

УДК 629.7.023.224

*П.В. Матвеев¹, С.А. Будиновский¹***ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ВАКУУМНОГО ОТЖИГА НА СТРУКТУРУ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ПО ТЕХНОЛОГИИ ДВОЙНОГО АЛИТИРОВАНИЯ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-3-8-8

Рассмотрено влияние режимов высокотемпературного вакуумного отжига на структуру конденсационно-диффузионного ионно-плазменного покрытия ВСДП-4+ВСДП-23, полученного по технологии двойного алитирования. Приведено сравнение структур покрытий, полученных при проведении промежуточного отжига перед нанесением дополнительного слоя алюминиевого сплава, со структурами, полученными при единоразовом нанесении повышенного количества алюминиевого сплава. Показаны преимущество стандартного режима отжига, при котором температура не превышает 1050°C, а также отсутствие значимых изменений в структуре покрытия в связи с проведением промежуточного отжига.

Ключевые слова: ионно-плазменные покрытия, жаростойкие покрытия, ионно-плазменное алитирование, жаростойкие связующие слои, теплозащитные покрытия.

Influence of vacuum annealing on structure of ion-plasma VSDP-4+VSDP-23 coating made with double aluminizing technology is researched. Coatings made with intermediate heat-treatment are compared to those with increased amount of aluminum alloy sprayed at once. The advantage of standard annealing with the temperature not exceeding 1050 °C is shown. It is also shown that addition of intermediate heat treatment doesn't influence much on the structure of coating.

Keywords: ion-plasma coatings, heat-resistant coatings, ion-plasma aluminizing, thermal barrier coatings, bond coatings.

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

С ростом рабочих температур современных и перспективных ГТД возникает необходимость в повышении ресурса работы лопаток. Обеспечение работы лопаток ГТД при температурах >1150°C невозможно без применения защитных покрытий [1–5]. В ВИАМ разработана серия конденсационно-диффузионных ионно-плазменных покрытий системы (Ni–Cr–Al–R)+(Al–Ni–R), где R: Y, Hf, обеспечивающих защиту современных жаропрочных литейных сплавов при повышенных рабочих температурах [6–12]. Ресурс работы данных покрытий, в свою очередь, зависит от скорости обеднения покрытия алюминием. Помимо собственно защитных жаростойких свойств, количество алюминия во внешнем слое играет важную роль в случае использования покрытия в качестве жаростойкого соединительного подслоя (ЖСС) в составе теплозащитного покрытия (ТЗП), оказывая сильное влияние на свойства растущего клеящего оксидного слоя (Thermally Grown Oxide, TGO), который представляет собой оксид алюминия (Al₂O₃). Для повышения термостойкости ТЗП его поверхностные слои по возможности не должны содержать тугоплавких элементов и иметь в своем составе пониженное количество хрома, так как данные элементы при высокотемпературной наработке приводят

к образованию шпинелей, которые заметно увеличивают скорость роста и, соответственно, толщину оксидного слоя, провоцируя скалывание керамического слоя ТЗП. Таким образом, очевидно преимущество создания во внешнем слое покрытия зоны, богатой алюминием, с пониженным содержанием хрома и достаточно глубокой, чтобы в процессе высокотемпературной наработки тугоплавкие элементы из никелевого слоя покрытия и из подложки как можно менее интенсивно диффундировали во внешний слой покрытия. Известно о преимуществах легирования ЖСС гафнием, который повышает адгезию оксидной пленки к поверхности раздела «покрытие–ТГО» и улучшает ее сцепление с керамическим слоем ТЗП [13–19]. В работе [20] предложена технология так называемого двойного алитирования покрытий с низким содержанием хрома, заключающаяся в нанесении дополнительного слоя алюминиевого сплава, позволяющая существенно повысить количество алюминия во внешнем слое покрытия и термостойкость ТЗП. В данной работе проведено исследование влияния отжига на структуру покрытия ВСДП-4+ВСДП-23, нанесенного по технологии двойного алитирования. Опробовано введение гафния в процессе алитирования покрытия и рассмотрено его распределение по толщине покрытия.

Материалы и методы

Снимки растровой электронной микроскопии получены на микроскопе JSM-6490LV. Определение локального химического состава образцов проведено на аппарате JCMA-733.

