



УДК 621.793

DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-6-1-1

ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИОБИЯ

Д.С. Кашин

П.А. Стехов

Июнь 2015

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.

УДК 621.793

DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-6-1-1

Д.С. Кашин¹, П.А. Стехов¹

ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИОБИЯ

Рассмотрены различные типы защитных покрытий для жаропрочных сплавов на основе ниобия. Для обеспечения требуемых защитных свойств необходимы комплексный подход к созданию защитных покрытий, а также дальнейшая разработка защитных покрытий и сплавов на основе ниобия.

Ключевые слова: жаропрочный сплав на основе ниобия, высокотемпературная газовая коррозия, барьерный слой, силицирование.

D.S. Kashin, P.A. Stekhov

PROTECTIVE COATINGS FOR HIGH-TEMPERATURE NIOBIUM-BASED ALLOYS

Different types of protective coatings for high-temperature niobium-based alloys are considered. A complex approach to creation of protective coatings is needed to provide the required protective properties. Further development of protective coatings and niobium-based alloys is also required.

Keywords: high-temperature niobium-based alloy, high-temperature gas corrosion, barrier coating, silicide coating.

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

Введение

Одним из способов повышения эффективности современных реактивных авиадвигателей является увеличение рабочей температуры газов перед турбиной. Современные жаропрочные сплавы (ЖС) на основе никеля практически достигли предела допустимых рабочих температур (рис. 1), дальнейшее незначительное увеличение рабочих температур деталей из этих сплавов связано с огромными финансовыми затратами [1]. Выходом из сложившейся ситуации может стать разработка и внедрение жаропрочных сплавов на основе тугоплавких металлов и, в частности, ниобия [2]. Эти сплавы имеют более высокую рабочую температуру и обладают меньшей плотностью по сравнению со сплавами на основе никеля. Применение жаростойких ниобиевых спла-

вов наиболее перспективно при изготовлении деталей горячего тракта перспективных ГТД. Применение деталей турбин из сплавов на основе ниобия позволяет значительно повысить температуру газа на входе турбины (на 150–200°C) [3], что приводит к увеличению КПД и снижению расхода топлива и уменьшению загрязняющих выбросов.

Существенным недостатком ниобия и его сплавов является низкая стойкость к окислению при высоких температурах. Чистый ниобий легко окисляется при низких температурах (600–700°C) с образованием порошкообразного оксида Nb₂O₅ [4]. Низкая стойкость к окислению делает невозможной эксплуатацию деталей из жаропрочного сплава на основе ниобия без защитных покрытий. Большую проблему представляет изменение решетки ниобия и его сплавов при окислении [5], что приводит к очень быстрому разрушению защитного покрытия и выходу из строя детали. В настоящее время для получения защитных покрытий на деталях из ниобиевых сплавов используются следующие методы: электронно-лучевое испарение, лазерная наплавка, ионно-плазменное осаждение, термодиффузионные методы [6–8].

Примером комплексного подхода к разработке защитного покрытия может служить конструкция покрытия, показанная на рис. 2. Барьерный ренийсодержащий слой получен электрохимическим методом и служит для предотвращения диффузии кислорода с поверхности в подложку и в то же время элементов подложки в покрытие. На поверхность барьерного слоя методом диффузионного насыщения наносится слой из сплава на основе алюминия (Al–Cr–Ni) для формирования плотного защитного слоя из оксида Al₂O₃. Слой из сплава на основе алюминия выбран для обеспечения самовосстановления оксидного слоя. В настоящее время ЖС на основе ниобия с ренийсодержащим барьерным слоем обеспечивает стойкость к окислению при 1200°C до 100 ч [4].

