



УДК 629.7.023.224

DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-6-4-4

**ЖАРОСТОЙКОЕ ПОКРЫТИЕ ДЛЯ ЗАЩИТЫ
ВЫСОКОПРОЧНЫХ СЛОЖНОЛЕГИРОВАННЫХ
НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ ОТ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ
ГАЗОВОЙ КОРРОЗИИ**

С.Ст. Солнцев

В.В. Швагирева

кандидат технических наук

Н.В. Исаева

Г.А. Соловьева

Июнь 2014

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем тридцати научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в четырех филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

С.С. Солнцев¹, В.В. Швагирева¹, Н.В. Исаева¹, Г.А. Соловьева¹

ЖАРОСТОЙКОЕ ПОКРЫТИЕ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ВЫСОКОПРОЧНЫХ СЛОЖНОЛЕГИРОВАННЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ ОТ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ГАЗОВОЙ КОРРОЗИИ

Разработано покрытие ЭВК-104М, обеспечивающее защиту высокопрочного сложнолегированного никелевого сплава ВЖ159, предназначенного для деталей и узлов ГТД, работающих в особо теплонапряженных условиях, от высокотемпературной газовой коррозии при температуре 1050°C длительно и при температуре 1200°C кратковременно.

Ключевые слова: никелевые сплавы, окисление, покрытие, жаростойкость.

S.St. Solncev, V.V. Shvagireva, N.V. Isaeva, G.A. Solovyeva

HIGH TEMPERATURE COATING FOR PROTECTION OF HIGH-STRENGTH COMPLEX ALLOYED OF NICKEL ALLOYS OF HIGH-TEMPERATURE GAS CORROSION

Developed coating EVK-104M to ensure the protection of high-strength difficult dope nickel alloy residence VZH159 intended for parts and components of gas turbine engines operating in the specially heat-stressed conditions of high temperature gas corrosion at temperature 1050°C long-and at a temperature of 1200°C briefly.

Keywords: nickel alloys, oxidation, coating, heat resistance.

¹ Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Для изготовления деталей и узлов ГТД, работающих в особо теплонапряженных условиях до температур 1050°C длительно и 1200°C кратковременно, разработан жаропрочный никелевый листовой сплав ВЖ159. Особенности этого сплава являются высокие характеристики пластичности и технологичности. При этом прочностные свойства и длительная прочность в диапазоне рабочих температур от 650 до 1000°C находятся на высоком уровне. Сплав значительно превосходит по термостойкости все серийные гомогенные сплавы на Ni–Cr, Ni–Cr–Co основах. В химическом составе сплав не содержит дефицитные легирующие элементы Co и W [1–5].

Однако жаростойкость сплавов на никелевой основе зависит от типа кристаллической структуры оксидов, их состава, дисперсности и рекристаллизации. Механизмы окисления никелевых сплавов определяются скоростью диффузии сплава и химических реакций, протекающих в окалине.

Кроме того, никелевые сплавы склонны к межкристаллитной коррозии при воздействии высокотемпературного газового потока, обладают низкой коррозионной стойкостью в общеклиматических условиях и нуждаются в применении жаростойких защитных покрытий. В связи с этим при выборе направления разработки защитного покрытия особое внимание уделялось изучению кинетики окисления сплава ВЖ159, состава оксидной пленки в интервале рабочих температур 1000–1050°C [6–21].

Исследования проводили на образцах размером 10×10×1,5 мм, изготовленных из холоднокатаного листа, прошедшего полный цикл термической обработки (рис. 1). Установлена параболическая зависимость окисления сплава при температурах до 1000°C. Жаростойкость сплава оценивали по привесу образцов при продолжительности испытаний 100 ч: при 1050°C привес составляет 17 г/м².

В процессе окисления на поверхности никелевых сплавов образуется оксидная пленка, состав которой изменяется в зависимости от температуры и продолжительности выдержки. На поверхности жаропрочных никелевых сплавов при указанных температурах, как правило, образуется несколько слоев:

- поверхностный тонкий оксидный слой – Ni(NiO) и NiOM₂O₃;
- глубокий слой, обогащенный легирующими элементами.

