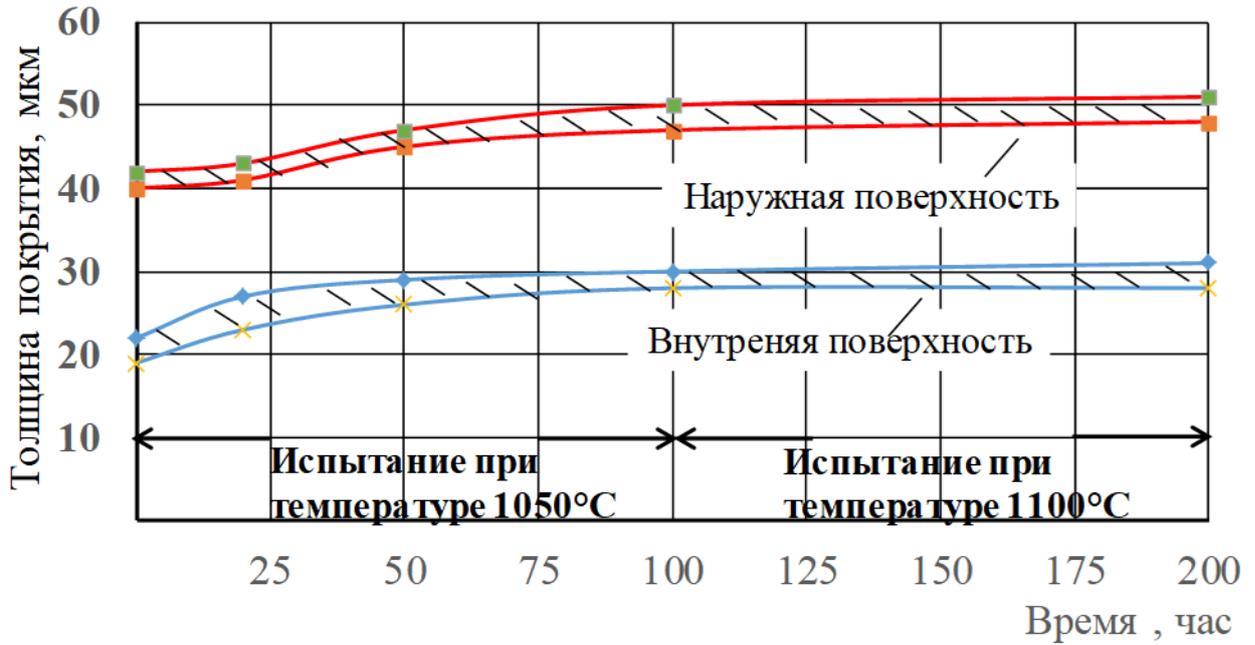


Рисунок 4.22 - Толщина покрытия, полученного газовым алитированием с горячим изостатическим прессованием на наружной поверхности и на поверхности внутренней полости лопатки из сплава ЖС26-ВИ после испытания на жаростойкость (1050 °C, 100 часов + 1100 °C, 100 часов)

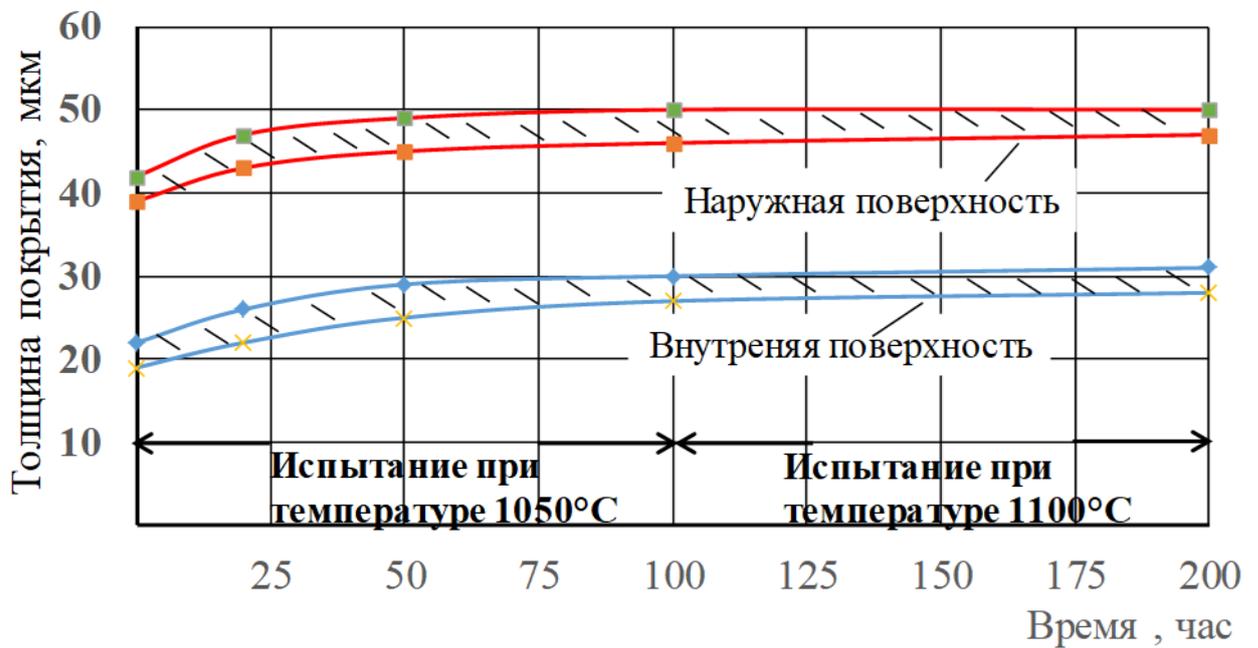


Рисунок 4.23 - Толщина покрытия, полученного газовым хромоалитированием с горячим изостатическим прессованием на наружной поверхности и на поверхности внутренней полости лопатки из сплава ЖС26-ВИ после испытания на жаростойкость (1050 °C, 100 часов + 1100 °C, 100 часов)

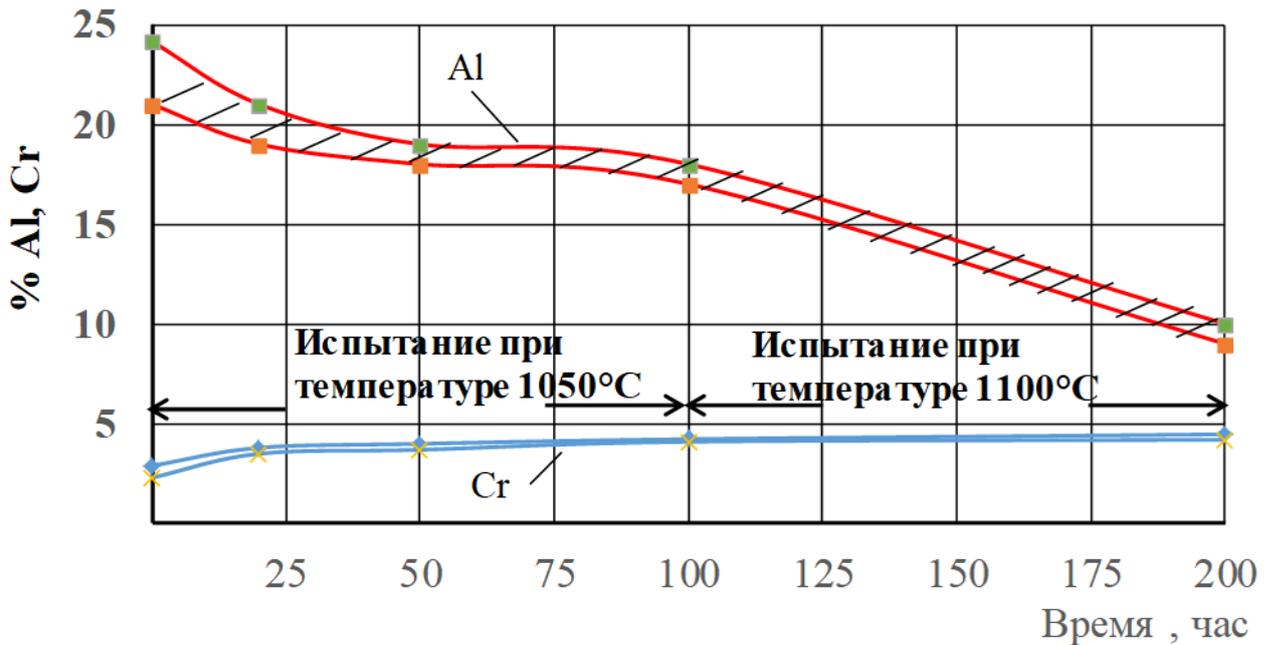


Рисунок 4.24 - Содержание Al и Cr (% , мас.) в покрытии полученном газовой алитацией с горячим изостатическим прессованием на наружной поверхности лопатки из сплава ЖС26-ВИ после испытания на жаростойкость (1050 °C, 100 часов + 1100 °C, 100 часов).