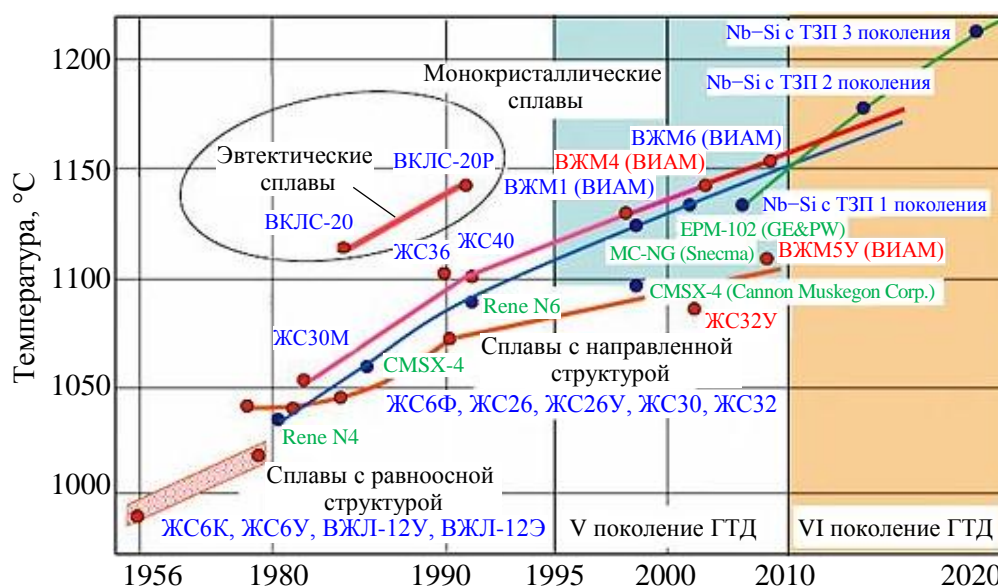


Рис. 1. Рабочие температуры жаропрочных сплавов на основе никеля и ниобия

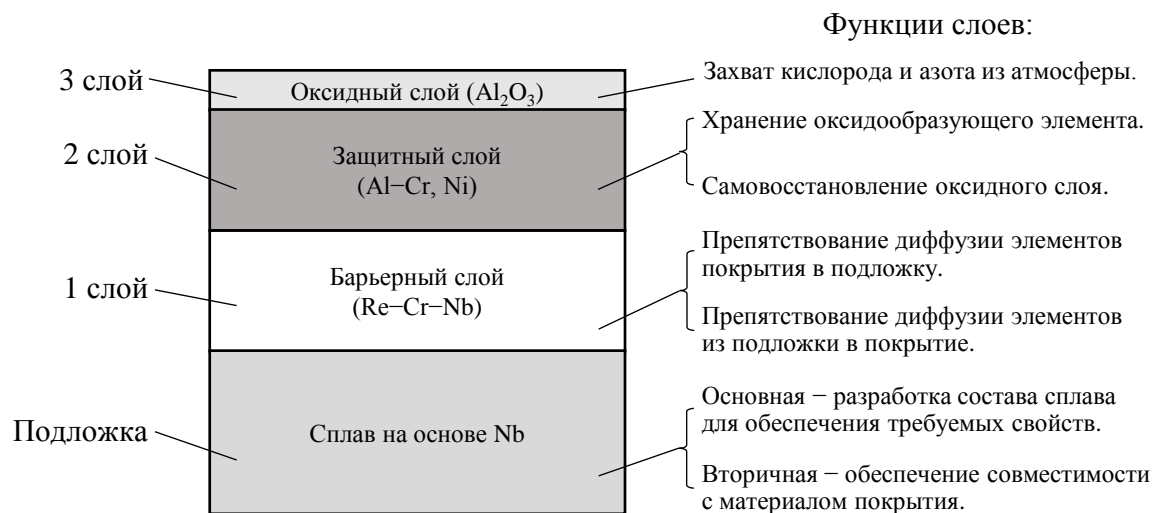


Рис. 2. Принципиальная схема защитного покрытия жаропрочного сплава на основе ниобия [4]