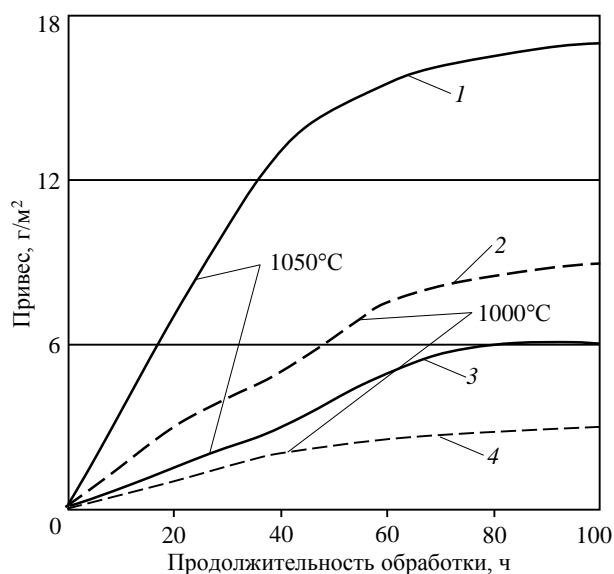


Рисунок 1. Окисляемость сплава ВЖ159 (1, 2 – без покрытия; 3, 4 – с покрытием) в интервале температур 1000–1050°C

При кратковременном воздействии температур образуются оксиды шпинельного типа с включением NiO и α -Cr₂O₃. С повышением температуры окалина в основном состоит из Cr₂O₃ и фазы NiCr₂O₄. Присутствие в сплаве молибдена и ниобия приводит к увеличению окисляемости сплава за счет рыхлого подокаленного слоя.

Исследование кинетики окисления сплава ВЖ159 в интервале температур 900–1050°C показало, что с ростом температуры интенсивность окисления увеличивается, что приводит к снижению его эксплуатационных свойств и необходимости применения жаростойкого защитного покрытия, которое должно удовлетворять следующим требованиям:

- температура начала размягчения покрытия должна быть ниже температуры интенсивного окисления сплава;
- температурно-временные параметры формирования покрытия не должны снижать механические свойства сплава.

Кроме того, необходимо учитывать, что поверхность сплава при высоких температурах является не только объектом защиты от окисления, но и фактором, влияющим на состав и свойства покрытия. Формирование и свойства покрытия определяются следующими основными свойствами:

- химическим составом исходных компонентов;
- чистотой исходных компонентов (составом и количеством примесей);
- гранулометрическим составом.

В связи с этим защитные покрытия должны регламентировать окисление поверхности сплава и способствовать растворению оксидов в слое покрытия. За основу при разработке покрытия для защиты жаропрочного сплава ВЖ159 выбрана силикатная система SiO₂–BaO–B₂O₃–Al₂O₃. Однако составы в данной системе с высоким (>15% по массе) содержанием Al₂O₃ отличаются повышенной тугоплавкостью, в связи с чем синтез покрытия проводился путем оптимизации тугоплавких и легкоплавких фаз, с целью получения покрытия с заданными параметрами:

- температура начала размягчения не более 790–820°C;
- температура формирования покрытия в пределах 1100–1150°C.

Исследованы термические характеристики синтезированных составов (см. таблицу).

Формирование составов покрытия происходит в интервале температур 1150–1210°C, что неприемлемо для сплава ВЖ159. С целью снижения температуры формирования покрытия использовали эффект реакционного отверждения путем введения тетраборида кремния SiB₄, что позволило снизить температуру формирования разработанного покрытия до 1100–1150°C и температуру начала размягчения – до 790°C, обеспечить

высокую прочность сцепления покрытия с металлической подложкой. В результате исследований разработано покрытие ЭВК-104М для защиты сложнолегированного сплава ВЖ159.

Термические характеристики покрытия в системе $\text{SiO}_2\text{-BaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

Номер состава	Соотношение между компонентами $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BaO+B}_2\text{O}_3$	Температура формирования покрытия ПК	Температура начала размягчения	ТКЛР: $\alpha \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$
		°C		
1	0,7	1150	820	4,6
2	1,5	1200	870	5,3
3	1,8	1210	890	4,4

Эффективность защитного действия покрытия ЭВК-104М оценивалась по основным показателям:

– жаростойкость – применение покрытия снижает окисление сплава при температурах 1000–1050°C в 5–8 раз:

Привес образцов при 1000°C, г/м²

без покрытия 17

с покрытием 6;

– термостойкость:

Температура, °C

Количество циклов

1000±20 200

1050±20 80;

– коррозионная стойкость – покрытие стойко к действию низких температур, к солевому туману, тропическому климату и обеспечивает работоспособность во всеклиматических условиях; применение покрытия снижает удельную потерю массы образцов сплава – до 14 раз;

– механические свойства сплава – значения длительной прочности сплава с покрытием находятся на уровне ТУ.