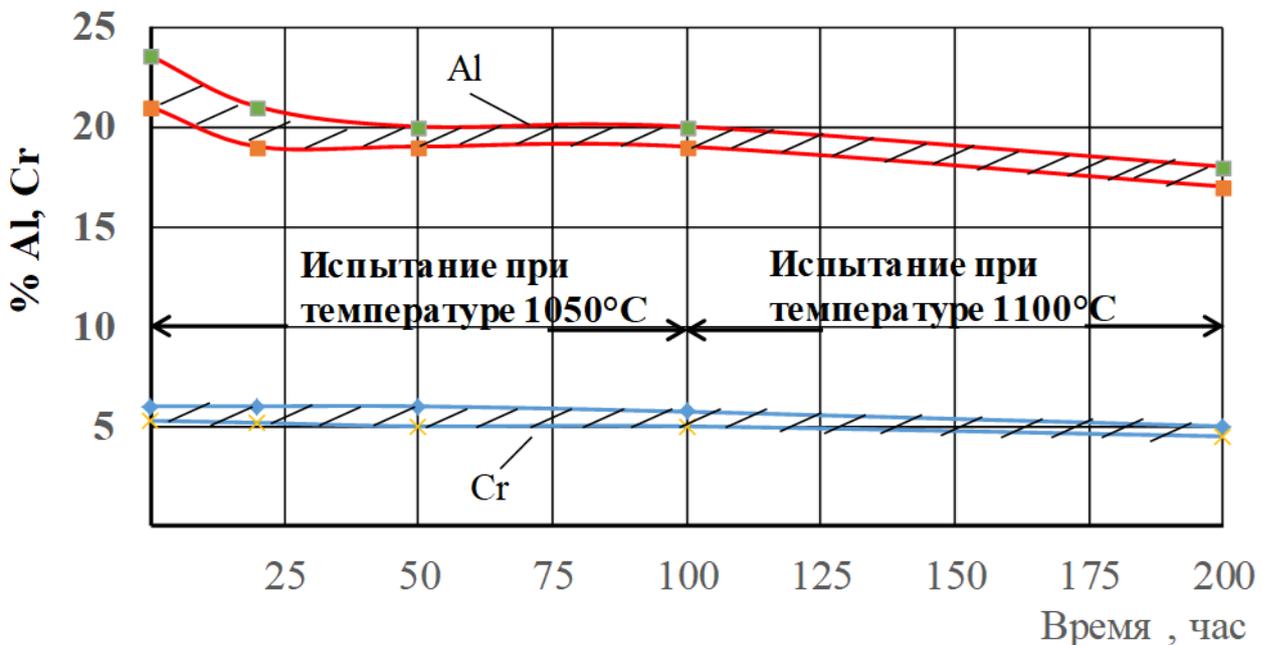


Рисунок 4.25 - Содержание Al и Cr (% , мас.) в покрытии полученном газовой хромоалитацией с горячим изостатическим прессованием на наружной поверхности лопатки из сплава ЖС26-ВИ после испытания на жаростойкость (1050 °C, 100 часов + 1100 °C, 100 часов).

Как следует из результатов испытаний, после 20 часов наблюдается увеличение толщины покрытия, полученного методами газового циркуляционного алитирования и хромоалитирования с горячим изостатическим прессованием: на наружной поверхности с 40-42 до 43-48 мкм, на поверхности внутренней полости с 20-23 до 23-27 мкм. Содержание алюминия во внешней зоне обоих покрытий стабилизировалось в диапазоне значений 19-21%, при этом содержание хрома составило 3-4% для алитированного покрытия и 5-6% для хромоалитированного покрытия. Во внешней зоне обоих покрытий на поверхности внутренней полости по границам жаростойкой β -фазы появляются тонкие прослойки γ' -фазы с меньшим содержанием алюминия $\sim 9\%$.

После 50 часов испытаний толщина покрытий на наружной поверхности практически не изменилась, составив 46-50 мкм, на поверхности внутренней полости толщина покрытий немного увеличилась до 26-29 мкм. Содержание алюминия во внешней зоне алитированного покрытия уменьшилось до $\sim 18,5\%$, в то время как в хромоалитированном покрытии содержание алюминия осталось неизменным $\sim 20\%$. Содержание хрома в алитированном покрытии составило $\sim 4\%$, а в хромоалитированном покрытии $\sim 6\%$. Внешний вид обоих покрытий существенно видоизменился. В обоих покрытиях выросло количество γ' -фазы, в том числе и в диффузионной зоне. На наружной поверхности лопатки во внешней зоне хромоалитированного покрытия γ' -фаза имеет вид тонких прослоек по границам зерен β -фазы, а в алитированном покрытии, помимо этого, наблюдаются также и крупные участки γ' -фазы непосредственно внутри зерен β -фазы.

После 100 часов испытаний толщина покрытий не изменилась. Содержание алюминия во внешней зоне алитированного покрытия уменьшилось до $\sim 17,5\%$, при содержании хрома $\sim 4\%$. В хромоалитированном покрытии содержание алюминия и хрома практически не изменилось, составив $\sim 19,5\%$ Al и $\sim 5,5\%$ Cr. Количество γ' -фазы во внешней зоне алитированного покрытия возрастает по мере уменьшения содержания алюминия. Во внутренней полости лопатки в диффузионной зоне покрытия β -фаза практически отсутствует.

Под внешней зоной покрытий наблюдаются частицы карбидов M_6C . В диффузионной зоне можно обнаружить μ – фазу на основе $(Ni,Co)Nb$ и σ – фазу на основе (W, Co) .

После дополнительной выдержки в течении 100 часов при повышенной температуре 1100 °С в алитированном покрытии произошло полное превращение β -фазы в γ' -фазу с содержанием алюминия ~9%. В то же время, в хромоалитированном покрытии на наружной поверхности еще имеется слой жаростойкой β -фазы, при этом, во внешней зоне среднее содержание алюминия составляет ~17%, а хрома ~5%. На поверхности внутренней полости лопатки в хромоалитированном покрытии также β -фаза полностью преобразовалась в γ' -фазу с содержанием алюминия ~9%. Такое быстрое снижение содержания алюминия в алитированном и хромоалитированном покрытии во внутренней полости лопаток при повышенной температуре 1100 °С объясняется меньшей его толщиной: 20-23 мкм по сравнению с 40-42 мкм на наружной поверхности.

Таким образом, лопатки турбин с покрытием, полученным газовым хромоалитированием с горячим изостатическим прессованием в процессе испытания на жаростойкость показали свое преимущество по сравнению с лопатками турбин с покрытием, полученным газовым алитированием с горячим изостатическим прессованием, как по содержанию алюминия и хрома, так и по долговечности работы при повышенной температуре.

4.2.2 Исследование жаростойкости комбинированных покрытий на лопатках турбин с применением горячего изостатического прессования

На электронном микроскопе исследовали толщину, состояние и химический состав покрытий после 20, 50, 100 часов выдержки при температуре 1050 °С и после 20, 50, 100 часов выдержки при температуре 1100 °С. Соответствующие состояния покрытий после температурной выдержки показаны на рисунках 4.26, 4.27. Химический состав покрытий приведен в таблицах 4.29-4.32.