Защитные алюминидные и хромоалюминидные покрытия, полученные методом порошкового насыщения, обеспечивают непродолжительную защиту жаропрочного сплава на основе Nb при температуре до $1200^{\circ}C$ ($1100^{\circ}C$ – для алюминидного и $1200^{\circ}C$ – для хромоалюминидного покрытия в течении 9 ч). При порошковом насыщении поверхности этого сплава алюминием получено двухслойное покрытие, состоящее из внешнего ($NbAl_2$) и внутреннего слоев (Nb_3Al). Данное покрытие имеет низкие защитные свойства – при окислении формируются оксиды алюминия (Al_2O_3) и ниобия (Nb_2O_5). Покрытие, полученное при хромировании, имеет внешний слой Cr и внутренний слой Cr_2Nb . Данное покрытие обладает удовлетворительными защитными свойствами при температуре $1100^{\circ}C$, но при повышении температуры до $1200^{\circ}C$ теряет их. Комбинированное покрытие, полученное последовательно хромированием и алитированием, имеет трехслойную структуру. Внешний слой состоит из хрома с небольшим количеством алюминия, промежуточный слой – из хрома и ниобия, внутренний – из Cr_2Nb . Комбинированное покрытие обладает хорошими защитными свойствами до $1200^{\circ}C$ благодаря образованию на поверхности защитной пленки из оксида алюминия (Al_2O_3). Эти покрытия обеспечивают непродолжительную защиту ниобия (рис. 3) [9].

Формирование пленки оксида алюминия также возможно с помощью двухстадийного процесса [10]. Первая стадия – насыщение образца из сплава ЖС на основе Nb кислородом, вторая – процесс алитирования. Насыщение образцов кислородом проводили в смеси порошков Nb/NbO в отвакуумированной колбе при температуре $1100^{\circ}C$ в течение 100 ч. Алитирование производили в смеси порошков Al/ Al_2O_3 / NH_4Cl в вакууме при температуре $1100^{\circ}C$ в течении 64 ч.

Для защиты жаропрочного сплава на основе ниобия также могут применяться теплозащитные покрытия (ТЗП). ТЗП, используемые для никелевых сплавов, применяются кратковременно – до температуры 1200°C [11]. ТЗП для ниобиевых сплавов представляет собой керамический слой из оксида циркония, стабилизированного 7%-ным двуоксидом иттрия. Слой толщиной 300 мкм обладает низкой теплопроводностью, обеспечивает тем самым понижение температуры на поверхности охлаждаемой подложки. Для предотвращения окисления подложки и обеспечения ее совместимости с керамическим слоем наносят соединительный подслой. В качестве соединительного подслоя используется ниобиевый сплав, содержащий кремний, титан, хром в концентрациях бóльших, чем таковые в основном сплаве [12]. Такие покрытия защищают сплав от окисления до температуры 1400°C. Подобная конструкция многокомпонентного покрытия представлена на рис. 4. ТЗП, как правило, осаждается с применением электронно-лучевого осаждения или ионно-плазменного напыления [13–15] и имеет толщину от 100 до 400 мкм (предпочтительная толщина слоя ТЗП составляет 250 мкм). Использование ТЗП возможно только для охлаждаемых лопаток.