Данные по жаростойкости покрытия подтверждены металлографическими исследованиями: на образцах без покрытия присутствует дефектный слой, на образцах с покрытием дефектного слоя не наблюдается. Кроме того, удельная потеря массы образцов из жаропрочного сплава ВЖ159 в продуктах сгорания топлива (ТС-1) в интервале температур 980–1020°C составляет 0,12–0,24 г/(м²·ч). Применение стеклокристаллического покрытия ЭВК-104М снижает удельную потерю массы образцов в 6–8 раз (рис. 2).

В результате проведенных исследований разработано жаростойкое покрытие ЭВК-104М для защиты высокопрочных сложнолегированных никелевых сплавов, предназначенных для изготовления деталей и узлов ГТД, работающих в особо теплонпряженных условиях, от высокотемпературной газовой коррозии при температурах до 1050°C длительно и до 1200°C кратковременно (при забросах).

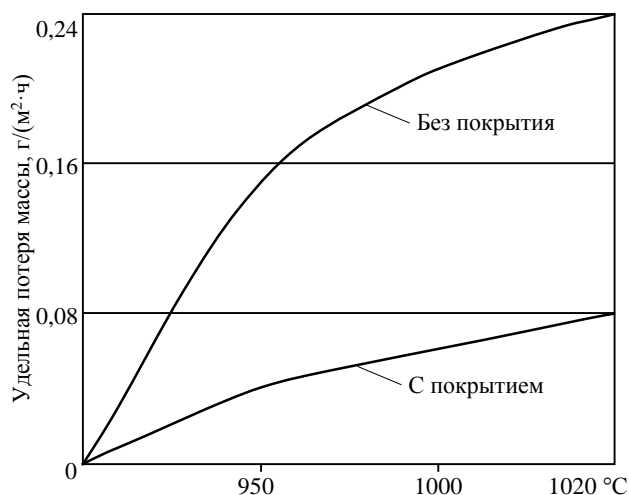


Рисунок 2. Удельная потеря массы образца из сплава ВЖ159 в продуктах сгорания топлива (ТС-1)

Покрытие ЭВК-104М обладает высокой коррозионной стойкостью, стойкостью к циклическим нагрузкам под напряжением, солевому туману и тропическому климату, а также к действию низких температур.

Покрытие повышает надежность и ресурс работы изделий в 1,5–2 раза, обеспечивает работоспособность во всеклиматических условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 7–17.
2. Оспенникова О.Г. Стратегия развития жаропрочных сплавов и сталей специального назначения, защитных и теплозащитных покрытий //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 19–36.
3. Солнцев С.С. Высокотемпературные стеклокерамические материалы и покрытия – перспективное направление авиационного материаловедения //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2009. №1. С. 26–37.
4. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С. Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 20–24.
5. Ваганова М.Л., Щеголева Н.Е., Гращенков Д.В. Перспективы развития высокотемпературных керамических композиционных материалов //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2013. №5. С. 8–14.

6. Солнцев С.С., Исаева Н.В., Швагирева В.В., Максимов В.И. Высокотемпературные покрытия для защиты сплавов и углеродкерамических композиционных материалов от окисления //Конверсия в машиностроении. 2004. №4. С. 77–81.
7. Солнцев С.С., Исаева Н.В., Швагирева В.В., Соловьева Г.А. Жаростойкие эмалевые покрытия для защиты коррозионностойких сталей и жаропрочных сплавов от воздействия агрессивных сред /В сб. Авиационные материалы и технологии. 2008. №1. С 29–31.
8. Солнцев С.С., Исаева Н.В., Швагирева В.В., Соловьева Г.А. Высокотемпературные жаростойкие эмалевые покрытия для защиты от коррозионного воздействия продуктов сгорания топлива теплонагруженных элементов из коррозионностойких сталей и жаропрочных сплавов /В сб. Авиационные материалы и технологии. 2008. №4. С 16–18.
9. Каблов Е.Н., Мубояджан С.А. Жаростойкие теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 60–70.
10. Мубояджан С.А., Будиновский С.А., Гаямов А.М., Смирнов А.А. Получение керамических теплозащитных покрытий для рабочих лопаток турбин авиационных ГТД магнетронным методом //Авиационные материалы и технологии. 2012. №4. С. 3–8.
11. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Сидоров В.В., Ригин В.Е., Каблов Д.Е. Особенности технологии выплавки и разливки современных литейных высокожаропрочных никелевых сплавов //Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение». 2011. №SP2. С. 68–78.
12. Солнцев С.С., Швагирева В.В., Исаева Н.В., Соловьева Г.А. Армированные жаростойкие стеклоэмали для камер сгорания газотурбинных двигателей //Авиационные материалы и технологии. 2010. №1. С. 26–29.
13. Солнцев С.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А., Гаврилов С.В. Керамические покрытия для защиты высокопрочной стали при термической обработке //Авиационные материалы и технологии. 2011. №4. С. 3–8.
14. Солнцев С.С. Защитные технологические покрытия и тугоплавкие эмали. М.: Машиностроение. 1984. 255 с.
15. Химическая технология стекла и ситаллов /Под ред. Н.М. Павлушкина. М.: Стройиздат. 1983. 432 с.