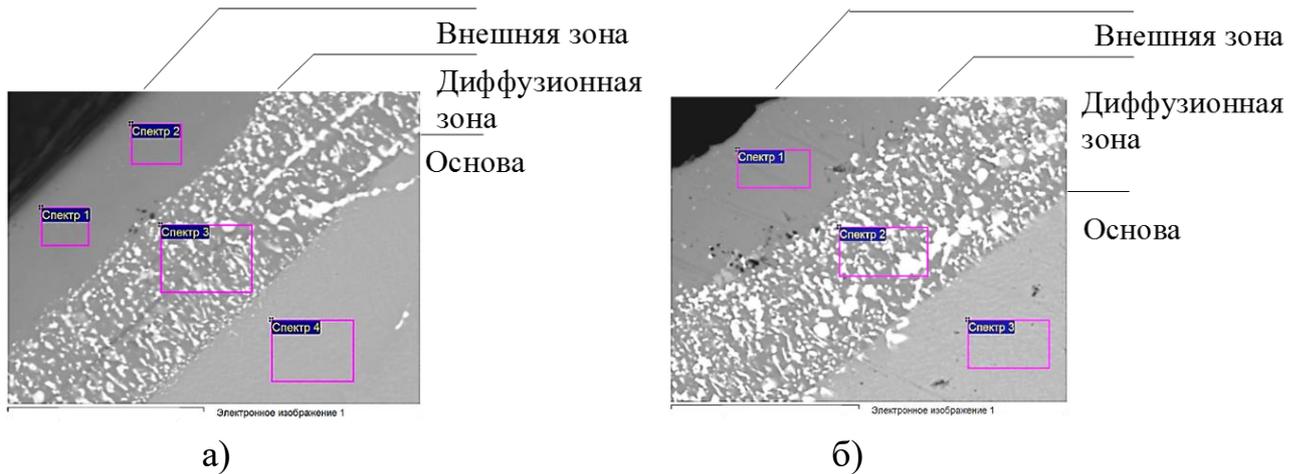


Рисунок 4.26 – Структура покрытий, полученных газовым алитированием (а) и хромоалитированием (б) с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 и промежуточным горячим изостатическим прессованием на лопатках из сплава ЖС26-ВИ

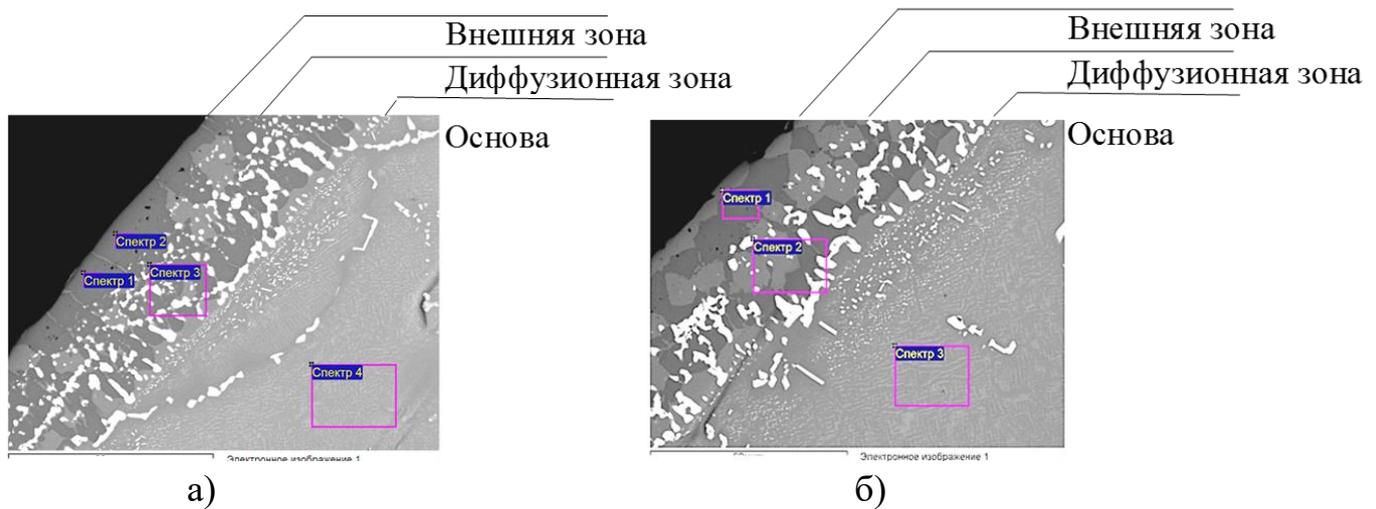


Рисунок 4.27 – Структура покрытий, полученных газовым алитированием (а) и хромоалитированием (б) с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 и промежуточным горячим изостатическим прессованием на лопатках из сплава ЖС26-ВИ после 100 часов испытаний на жаростойкость при температуре 1050 °С

Таблица 4.29 - Химический состав покрытия, полученного газовым алитированием с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 и промежуточным горячим изостатическим прессованием на лопатках из сплава ЖС26-ВИ

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.								
	Al	Si	Ti	Cr	Co	Ni	Nb	Mo	W
Внешняя зона	27,34	1,10	0,40	2,10	6,46	62,6	-	-	-
Диффузионная зона	12,98	-	1,37	6,40	8,13	46,65	1,82	1,75	20,33
Основа	6,15	-	1,05	5,02	9,13	63,83	1,16	1,58	12,08

Таблица 4.30 - Химический состав покрытия, полученного газовым хромоалитированием с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 и промежуточным горячим изостатическим прессованием на лопатках из сплава ЖС26-ВИ

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.								
	Al	Si	Ti	Cr	Co	Ni	Nb	Mo	W
Внешняя зона	27,23	0,97	0,40	3,69	6,36	61,35	-	-	-
Диффузионная зона	13,98	-	0,83	8,63	8,29	43,51	2,22	2,51	20,03
Основа	6,85	-	1,03	4,82	8,83	63,15	1,64	1,70	11,98

Таблица 4.31 - Химический состав покрытия, полученного газовым алитированием с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 и промежуточным горячим изостатическим прессованием на лопатках из сплава ЖС26-ВИ после 100 часов испытаний на жаростойкость при температуре 1050 °С

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.							
	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Nb	Mo	W
Внешняя зона	18,51	0,53	5,10	7,90	66,86	-	-	1,10
Диффузионная зона	11,99	0,78	4,35	7,11	57,98	1,19	1,48	15,12
Основа	5,85	0,87	4,79	9,43	62,74	1,30	1,39	13,63

Таблица 4.32 - Химический состав покрытия, полученного газовым хромоалитированием с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 и промежуточным горячим изостатическим прессованием на лопатках из сплава ЖС26-ВИ после 100 часов испытаний на жаростойкость при температуре 1050 °С

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.							
	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Nb	Mo	W
Внешняя зона	19,62	0,65	5,57	8,16	64,99	-	-	1,01
Диффузионная зона	10,89	0,87	5,85	7,87	57,71	1,32	1,11	14,38
Основа	6,12	1,00	4,94	9,25	63,01	1,62	1,52	12,55

После 25 часов выдержки толщина комбинированных покрытий, полученных газовым алитированием и хромоалитированием с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 и промежуточным горячим изостатическим прессованием на наружной поверхности лопаток увеличилась с 58-62 мкм до 63-66 мкм, на поверхности внутренней полости толщина алитированного и хромоалитированного покрытий увеличилась, с 18-22 мкм до 24-28 мкм.

При этом, содержание алюминия в обоих случаях существенно уменьшилось с исходных 26-28% до значений 17-20%. Следует также отметить появление в комбинированных покрытиях тонких прожилков γ' -фазы по границам β -фазы.

После 50 и 75 часов выдержки толщина комбинированных покрытий на наружной поверхности лопаток и покрытий на поверхности внутренней полости 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, полученных газовым алитированием и хромоалитированием с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 и промежуточным горячим изостатическим прессованием на наружной поверхности и в алитированном и хромоалитированном покрытиях на поверхности внутренней полости не обнаружили существенных изменений ни по толщине, ни по содержанию алюминия, ни по количеству γ' -фазы.

Таким образом после 100 часов выдержки при температуре 1050 °С существенного различия между комбинированными покрытиями полученных газовым алитированием и хромоалитированием с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 и промежуточным горячим изостатическим прессованием не выявлено.

Для оценки поведения покрытий при повышенных температурах сравнительные испытания на жаростойкость при температуре 1100 °С были продолжены еще до 200 часов.

Характерный вид комбинированных покрытий, полученных газовым алитированием и хромоалитированием с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 и промежуточным горячим изостатическим прессованием после выдержки при температуре 1100 °С представлен на рисунке 4.28 и в таблицах 4.33-4.34.