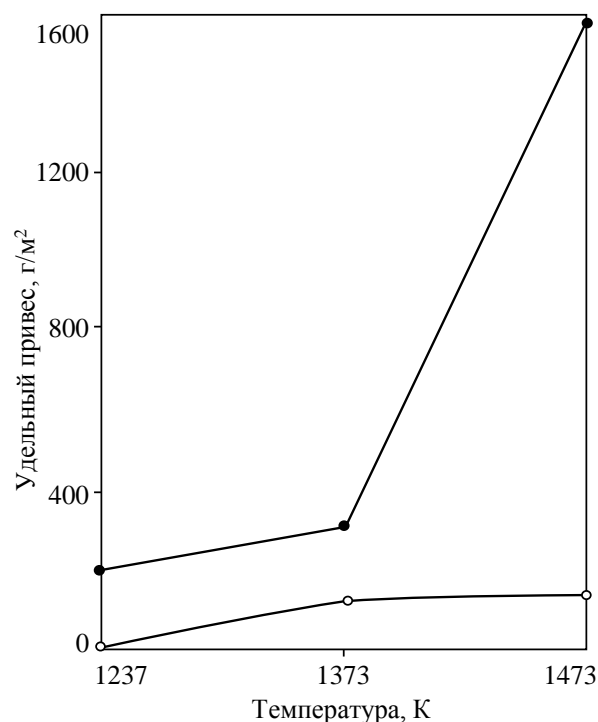


Рис. 3. Удельный привес образцов из сплава на основе Nb с защитными покрытиями в течение 9 ч:

- – хромирование; ○ – хромирование с последующим алитированием

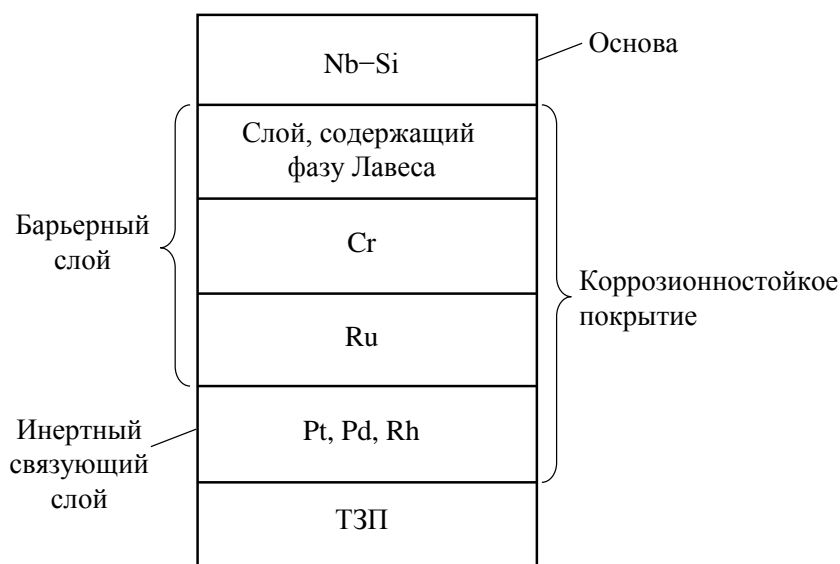


Рис. 4. Защитное покрытие для жаропрочного сплава на основе ниобия с ТЗП [13]

В настоящее время в качестве перспективных видов покрытий рассматриваются покрытия на основе бора и кремния. Такие защитные покрытия, полученные методом термодиффузионного насыщения последовательным способом, могут иметь несколько функциональных слоев. Лучшими защитными свойствами обладают боросилицированные покрытия, последовательно насыщенные бором, а затем кремнием. Боросилицированный диффузионный слой содержит внешнюю ($NbSi_2$) и внутреннюю (NbB) зоны. При этом в силицидном слое не содержится бора, а в боридном – кремния. Дисилицид и борид ниобия взаимно не растворяются. Это объясняется тем, что они имеют кристаллические решетки разного типа – гексагональную и ромбическую. Исследования жаростойкости боросилицидных слоев на сплавах ВН-2 и ВН-3 показывают, что такие покрытия обладают очень низкими защитными свойствами. Но боросилицированный слой обладает высокой термостойкостью и стабильностью при высокотемпературной эксплуатации, поэтому целесообразно его применение как подслоя перед нанесением более жаростойких покрытий [16].