16. Аппен А.А. Температуроустойчивые неорганические покрытия. М.-Л.: Химия. 1976. 107 с.
17. Солнцев С.С., Розененкова В.А., Исаева Н.В. Разработка и применение в авиакосмической технике стеклокерамических покрытий и материалов /В сб. 75 лет «Авиационные материалы»: Избранные труды ВИАМ. 1932–2007. М.: ВИАМ. 2007. С. 99–107.
18. Солнцев Ст.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А., Соловьева Г.А. Высокотемпературные покрытия для волокнистых субстратов //Труды ВИАМ. 2013. №10. Ст. 03 (viam-works.ru).
19. Розененкова В.А., Солнцев Ст.С., Миронова Н.А. Комплексная защита бериллиевых сплавов от окисления и сублимации токсичных паров бериллия //Труды ВИАМ. 2013. №5. Ст. 03 (viam-works.ru).
20. Каблов Е.Н., Солнцев С.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А. Современные полифункциональные высокотемпературные покрытия для никелевых сплавов, уплотнительных металлических волокнистых материалов и бериллиевых сплавов //Новости материаловедения. Наука и техника. 2013. №1 (materialsnews.ru).
21. Розененкова В.А., Солнцев Ст.С., Миронова Н.А. Тонкопленочные покрытия для уплотнительных истираемых материалов на основе дискретных волокон для проточного тракта ГТД //Труды ВИАМ. 2013. №5. Ст. 04 (viam-works.ru).

REFERENCES LIST

1. Kablov E.N. Strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030 [Strategic directions of development of materials and technologies to process them for the period up to 2030] //Aviation materials and technologies. 2012. №S. P. 7–17.
2. Ospennikova O.G. Strategy of development of high-temperature alloys and steels special purpose, protection and thermal barrier coatings [The development strategy of superalloys and special steel, protective and thermal barrier coatings] //Aviation materials and technologies. 2012. №S. P. 19–36.
3. Solncev S.S. High-temperature glass-ceramic materials and coatings – a perspective direction of aviation materials [High-temperature glass-ceramic materials and coatings – a promising direction aviation materials] //All materials. Encyclopedic reference. 2009. №1. P. 26–37.