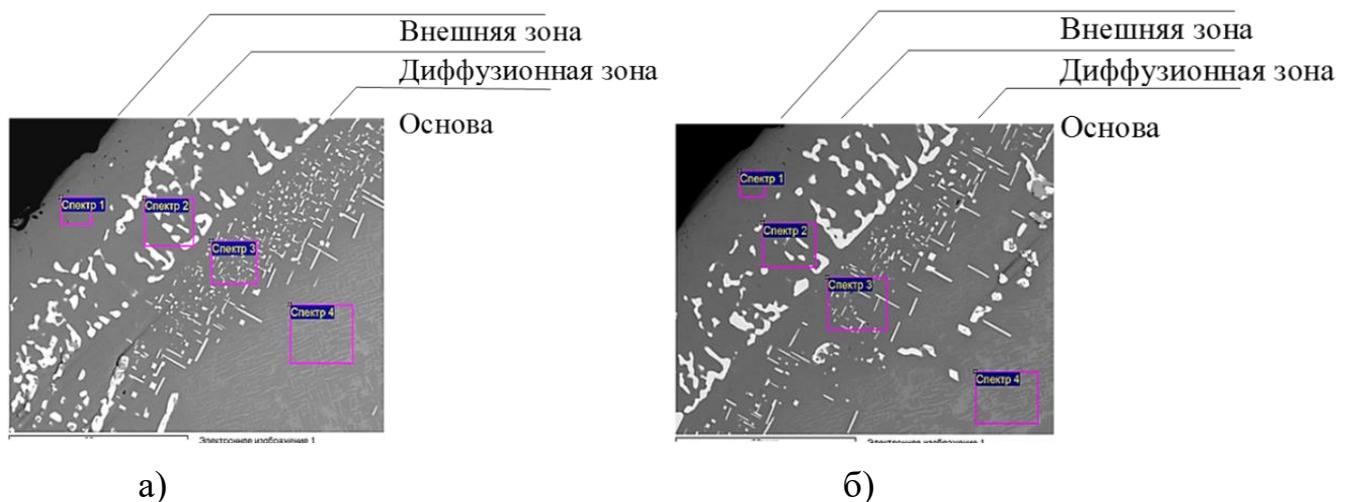


Рисунок 4.28 – Структура покрытий, полученных газовым алитированием (а) и хромоалитированием (б) с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 и промежуточным горячим изостатическим прессованием на лопатках из сплава ЖС26-ВИ после 100 часов испытаний (в сумме 200 часов) на жаростойкость при температуре 1100 °С

Таблица 4.33 - Химический состав покрытия, полученного газовым алитированием с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 и промежуточным горячим изостатическим прессованием на лопатках из сплава ЖС26-ВИ после 100 часов испытаний на жаростойкость при температуре 1100 °С (в сумме 200 часов)

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.							
	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Nb	Mo	W
Внешняя зона	9,84	1,23	3,56	7,39	69,63	1,68	0,73	5,94
Диффузионная зона	6,88	1,11	3,87	8,72	55,94	1,86	1,71	19,91
Основа	7,00	1,07	5,34	9,46	62,23	1,38	1,41	12,10

Таблица 4.34 - Химический состав покрытия, полученного газовым хромоалитированием с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 и промежуточным горячим изостатическим прессованием на лопатках из сплава ЖС26-ВИ после 100 часов испытаний на жаростойкость при температуре 1100 °С (в сумме 200 часов)

Участки анализа	Содержание элементов, % мас.							
	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Nb	Mo	W
Внешняя зона	15,74	1,57	4,56	8,67	61,16	1,68	0,83	5,79
Диффузионная зона	10,20	0,90	5,20	8,37	53,24	1,67	1,34	19,08
Основа	6,26	1,06	5,40	9,54	61,57	1,54	1,42	13,21

После 100 часов выдержки в покрытии полученного 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 полученного газовым алитированием с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 и промежуточным горячим изостатическим прессованием содержание алюминия снизилось до 8-10%. Содержание хрома в покрытии полученного газовым хромоалитированием с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 и промежуточным горячим изостатическим прессованием несколько выше на 1,0-1,5%, что также способствует увеличению ресурса лопаток турбины.

На основании проведенных испытаний установлено, что покрытие, полученное газовым хромоалитированием с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 и промежуточным горячим изостатическим прессованием, превосходит покрытие, полученное газовым алитированием с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 и промежуточным горячим изостатическим прессованием по характеристикам жаростойкости. На рисунке 4.29 представлена схема технологического процесса нанесения комбинированного покрытия.

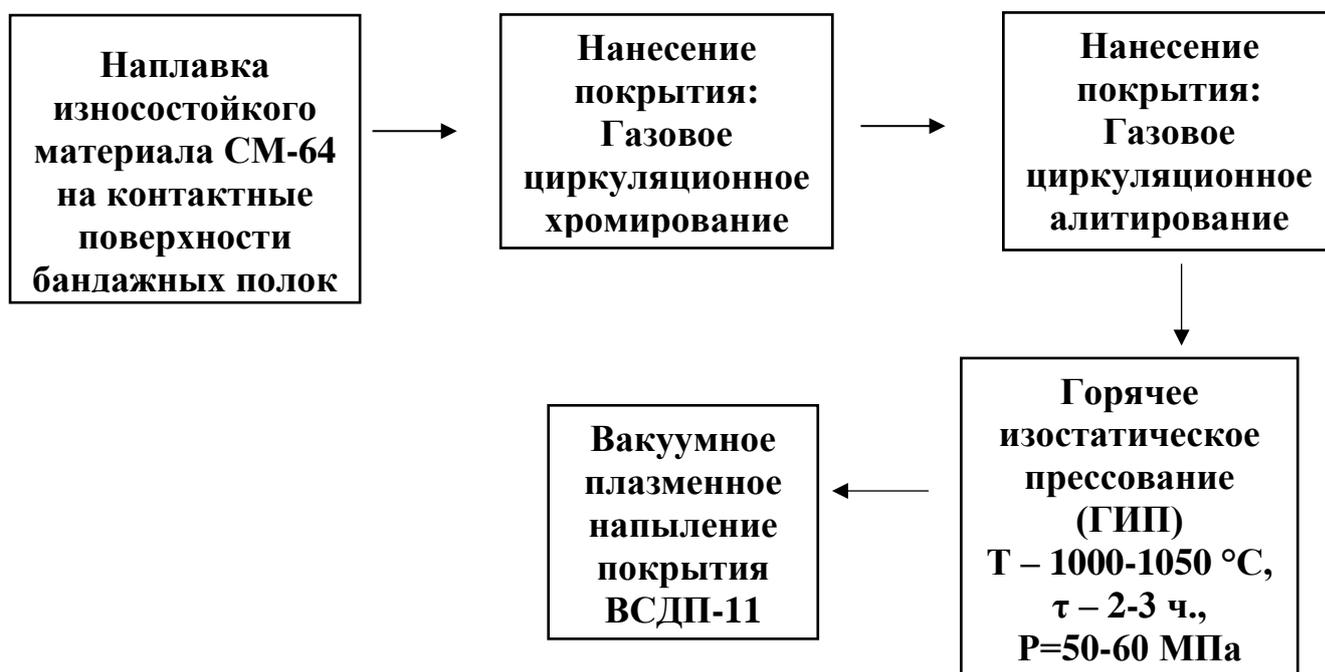


Рисунок 4.29 – Схема технологического процесса нанесения комбинированного покрытия, полученного методами газового циркуляционного хромоалитирования и вакуумно-плазменного напыления ВСДП-11 с промежуточным горячим изостатическим прессованием на лопатках ТВД с наплавкой износостойкого материала СМ-64

Наплавку износостойкого материала марки СМ-64 на бандажные полки лопаток турбины проводили в среде аргона ручной сваркой неплавящимся электродом.

Выбор хромоалитированного покрытия обусловлен достаточно высокими коррозионностойкими свойствами при повышенных температурах более 1050 °С. Подтверждено, что хром повышает жаростойкость диффузионных алюминидных покрытий на никелевых сплавах при пониженном содержании алюминия, увеличивая, таким образом, долговечность лопаток турбин с покрытием.