Защитное покрытие на основе дисилицида молибдена обладает высокими защитными свойствами при температурах до $1800^{\circ}C$ [17]. Покрытие наносили в два этапа. Слой на основе молибдена (3–5% Mn, 5–15% $VH_{0,7}$) наносили шликерным методом с последующим вакуумным отжигом при температуре $1400^{\circ}C$ в течение 1–2 ч. Вакуумное силицирование проводили в парах кремния при температуре $1300^{\circ}C$ в течение 10–15 ч. Данные по испытаниям полученного покрытия приведены в таблице. Рентгеноструктурные исследования выявили наличие частиц $MoSi_2$ размером от 10 до 20 мкм в крем-

ниевом слое. Показано, что добавление марганца и ванадия оказывает положительное влияние на самовосстановление покрытия.

Жаростойкость покрытий на воздухе [16]

Материал образцов	Жаростойкость, ч, при температуре испытаний, °С		
	1200	1300	1400
Ниобий	1200–1300	800–900	300–400
ВН-2АЭ	1500–1800	900–1000	450–500

Покрытие системы Cr–Ti–Si на поверхности сплава ВН-3 имеет стойкость 100, 25 и 17 ч при температурах 1200, 1400 и 1600°С соответственно [18]. Покрытие нанесено термодиффузионным методом в две стадии:

- вакуумное хромотитанирование в смеси порошков хрома и титана с активатором;
- вакуумное силицирование в порошке кремния с активатором.

Толщина защитного слоя составила 100–120 мкм. В исходном состоянии покрытие представляет собой дисилицид состава (Nb, Cr, Ti)Si₂, имеющий сверху тонкую пленку оксида кремния (SiO₂) и следы свободного кремния. После окисления покрытие содержит (Nb, Cr, Ti)Si₂ и следы Nb₅Si₃, в составе окалины обнаружены Cr₂O₃, TiO₂, Nb₂O₅ (после окисления при температуре 1600°С).

Одним из применяемых силицидных покрытий является Hitemco R512E (Si–20Fe–20Cr). После термообработки данного покрытия формируются слои различных силицидов, в основном MSi₂ и MSi₃ (где М – Nb, Fe, Cr). Эффективность силицидных покрытий объясняется образованием смешанных плотных оксидов. При высокотемпературном окислении образцов с покрытием, на поверхности образуются пленки из SiO₂, Cr₂O₃, CrNbO₄ [19].

Заключение

Защита жаропрочных сплавов на основе ниобия от высокотемпературной газовой коррозии является сложной технологической задачей. Ни одно из существующих в настоящее время покрытий не способно в полной мере обеспечить выполнение этой задачи. Выходом из данной проблемы является создание многослойных покрытий, в которых слои выполняют различные функции (соединительный слой, оксидообразующий слой, ТЗП и т. д.). Функциональные слои покрытия могут наноситься различными способами, например диффузионным насыщением, вакуумно-плазменными методами и т. д. Совместно с разработкой защитных покрытий должна проводиться работа по повышению жаростойкости самого сплава на основе ниобия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Литые лопатки газотурбинных двигателей: сплавы, технологии, покрытия /Под общ. ред. Е.Н. Каблова. 2-е изд. М.: Наука. 2006. 632 с.
2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33.
3. Kablov E.N., Petrushin N.V., Sidorov V.V. Rhenium in the thermally stable nickel alloys for single-crystal blades of gas-turbine engines /In: 7th international symposium on technetium and rhenium science and utilization. 2011.
4. Tanaka R., Kasama A., Fujikura M., Iwanaga I., Tanaka Y., Matsumura Y. Research and Development of Niobium-Based Superalloys for Hot Components of Gas turbines /Proceedings of the International Gas Turbine Congress. Tokyo. 2003.
5. Захарова Г.В., Попов И.А., Жорова Л.П., Федин Б.В. Ниобий и его сплавы. М.: Гос. науч.-технич. изд-во лит. по черной и цветной металлургии. 1961. 196 с.
6. Stupik D., Donovn M.M., Barronj A.R., Jervis T.R., Nastasi M. The interfacial mixing of silicon coatings on niobium metal: a comparative study //Thin Solid Films. 1992. №207. P. 138–143.
7. Streiff R. Protection of materials by advanced high temperature Coatings //Journal de physique IV. 1993. V. 3. №111. P. 17–41.
8. Ильин В.А., Панарин А.В. Алюминиевые покрытия и способы их получения //Авиационные материалы и технологии. 2014. №4. С. 37–42.
9. Fukumoto M., Matsumura Y., Hayashi S., Narita T., Sakamoto K., Kasama A., Tanaka R. Coatings of Nb-based Alloy by Cr and/or Al Pack Cementations and Its Oxidation Behavior in Air at 1273–1473 K //Materials Transactions. 2003. V. 44. №4. P. 731–735.
10. Hayashi S., Takagi S., Yamagata R., Narita T., Ukai S. Formation of Exclusive Al₂O₃ Scale on Nb and Nb-Rich Alloys by Two-Step Oxygen-Aluminum Diffusion Process //Oxidation of Metals. 2012. №78. P. 167–178.
11. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Жаростойкие и теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 60–70.
12. Oxidation resistant coating for Niobium – based silicide Composites: pat. №6521356 US; publ. 18.02.2003.
13. Turbine blade for extreme temperature conditions: pat. №7189459 US; publ. 13.03.2007.