4. Kablov E.N., Grashenkov D.V., Isaeva N.V., Solncev S.S. Promising high-temperature ceramic composite materials [Promising high-temperature ceramic composites] //Russian chemical journal. 2010. T. LIV. №1. P. 20–24.
5. Vaganova M.L., Shegoleva N.E., Grashenkov D.V. Prospects of development of high-temperature ceramic composite materials [Prospects for the development of high-temperature ceramic composites] //All materials. Encyclopedic reference. 2013. №5. P. 8–14.
6. Solncev S.S., Isaeva N.V., Shvagireva V.V., Maksimov V.I. High-temperature coatings for the protection of alloys and carbon-ceramic composite materials from oxidation [High-temperature protective coatings for alloys and composite materials ugleodkeramicheskih from oxidation] //Conversion in mechanical engineering. 2004. №3. P. 77–81.
7. Solncev S.S., Isaeva N.V., Shvagireva V.V., Solovyeva G.A. Heat-resistant enamel coating for corrosion protection of steel and superalloys, from the effects of aggressive environments [Heat-resistant enamel coatings for corrosion protection of steel and heat resisting alloys from corrosion] /In: Aviation materials and technologies. 2008. №8. P. 29–31.
8. Solncev S.S., Isaeva N.V., Shvagireva V.V., Solovyeva G.A. High-temperature heat-resistant enamel coating for protection against corrosive products of combustion of fuel-loaded elements of corrosion-resistant steels and superalloys [High-temperature heat-resistant enamel coatings for protection against corrosion effects of the combustion products of thermally loaded components of corrosion resistant steels and superalloys] /In: Aviation materials and technologies. 2008. №4. P. 16–18.
9. Kablov E.N., Muboyadjan S.A. Heat-resistant thermal barrier coatings for turbine blades of high pressure promising gas-turbine engines [Heat-resistant heat-resistant coatings for high-pressure turbine blades looking GTE] //Aviation materials and technologies. 2012. №5. P. 60–70.
10. Muboyadjan S.A., Budinovskiy S.A., Gayamov A.M., Smirnov A.A. Receipt of ceramic thermal barrier coatings for the rotor blades of gas turbine engines magnetron method [Preparation of ceramic thermal barrier coatings for turbine blades of aircraft GTE magnetron sputtering] //Aviation materials and technologies. 2012. №4. P. 3–8.
11. Kablov E.N., Ospennikova O.G., Sidorov V.V., Rigin V.E., Kablov D.E. Features of the technology of melting and pouring of modern foundry high-heat-resistant nickel alloys [Technology features modern smelting and casting casting nickel-base superalloys] //Vestnik MGTU N.E.Baumana. «Engineering». 2011. №SP2. P. 68–78.

12. Solncev S.S., Shvagireva V.V., Isaeva N.V., Solovyeva G.A. Reinforced heat-resistant glass-enamel for combustion chambers of gas turbine engines [Reinforced heat resistant vitreous for combustors of gas turbine engines] //Aviation materials and technologies. 2010. №1. P. 26–29.
13. Solncev. S.S, Rozenenkova V.A., Mironova N.A., Gavrilov S.V. Ceramic coatings for protection of high-strength steel heat treatment [The ceramic coating to protect the high-strength steel during heat treatment] //Aviation materials and technologies. 2011. №4. P. 3–8.
14. Solncev S.S. Technological protection coverage and refractory enamel [Protective technological coatings and refractory enamel]. M.: Engineering. 1984. 255 p.
15. Chemical technology of glass and glass ceramics [Chemical technology of glass and ceramics] /Edited by N.M. Pavlushkina. M.: Stroiizdat. 1983. 432 p.
16. Appen A.A. Temperature-stable inorganic coatings [Thermally stable inorganic coatings]. M.-L.: Chemistry. 1976. 107 p.
17. Solncev S.S., Rozenenkova V.A., Isaeva N.V. The development and use of aerospace technique of glass-ceramic coatings and materials [Development and application in aerospace engineering glass-ceramic coatings and materials] /In: Aviation materials and technologies. Selected works VIAM. 1932–2007. M.: VIAM. 2007. P. 99–107.
18. Solncev St.S., Rozenenkova V.A., Mironova N.A., Solovyeva G.A. High-temperature coatings for fibrous substrates [High temperature coatings for fibrous substrates] //Works of VIAM. 2013. №10. St. 03 (viam-works.ru).
19. Rozenenkova V.A., Solncev St.S., Mironova N.A. Complex protection of beryllium alloys and sublimation toxic fumes of beryllium [Comprehensive protection for beryllium alloys from oxidation and sublimation toxic fumes of beryllium] //Works of VIAM. 2013. №5. St. 03 (viam-works.ru).
20. Kablov E.N., Solncev S.S., Rozenenkova V.A., Mironova N.A. Modern multifunctional high-temperature coatings for nickel alloys, metal sealing of fibrous materials and beryllium alloys [Modern polyfunctional high-nickel alloy coatings, sealing materials and fibrous metal beryllium] //News of materials science. Science and technology. 2013. №1 (materialsnews.ru).
21. Rozenenkova V.A., Solncev St.S., Mironova N.A. Thin film coatings for o-wear materials on the basis of discrete fibers for duct of gas-turbine engine [Thin film coatings for sealing abrasive materials on the basis of discrete fibers to the flow path GTE] //Works of VIAM. 2013. №5. St. 04 (viam-works.ru).