Благодаря горячему изостатическому прессованию уменьшается размер зерна покрытия в 3-4 раза, что положительно сказывается на его пластичности и усталостной прочности лопаток турбин.

Поскольку при ГИП наблюдается снижение максимального содержания алюминия в покрытии для увеличения содержания алюминия и повышения ресурса лопаток турбин после ГИП наносили конденсационное покрытие ВСДП-11 методом ВПТВЭ.

Выводы по главе 4

1. Установлены режимы нанесения ГЦА- и ГЦХА-покрытий на лопатках турбины с наплавкой износостойкого сплава СМ-64 при которых толщины сформированных покрытий составляют: 38-42 мкм на наружной поверхности и 18-22 мкм на поверхности внутренней полости.
2. Экспериментально установлено, что горячее изостатическое прессование лопаток турбины с алитированным 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 на поверхности внутренней полости лопаток в 3-4 раза и повышение предела выносливости на 40-50МПа.
3. Во внешней зоне ГЦА-покрытия содержание алюминия составляло 26%, а хрома 1,8%.
Во внешней зоне ГЦХА-покрытия содержание алюминия составляло 26%, а хрома 5,5%.

4. После горячего изостатического прессования толщина покрытий составляет: 40-43 мкм. Содержание алюминия в обоих покрытиях уменьшилось до 20-24%. Содержание хрома в ГЦА-покрытии увеличилось до 2,7%, в ГЦХА-покрытии содержание хрома не изменилось (5,0-6,0%).
5. После 20 часов выдержки по границам жаростойкой β -фазы появляются тонкие прослойки γ' -фазы. Толщина ГЦА- и ГЦХА-покрытий на наружной поверхности увеличилась до 43-48 мкм. Содержание алюминия во внешней зоне покрытий стабилизировалось в диапазоне значений 19-21%, содержание хрома составило 3-4% для ГЦА-покрытия и 5-6% для ГЦХА-покрытия. Отмечается появление во внешней зоне обоих покрытий вольфрама до 0,4-0,6%.
6. После 100 часов испытаний на жаростойкость при температуре 1050 °С толщина ГЦА- и ГЦХА-покрытий на наружной поверхности лопатки не изменилась. Содержания алюминия во внешней зоне ГЦА- покрытия снизилось до ~17,5%, а хрома не изменилось (~4%). В ГЦХА- покрытии содержание и алюминия и хрома осталось неизменным, составив, соответственно, ~19,5% и ~5,5%. Содержание вольфрама во внешней зоне покрытий составило 0,6-0,8%.
7. После дополнительной 100 часовой выдержки при повышенной температуре 1100°С в ГЦА-покрытии содержание алюминия ~9%, а хрома ~4%. Среднее содержание алюминия во внешней зоне ГЦХА- покрытия составило ~17%, хрома ~5%. Отмечается во внешней зоне обоих покрытий значительное увеличение содержания вольфрама: в ГЦА- покрытии до 6%, в ГЦХА-покрытии до 5%, а также появление элементов ниобия и молибдена.
8. Установлено, что после испытаний на жаростойкость содержание алюминия в ГЦХА-покрытии существенно выше, чем в ГЦА- покрытии, что предопределяет преимущество рабочих лопаток ТВД с ГЦХА-покрытием при работе при температурах выше 1050 °С.
9. Введение хрома в покрытие значительно замедляет расход алюминия на создание защитной оксидной пленки при окислении.

10. Сравнительными испытаниями на жаростойкость при температурах 1050 °С и 1100 °С лопаток турбины с покрытиями, полученными газовым алитированием и хромоалитированием с вакуумно-плазменным напылением ВСДП-11 и промежуточным горячим изостатическим прессованием установлено, что лопатки турбин с покрытием ГЦХА+ГИП+ВСДП-11 обладают более высокой долговечностью, чем лопатки турбин с покрытием ГЦА+ГИП+ВСДП-11.
11. После 200 часов выдержки на воздухе при температурах 1050 °С и 1100 °С под покрытиями всех исследуемых вариантов в структуре основного металла формируются нестехиометрические нитриды (Me_xN), появление которых обусловлено диффузией азота воздуха через покрытие в сплав.
12. Разработана технология нанесения комбинированного покрытия методами ГЦА и ГЦХА лопаток турбины с наплавкой износостойкого сплава СМ-64 с последующим горячим изостатическим прессованием (ГИП) и напылением покрытия ВСДП-11 методом ВПТВЭ.
13. По результатам работы составлен Акт №0102/09-744 от 04.04.2024г. (Приложение), подтверждающий реализацию разработанных способов в опытном промышленном производстве ГТД.

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 Ni₃Al и включениями силицидов хрома во внешней зоне Cr₅Si₃ и CrSi₂.

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 итрий в покрытии отсутствует, что подтверждает его роль только в качестве раскислителя при формировании покрытия. Установлено, что итрий 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 °С 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 TiO_2 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 ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каблов Е.Н. Литые лопатки газотурбинных двигателей (сплавы, технология, покрытия). М.: Наука, 2001. 622 с.
2. Абраимов Н.В., Елисеев Ю.С., Крымов В.В. Материаловедение. Технология конструкционных материалов. Учебник для ВУЗов/ Под ред. Н.В. Абраимова –М.: изд. МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2005. 560с.
3. Абраимов Н.В., Гейкин В.А., Овчинников В.В. Самойленко В.М., Шаронова Н.И. Материаловедение и технологии материалов. М.: Наука и технологии. 2021. 512с.
4. Абраимов Н.В., Елисеева Ю.С. Химико-термическая обработка жаропрочных сталей и сплавов. М.: Интермет Инжиниринг. 2001. 622 с.
5. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Демонис И.М. Никелевые литейные жаропрочные сплавы нового поколения ГТД: Сб. «Авиационные материалы и технологии». Юбилейный науч.-техн. сб. (приложение к журналу «Авиационные материалы и технологии»). – М.: ВИАМ. 2012. С. 36–52.
6. 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.
7. Мубояджян С.А., Галоян А.Г. Диффузионные алюминидные покрытия для защиты поверхности внутренние полости монокристаллических лопаток турбин из рений- и рений-рутений содержащих жаропрочных сплавов Часть II // Металлы. 2013. № 2, С. 46-54.
8. N. V. Abraimov, M. S. Zaryov. «Efficiency of the Barrier Phases in Coatings on Gas Turbine Blades»// Russian Metallurgy (Metally), Vol. 2023, No. 6, pp. 780–786.
9. Абраимов Н.В., Иванова А.Ю. Высокотемпературные покрытия для жаропрочных титановых сплавов // Электротехнология, №5. 2017. С.20-30.
10. Ильин А.А., Колачев Б.А., Полькин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. Справочник. – М.: ВИЛС – МАТИ, 2009. 520 с.
11. Ночовная Н.А., Панин П.В., Алексеев Е.Б., Новак А.В. Закономерности

формирования структурно-фазового состояния сплавов на основе орто- и гамма алюминидов титана в процессе термомеханической обработки // Вестник РФФИ, 2015. №1. С.18-26.

12. Абраимов Н.В., Иванова А.Ю., Дегтярева А.Г. Исследование состава и структуры покрытий на титановых сплавах ВТ-41 и ВИТ1 // Электromеталлургия. 2018. №3. С. 28-33.

13. Горбовец М.А., Ночовная Н.А. Влияние микроструктуры и фазового состава жаропрочных титановых сплавов на скорость роста трещины усталости [Электронный ресурс]: Труды ВИАМ 2016. №6. dx.doi.org/ 10.18577/2307-6046-2016-0-4-3-3.

14. Wang Y.M., Jiang B.L., Lei T.Q., Guo L.X. Microarc oxidation coatings formed on Ti6Al4V in Na₂SiO₃ system solution: Microstructure, mechanical and tribological properties // Surface and Coatings Technology. 2006. Vol. 201. P. 82-89.

15. N.V. Abraimov, I.G. Petukhov, M.S. Zaryov, and V.V. Lukina. Heat Resistance of the Titanium Alloys Operating at Temperatures above 650⁰C// Russian Metallurgy, Vol. 2022, No. 6, pp. 634-642.

16. Ковалев И.С., Юрьев В.Л., Перспективы промышленного применения сплавов на основе TiAl / Наука-производству. 2012. Вып. 7, с. 138-149.