14. Мубояджян С.А., Александров Д.А., Горлов Д.С. и др. Защитные и упрочняющие ионно-плазменные покрытия для лопаток и других ответственных деталей компрессора ГТД //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 71–81.
15. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А., Будиновский С.А., Луценко А.Н. Ионно-плазменные защитные покрытия для лопаток газотурбинных двигателей //Металлы. 2007. №5. С. 23–34.
16. Бурькина А.Л., Дзыдякевич Ю.В., Эпик А.П., Сосновский Л.А. Применение боридных покрытий в качестве диффузионных барьеров для тугоплавких металлов /В кн.: Неорганические и органосиликатные покрытия. Л.: Наука. 1975. С. 195–203.
17. Tsirlin M.S., Kasatkin A.V., Byalobzheskii A.V. An oxidation-resistant silicide coating for niobium alloys //Poroshkovaya metallurgiya. 1978. №12. P. 31–34.
18. Лазарев Э.М., Козлов А.Т., Монахова Л.А., Шестова В.Ф., Романович И.В. Взаимодействие Cr–Ti–Si покрытия на ниобевом сплаве ВН-3 с воздушной средой //Физика и химия обработки материалов. 1984. №6. С. 94–97.
19. Novak M., Levi C. Oxidation and Volatilization of Silicide Coatings for Refractory Niobium Alloys /Proceedings of IMECE. Seattle. 2007.

REFERENCES LIST

1. Liteye lopatki gazoturbinnnyh dvigatelej: splavy, tehnologii, pokrytija [Cast blades of gas turbine engines: alloys, technologies, coverings] /Pod obshh. red. E.N. Kablova. 2-e izd. M.: Nauka. 2006. 632 s.
2. Kablov E.N. Innovacionnye razrabotki FGUP «VIAM» GNC RF po realizacii «Strategicheskikh napravlenij razvitija materialov i tehnologij ih pererabotki na period do 2030 goda» [Innovative development of VIAM Federal State Unitary Enterprise of GNTs Russian Federation on implementation «The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030»] //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33.
3. Kablov E.N., Petrushin N.V., Sidorov V.V. Rhenium in the thermally stable nickel alloys for single-crystal blades of gas-turbine engines /In: 7th international symposium on technetium and rhenium science and utilization. 2011.
4. Tanaka R., Kasama A., Fujikura M., Iwanaga I., Tanaka Y., Matsumura Y. Research and Development of Niobium-Based Superalloys for Hot Components of Gas turbines /Proceedings of the International Gas Turbine Congress. Tokyo. 2003.

5. Zaharova G.V., Popov I.A., Zhorova L.P., Fedin B.V. Niobij i ego splavy [Niobium and its alloys]. M.: Gos. nauch.-tehnič. izd-vo lit. po chernoj i cvetnoj metallurgii. 1961. 196 s.
6. Stupik D., Donovn M.M., Barronj A.R., Jervis T.R., Nastasi M. The interfacial mixing of silicon coatings on niobium metal: a comparative study //Thin Solid Films. 1992. №207. P. 138–143.
7. Streiff R. Protection of materials by advanced high temperature Coatings //Journal de physique IV. 1993. V. 3. №111. P. 17–41.
8. Il'in V.A., Panarin A.V. Aljuminievye pokrytija i sposoby ih poluchenija [Aluminum coverings and ways of their receiving] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2014. №4. S. 37–42.
9. Fukumoto M., Matsumura Y., Hayashi S., Narita T., Sakamoto K., Kasama A., Tanaka R. Coatings of Nb-based Alloy by Cr and/or Al Pack Cementations and Its Oxidation Behavior in Air at 1273–1473 K //Materials Transactions. 2003. V. 44. №4. P. 731–735.
10. Hayashi S., Takagi S., Yamagata R., Narita T., Ukai S. Formation of Exclusive Al₂O₃ Scale on Nb and Nb-Rich Alloys by Two-Step Oxygen-Aluminum Diffusion Process //Oxidation of Metals. 2012. №78. P. 167–178.
11. Kablov E.N., Mubojadzhjan S.A. Zharostojkie i teplozashhitnye pokrytija dlja lopatok turbiny vysokogo davlenija perspektivnyh GTD [Heat resisting and heat-protective coverings for turbine blades of high pressure of perspective GTD] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 60–70.
12. Oxidation resistant coating for Niobium – based silicide Composites: pat. №6521356 US; pabl. 18.02.2003.
13. Turbine blade for extreme temperature conditions: pat. №7189459 US; pabl. 13.03.2007.
14. Mubojadzhjan S.A., Aleksandrov D.A., Gorlov D.S. i dr. Zashhitnye i uprochnjajushhie ionno-plazmennye pokrytija dlja lopatok i drugih otvetstvennyh detalej kompressora GTD [Protective and strengthening ion-plasma coverings for blades and other responsible details of the GTD compressor] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 71–81.
15. Kablov E.N., Mubojadzhjan S.A., Budinovskij S.A., Lucenko A.N. Ionno-plazmennye zashhitnye pokrytija dlja lopatok gazoturbinnnyh dvigatelej [Ion-plasma protecting covers for blades of gas turbine engines] //Metally. 2007. №5. S. 23–34.
16. Burykina A.L., Dzydjakevich Ju.V., Jepik A.P., Sosnovskij L.A. Primenenie boridnyh pokrytij v kachestve diffuzionnyh bar'erov dlja tugoplavkih metallov [Application of boridny coverings as diffusion barriers for refractory metals] /V kn.: Neorganicheskie i organosilikatnye pokrytija. L.: Nauka. 1975. S. 195–203.

17. Tsirlin M.S., Kasatkin A.V., Byalobzheskii A.V. An oxidation-resistant silicide coating for niobium alloys //Poroshkovaya metallurgiya. 1978. №12. P. 31–34.
18. Lazarev Je.M., Kozlov A.T., Monahova L.A., Shestova V.F., Romanovich I.V. Vzaimodejstvie Cr–Ti–Si pokrytija na niobevom splave VN-3 s vozdušnoju sredoj [Interaction of Cr–Ti–Si of covering on niobevy alloy VN-3 with air environment] //Fizika i himija obrabotki materialov. 1984. №6. S. 94–97.
19. Novak M., Levi C. Oxidation and Volatilization of Silicide Coatings for Refractory Niobium Alloys /Proceedings of IMECE. Seattle. 2007.