17. Kim D.J., Seo D.Y. Cyclic oxidation behavior of a beta gamma powder metallurgy TiAl – 4Nb – 3Mn alloy coated with a NiCrAlY coating // Surface and coatings technology, 2012. V.206. P.3048-3054.

18. Смыслов А.М., Быбин А.А., Даутов С.С. Влияние алитирования поверхности интерметаллидного сплава TiAl на стойкость к высокотемпературному окислению и газовой коррозии // Вестник машиностроения, 2016. №5. С.68-71.

19. Абрамова Е.И., Исаев С.С. Повышение коррозионной стойкости покрытия титана оксидными пленками // Сборник Международной конференции «Решетневские чтения». Том-2. 2015. С. 442-444.

20. Мубояджян С.А., Александров Д.А., Горлов Д.С., Егорова Л.П., Булавинцева Е.Е. Защитные и упрочняющие ионно-плазменные покрытия для

лопаток и других ответственных деталей компрессора ГТД // Авиационные материалы и технологии, 2012. №5. С.71-81.

21. Мубояджян С.А., Луценко А.Н., Александров Д.А., Горлов Д.С. Исследование возможности повышения служебных характеристик лопаток компрессора ГТД методом ионного модифицирования поверхности. Труды ВИАМ. 2014. С. 99-110.

22. Yang Yingfei, Qin Xiao, Pan Ren, Wei Li, Shenglong Zhu, Fuhui Wang. Improved oxidation resistance of γ -TiAl intermetallics by sputtered Ni+CrAlYHfSiN composite coating. April 2021 Corrosion Science 187:109510.

23. Appel F. Oehring M. Gamma Titanium Aluminide Alloys. Science and Technology // NJ: Wiley-VCH. 2011. 745 p.

24. Алексеев Е.Б., Ночовная Н.А., Панин П.В. Исследование структуры и фазового состава опытного жаропрочного сплава на основе интерметаллида Ti_2AlNb в деформированном состоянии. М.: ВИАМ. Журнал Титан. №4. 2014. с 12-17.

25. Shi J., Li H.Q., Wan M.Q., Wang H.L., Wang X. High temperature oxidation and inter-diffusion behavior of electroplated Ni-Re diffusion barriers between NiCoCrAlY coating and orthorhombic - Ti_2AlNb alloy // Corrosion Science, 2015. V.102. P.200-208.

26. Имаев В.М., Имаев Р.М., Оленева Т.И. Современное состояние исследований и перспективы развития технологий интерметаллидных γ -TiAl сплавов// Письма о материалах, 2011. Т.1. с.25-31.

27. Имаев В.М., Оленева Т.И., Мухтаров Ш.Х., Гайсин Р.А., Имаев Р.М. Микроструктура и механические свойства низко – и высоколегированного интерметаллидного сплава на основе γ -TiAl + α_2 -Ti₃Al// Физика металлов и металловедение, 2012. Т.113. №7.С.736-743.

28. Смыслов А.М., Быбин А.А., Даутов С.С. Влияние методов защиты поверхности интерметаллидного сплава системы Ti – Al на его коррозионную стойкость при высоких температурах //Упрочняющие технологии и покрытия, 2016. №. С.29-34.

29. Gong X., Chen R.R, Yang Y.H., Wang Y., Ding H.S., Guo J.J., Su Y.Q., Fu H.Z. Effect of Mo on microstructure and oxidation of NiCoCrAlY coatings on high Nb containing TiAl alloys // Applied Surface Science. 2018. V. 431. P. 81-92.

30. Mitoraj M., Godlewska E., Heintz O., Geoffroy N., Fontana S. Chevalier. Scale composition and oxidation mechanism of the Ti-46Al-8Nb alloy in air at 700 and 800°C//Intermetallics. 2011. Vol.19. P.39-47.

31. Cizek J., Man O., Roupcova P., Loke K., Dlouhy I. Oxidation performance of cold spray Ti-Al barrier coated γ -TiAl intermetallic substrates //Surface and coating technology. 2015, 268 P.85-89.

32. Гребенюк О.Н., Зенина М.В. Окисление интерметаллидного сплава на основе Ti_2AlNb при температурах до 800°C //Металловедение, 2010. №4. с.36-40

33. Wang Y., Xiong J., Yan J., Fan H., Wang J. Oxidation resistance and corrosion behavior of hot – dip aluminized coatings on commercial – purity titanium // Surface and coatings technology, 2011.V206(6). P.1277-1282.

34. Бондаренко Ю.А. Тенденции развития высокотемпературных металлических материалов и технологий при создании современных авиационных газотурбинных двигателей // Авиационные материалы и технологии, 2019. №2. С. 3-11. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-3-11.

35. Скворцова С.В., Золотарева А.Ю. Влияние покрытий на кинетику окисления интерметаллидных титановых сплавов системы Ti_2AlNb и γ -TiAl // Коррозия: материалы, защита. 2019, № 5. с. 1-7.

36. Абраимов Н.В., Иванова А.Ю Влияние покрытий на жаростойкость сплавов ВТ41 и ВИТ1 при изотермическом окислении//Электрометаллургия. №2. 2018. С.32-40.

37. Кашапов О.С., Новак А.В., Ночовная Н.А., Павлова Т.В. Состояние, проблемы и перспективы создания жаропрочных титановых сплавов для деталей ГТД //Труды ВИАМ. 2013. №3. Ст. 02.

38. Ночовная Н.А., Иванов В.И., Алексеев Е.Б., Кочетков А.С. Пути оптимизации эксплуатационных свойств сплавов на основе интерметаллидов титана /В сб. Авиационные материалы и технологии: Юбилейный науч.-технич. сб.

(приложение к журналу «Авиационные материалы и технологии»). М.: ВИАМ. 2012. С. 196-205.

39. Коломыцев П.Т. Жаростойкие диффузионные покрытия. М.: Металлургия. 1979. 272 с.

40. Абраимов Н.В. Высокотемпературные материалы и покрытия для газовых турбин. - М., Машиностроение, 1993. 336 с.

41. Строганов Г.Б., Чепкин В.М., Терентьева В.С. Жаропрочные покрытия для газовых турбин. М.: «Навигатор -Экстра», 2000.165 с.

42. Абраимов Н.В., Золотарева А.Ю. Влияние высокотемпературных покрытий на характеристики надёжности лопаточных элементов ГТД // Электromеталлургия. 2019. № 6. С.24-32.

43. Равилов Р.Г., Древняк В.В., Петрова М.А., Саадатибаи Мехди. Методика оценки долговечности покрытия на лопатках турбины из сплавов ЖС6У и ЖС26ВСНК// Научный вестник МГТУ ГА. 2015. №222. С. 201-206.

44. Елисеев Ю.С., Абраимов Н.В., Крымов В.В. Химико-термическая обработка и защитные покрытия в авиадвигателестроении. _ М.: Высш. шк., 1999.- 525 л.

45. Жаропрочные сплавы для газовых турбин. Пер с англ. Под ред. Р.Е. Шалина.– М.: Металлургия. 1981. 480 с.

46. Коломыцев П.Т., Абраимов Н.В. О разрушении алюминидных покрытий на жаропрочных сплавах/Киев: Наукова думка. 1977 С. 37-41.

47. Овчинников В.В., Петров Ю.В., Абраимов Н.В. Исследование влияния эксплуатационных факторов на характеристики долговечности летательных аппаратов// Электromеталлургия 2018. № 11. С. 22-32.

48. Ebeling W., Granacher Y., Hagedorn K.E., Klossk H. Influence of coating on the properties of heat resistant gas turbine alloys. Part I Creep-rupture behavior//Mater. Wiss Werkstofftechn.1988. V.19, pp. 322-328.

49. Тамарин Ю.А. Жаростойкие диффузионные покрытия лопаток ГТД. – М.: Машиностроение. 1978. 136 с.

50. Абраимов Н.В., Бобырь А.В. Диффузионное кобальтирование металлов и сплавов // Коррозия: материалы, защита. - М.: Машиностроение, №8. 2007. с. 34-38.

51. Кононов В.В., Гнатенко О.В., Гайдук С.В. Наумик В.В. Разработка состава коррозионностойкого защитного покрытия и способа его получения на отливки из жаропрочных никелевых сплавов// Вестник двигателестроения. №1. 2013 С. 133-137.

52. Абраимов Н.В., Скворцова С.В., Петухов И.Г., Зарыпов М.С. Высокотемпературное покрытие для защиты лопаток турбин от сульфидной коррозии // Электromеталлургия, 2023. №6. С.25-29.

53. Будиновский С.А., Е.Н. Азаровский, А.С. Бенклян Защита сплава ВЖМ4 от коррозии в области температур 850-1050°C// Электromеталлургия 2023. № 6. С. 15-24.

54. Абраимов Н.В., Елисеев Ю.С., Шкретов Ю.П., Терёхин А.М. Прогрессивные технологии защиты лопаток турбин от газовой коррозии. //Полет. М.: Машиностроение. №3. 2008. 17-24 с.

55. Поклад В.А., Шкретов Ю.П., Абраимов Н.В. Покрытия для защиты от высокотемпературной газовой коррозии лопаток турбины ГТД // Авиадвигатель. 2010. № 4(70). с. 4-8.

56. Мубояджян С.А., Лесников В.П., Кузнецов В.П. Комплексные защитные покрытия турбинных лопаток авиационных ГТД. Екатеринбург: Изд, Квист. 2008. 208 с.

57. Патент США №5547770 20.08.1996.

58. Патент США №6746782 В2 08.06.2004.

59. Патент США №6905730 В2 14.06.2005.

60. Смыслов А.М., Быбин А.А., Невьянцева Р.Р., Измайлова Н.Ф. Особенности высокотемпературной газовой коррозии ионно-плазменного покрытия ВСДП-11 модифицированного ионами иттербия// Авиационно-космическая техника и технология 2009. № 10(67). С. 137-140.

61. Абраимов Н.В. Комбинированные покрытия для лопаток газовых турбин // *Электрометаллургия*. № 4. 2018. С 19-29.
62. Лесников Е.Г., Литвинов В.С., Архангельская А.А. Стабильность β -фазы в никель-алюминидных сплавах и влияние на нее железа и кобальта// *ФММ*. 1974. Т.38, Вып. 3. С.580-585.
63. Литвинов В.С., Архангельская А.А. Упорядочение никель-алюминиевого мартенсита// *ФММ*. 1977. Т.53. Вып. 5. С. 1044-1052.
64. Teylor A., Floyd R.W. The constitution of nickel rich alloys of nickel-chromium—aluminium system// *J. Inst. Metals*. 1952/1953. V. 81. P. 25-32, 451-464.
65. Stringer Y. High temperature corrosion of superalloys // *Mater. Sci. and Technol*. 1987.V3. №7, pp. 482-493.
66. Yang Y.F., Ren P., Bao Z.B., Zhu S.L., Wang F.H., Li W. Microstructure and cyclic oxidation of a Hf-doped (Ni, Pt)Al coating for single-crystal superalloys // *J. Materials Science* 2020. V. 55. P. 11687-11700.
67. Li S., Xi M.M., Zhang C.Y., Nin Y. S., Zhu Z.L., Wang F.H. Co-doping effect of Hf and Y on improving cyclic oxidation behavior of (Ni, Pt)Al coating at 1150 °C // *Corrosion science*. 2021. V. 178. P. 1—12.
68. Hector F. Garces, Anh Tran, Hadas Sternlicht, Michael Miller, Michael Resnick, Salvatore Marino, W. Brain Choi, Nitin Padture. Sea salt induced moderate temperature degradation of thermally-sprayed MCrAlY bond-coats// *Surface and coatings technology*. V..404. 2020, 126459. pp.1-11.
69. Yu Miao, Sun Qinshuo, Wang Qiong, Li Xiaojing, Dapeng Zhou, Pu Jibin, Beibei Chen, Changsheng Li. Effect of Pt-doping on the oxidation behaviors of the γ' -Ni₃Al and β -NiAl phases in the NiSiAlY alloy. March 2022 *Corrosion Science* 200:110224.
70. Xiao H., Sun J. Li W., Liu S. B. Effect of Pt on the microstructure and oxidation behavior of NiCrAlYSi+AlY coating on a Ni-based superalloy./ *Corros. Sci*. 2022. 194, с. 109916.

71. J. Sun, H. Xiao, W. Li, S.B. Liu, L.B. Fu, S.M. Jiang. Microstructure and oxidation behavior of Pt modified NiCrAlYSi coating on a Ni-based single crystal superalloy// July 2020 Surface and Coatings Technology 399:126164.

72. Zhang W. L., Li S. M., Fu L. B., Li W. J. Sun, T.G. Wang, S. M. Jiang, Jianzhou Gong, Cangan Sun. Preparation and cyclic oxidation resistance of Hf-doped NiAl coating// Corrosion Science 2021. 195. c. 110014.

73. Abraimov N.V., Lukina V.V., Zarypov M.S. 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.

74. Put A.V., Lafont M.Ch., Oquab D., Raffaitin A., Monceau D. Effect of modification by Pt and manufacturing processes on the microstructure of two NiCoCrAlYTaNi bond coatings intended for thermal barrier system applications //Surf. Coat. Technol. 2010. № 205. P.717-727.

75. Ebach A., Froehlich M. Oxidation study of Pt-Al based coatings on γ -TiAl at 950°C // Surface and Coatings Technology. 2016. V. 287. P. 20-24.

76. Put A., Oquab D., Pere E., Raffaitin A., Monceau D. Beneficial effect of Pt and pre-oxidation on the oxidation behavior of an NiCoCrAlYTaNi bond-coating for thermal barrier coating systems // Oxid. Met. 2011. V. 75. P. 247—279.

77. Kablov E.N., Muboyadzhani S.A. Heat-resistant coatings for the high-pressure turbine blades of promising GTEs // Russian metallurgy (Metally). 2012. No 1. P 1-7.

78. Priest M.S., Zhang Y. Synthesis of clean aluminide coatings on Ni-based superalloys via a modified pack cementation process// Material and Corrosion. 2015. V.66. №10. pp.1111-1119.

79. Абраимов Н.В., Самойленко В.М. Выбор материалов и покрытий для высокоскоростных летательных аппаратов// Электротехнология, №8. 2019. с.2-14.

80. Ягодкин Ю.Д., Терентьева В.С., Жаростойкие покрытия//Итоги науки и техники. ВИНТИ. Сер. Металловедение и термическая обработка. 1991, т.25.С.182-253.

81. Братухин А.Г., Язов Г.К., Карасев Б.Е., Елисеев Ю.С., Крымов В.В., Ничужин И.Н. Современные технологии в производстве газотурбинных двигателей/М.: Машиностроение, 1997. – 416 с.

82. Будиновский С.А., Чубаров Д.А., Матвеев П.В., Смирнов А.А. Нанесение и исследование свойств керамического слоя ТЗП, полученного магнетронным распылением // Электromеталлургия. № 2. 2019. С 27-32.

83. Будиновский С.А., Матвеев П.В., Смирнов А.А., Чубаров Д.А. Исследование теплозащитных покрытий для рабочих лопаток турбин из жаропрочных никелевых сплавов с внешним магнетронным керамическим слоем // Электromеталлургия. № 1. 2019. С 3-10.

84. Будиновский С.А., Косьмин А.А., Бенклян А.С. Нанесение двухстадийного ионно-плазменного коррозионностойкого покрытия на сопловой аппарат наземного ГТД, изготовленный по технологии «Блиск»//Электromеталлургия. №11. 2022. С. 2-8.

85. Lin-wei Zhang, Lei Wang, Xian-jin Ning, Quan-sheng Wang, Ri-xan Wang. Microstructure Characteristics and Oxidation Behavior of Low-Pressure Cold-Sprayed CoNiCrAlY Coatings// J. Therm SprayTech. 2017. V.26, p.1565-1572.

86. Abraimov N.V., Orekhova V.V. Thermal barrier coatings on the High temperature strength of Nickel Alloys // Russian Metallurgy (Metaly). V.2021. №6. P.87-97.

87. Samia K. Essa, Rong Liu, Matthew X. Yao Temperature and exposure-dependent interfacial fracture toughness model for thermal barrier coatings//Surface and Coatings Technology V.358. 2019, pp. 505-510.

88. Arecoo Sezavar, Seyed Abdolkarim, Abolfazl Babakhani Thermal cyclic fatigue behavior of nanostructured YSZ NiCrAl compositionally graded thermal barrier coatings// Oxidation of Metals, 2019, 92: 82-107.

89. Bingbing Yin, Fan Zhang, Wang Zhu, li Yang, Yichun Zhou Effect of Al₂O₃ modification on the properties of YSZ: Corrosion resistant wetting and thermal-mechanical properties//Surface and Coatings Technology V.357. 2019, pp. 161-171.

90. Praveen K., Nolla Sravani, Rahul Jude Alroy, Sivakumar G. Hot corrosion behaviour of atmospheric and solution precursor plasma sprayed (La_{0,9}Gd_{0,1})Ce₂O₇ coatings in sulfate and vanadate environments//Journal of the European Ceramic Society. 39. 2019, pp. 4233-4244.

91. Li S., Xu M. M., Zhang C. Y., Bao Z. B. Yang Yingfei, Shenglong Zhu, F.H. Wang. Effect of pre-oxidation on the failure mechanisms of EB-PVD thermal barrier coatings with (Ni,Pt)Al bond coats// October 2021. Corrosion Science 193:109873.

92. Mohammadreza Daroonparvar, Muhamad Azizi Mat Yajid, Charls M. Kay, Hamidreza Bakhsheshi-Rad, Rajeev Kumar Gupta , Noordin Mohd Yusof , Hamidreza Ghandvar, Azrina Arshad, Intan Syaquirah Mohd Zulkifli. Effects of Al₂O₃ diffusion barrier layer (including Y-containing small oxide precipitates) and nanostructured YSZ top coat on the oxidation behavior of HVOF NiCoCrAlTaY/APS YSZ coatings at 1100 °C// July 2018. Corrosion Science 144.

93. Оглезнева С. А., Каченюк М. Н., Кульметьева В. Б., Порозова С. Е. и др. Многослойное теплозащитное покрытие на деталях из жаропрочных сплавов: Пат. 2766404 Россия, МПК С23С 24/08 (2006.01), В22F 7/02 (2006.01), В22F 3/105 (2006.01). ПНИПУ (614990, Пермский край, г. Пермь, Комсомольский пр-кт, 29, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, отдел инноваций). № 2021123634; Заявл. 05.08.2021; Оpubл. 15.03.2022; НПК С23С 24/08 (2021.08).

94. Park Kibum, Kim Keekeun, Kim Damhyun, Moon. Byungwoo, Soo Park, C. Seok. Failure mechanism of plasma-sprayed thermal barrier coatings under high-temperature isothermal aging conditions// Ceram. Int. 2021. 47, № 11, с. 15883-15900.

95. Emine Bakan, Robert Vaßen. Ceramic Top Coats of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings: Materials, Processes, and Properties// July 2017. Journal of Thermal Spray Technology 26(12).

96. Стехов П.А., Будиновский С.А., Доронин О.Н. Рост ТСОЗ при испытаниях на изотермическую жаростойкость при разных температурах// Электрометаллургия, №7. 2020. С.17-21.

97. Dudnik O.V., Lakiza S.M., Grechanyuk M.I., Redko V.P., Marek I.O., Makudera A.O., Shmibelsky V.B. and Ruban O.K. Composite ceramics for thermal-barrier coatings produced from zirconia doped with rare earth oxides//Powder metallurgy and metal Ceramics, Vol 61. Nos. 7-8. November. 2022.

98. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД // Металлы. 2012. №1. С. 5-13.

99. Jackson R.D., Taylor M.P., Evans H.E., Li X.H. Oxidation study of an EB-PVD MCrAlY thermal barrier coating system // Oxid. Met. 2011. V. 76. No 3—4.

100. Кашин Д.С., Стехов П.А. Современные теплозащитные покрытия, полученные методом электронно-лучевого напыления (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч. технич. журн., 2018. №2. С. 84-90.

101. Abraimov N.V. Effect of Vacuum Carburizing on the Structure and the Properties of Aluminide Coatings on Nickel Superalloys //Russian Metallurgy (Metaly). V.2017. №12. P.1052-1056.

102. Лобанов Н.Н., Лабынцева О.С., Падалко А.Г., Авдохин С.П., Веселов А.Н. Рентгенодифракционное исследование влияния баротермической обработки на кристаллическую структуру никелевого сплава// Журнал неорганической химии. 2007. Т. 52. №1, С. 114-117.

103. Абраимов Н.В., Терёхин А.М., Шкретов Ю.П. Структурные изменения в алюминидном покрытии на сплаве ЖС32 при баротермической обработке // Коррозия: материалы, защита. 2008. №9. с 23-29.

104. Жеманюк П.Д., Клочихин В.В., Лысенко Н.А., Наумик В.В. Влияние горячего изостатического прессования на структуру и свойства отливок из жаропрочного никелевого сплава. //Вестник двигателестроения. №1. 2013. с.109-115.

105. Абраимов Н.В., Овчинников В.В. Высокотемпературные материалы, покрытия и сварка в летательных аппаратах и двигателях. М.: Наука и технологии. 2023. 640 с.

106. Дульнев Р.А., Котов П.И. Термическая усталость металлов/ М.: Машиностроение, 1980. - 200 с.

107. Логунов А.В. Жаропрочные никелевые сплавы для лопаток и дисков газовых турбин. Рыбинск: ООО Изд. Дом «Газотурбинные технологии». 2017. 854 с.

108. Абраимов Н.В. Влияние жаростойких покрытий на долговечность лопаток турбин при многоцикловогой и малоцикловогой усталости// Электротметаллургия 2020. № 4. С. 22-33.

109. Abraimov N.V., Lukina V.V., Ivanova A.Yu. Technology of the deposition of wear-resistant coatings on the airfoile shroud platforms of GTE turbine blades// Russian Metallurgy (Metaly). V.2019. №6. pp. 608-616.

110. Абраимов Н.В., Петухов И.Г., Орехова В.В. Влияние микролегирующих элементов на структуру и свойства жаростойких покрытий на лопатках газовых турбин// Электротметаллургия 2023. № 3. С. 22-27.

111. Никитин В.И. Коррозия и защита лопаток газовых турбин Л.: Машиностроение. 1987. - 272 с.

112. Абраимов Н.В., Гейкин В.А. Температуроустойчивые покрытия и сварка в газотурбинных двигателях. М.: Наука и технологии, 2018. – 464с.

113. Косицин С.В. Структурная и фазовая стабильность нтерметаллидных сплавов и покрытий на основе β -фаз системы (Ni, Co, Fe)-Cr-Al. Автореф. дисс. д-ра техн. наук. Екатеринбург, 2002. 44с.

ПРИЛОЖЕНИЕ



АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«ОБЪЕДИНЕННАЯ ДВИГАТЕЛЕСТРОИТЕЛЬНАЯ КОРПОРАЦИЯ»

ФИЛИАЛ «НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ТЕХНОЛОГИИ
И ОРГАНИЗАЦИИ ПРОИЗВОДСТВА ДВИГАТЕЛЕЙ»



УТВЕРЖДАЮ

Директор филиала

С.П. Павлинич

« 04 » 04 2024 г.

АКТ

« 04 » апреля 2024 г.

№ 0102/09-744

Настоящий акт составлен в том, что комиссия в составе:
Председатель – заместитель директора филиала С.П. Ковалюк

Члены комиссии: начальник отдела Н.В. Абраимов
начальник НИЛ И.Г. Петухов
начальник НИЛ В.В. Орехова

подтверждают разработку и реализацию в опытном промышленном производстве следующих технологий:

1. Технология нанесения двухстадийного диффузионного жаростойкого покрытия системы Co-Cr-Al-Si путем последовательного газоциркуляционного кобальтхромирования и шликерного алюмосилицирования лопаток турбин перспективных ГТД.

2. Технология нанесения двухстадийного жаростойкого покрытия на крупногабаритные детали перспективных ГТД порошковым методом путем последовательного осаждения Co, Cr, Si и последующего хромоалитирования.

3. Способ повышения долговечности лопаток турбин перспективных ГТД путем газоциркуляционного хромоалитирования и вакуумно-плазменного напыления покрытия системы Al-Si-Y с последующей баротермической обработкой.

Председатель комиссии

С.П. Ковалюк

Члены комиссии

Н.В. Абраимов

И.Г. Петухов

В.В. Орехова