Результаты

Для изучения влияния режимов высокотемпературного вакуумного отжига на технологию двойного алитирования, на установке МАП-2 на дисковые образцы диаметром 25 мм и толщиной 3 мм из литейного жаропрочного никелевого сплава ВКНА-1В нанесено покрытие ВСДП-4+ВСДП-23 системы (Ni–Cr–Al–Hf)+(Al–Ni–Hf). Толщина слоя никелевого сплава составила ~65 мкм, привес алюминиевого сплава 60 г/м². Для некоторых образцов был проведен серийный вакуумный отжиг по режиму 1050°C в течение 3 ч. Структура получившегося исходного покрытия приведена на рис. 1.

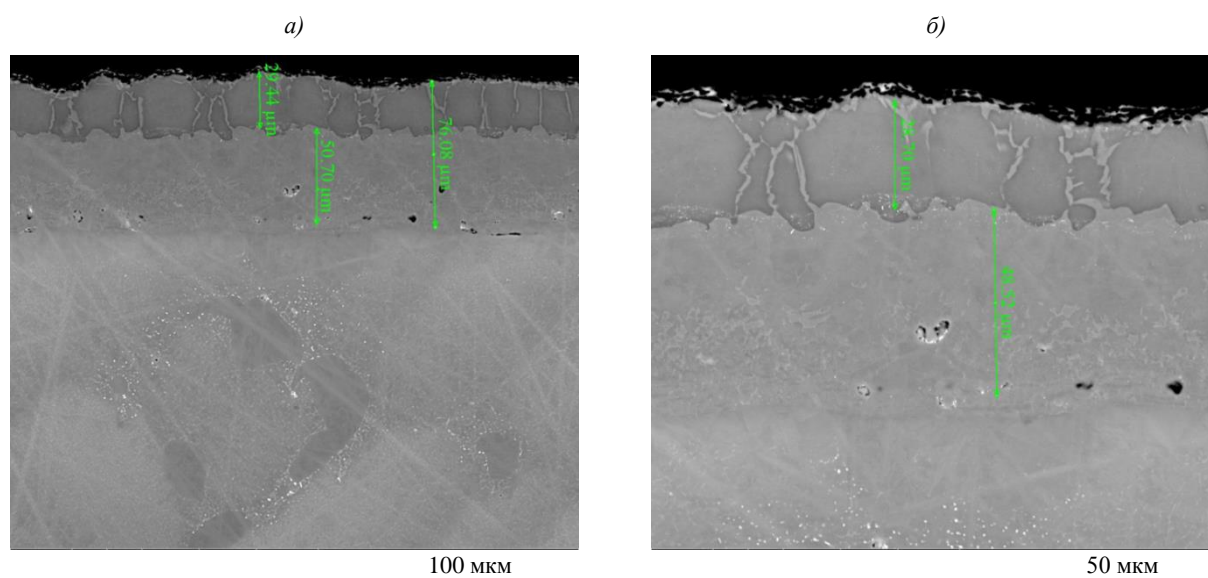


Рис. 1. Микроструктура образца из сплава ВКНА-1В с покрытием ВСДП-4+ВСДП-23+ТО (1050°C, 3 ч)

На рис. 1 видна типичная структура конденсационно-диффузионного покрытия: верхнюю часть покрытия представляет слой β -фазы (NiAl), богатой алюминием, с небольшими продольными включениями (γ/γ')-фаз, внутренняя часть покрытия – легированная (γ/γ')-структура. Толщина слоя β -фазы составляет ~ 30 мкм, что недостаточно для обеспечения необходимого уровня свойств покрытия.

Далее на образцы с покрытием ВСДП-4+ВСДП-23+ТО (1050°C, 3 ч) был нанесен дополнительный слой алюминиевого сплава ВСДП-23, причем привес составил 40 г/м². На отдельную группу образцов с нанесенным слоем никелевого сплава ВСДП-4 был нанесен слой сплава ВСДП-23 так, чтобы привес составил 100 г/м². Затем для каждой группы образцов было проведено три типа вакуумного отжига. Получившиеся системы покрытий представлены в таблице.

Системы покрытий и режимы вакуумного отжига

Условный номер образца	Покрытие	Промежуточный отжиг	Финальный отжиг
1			1050°C, 3 ч
2	ВСДП-4+ВСДП-23 (60+40 г/м ²)	1050°C, 3 ч	1050°C, 3 ч+1100°C, 1 ч
3			1050°C, 3 ч+1200°C, 1 ч
4			1050°C, 3 ч
5	ВСДП-4+ВСДП-23 (100 г/м ²)	–	1050°C, 3 ч+1100°C, 1 ч
6			1050°C, 3 ч+1200°C, 1 ч

Из опыта работы ВИАМ в области конденсационно-диффузионных покрытий известно, что при нанесении слоя алюминиевого сплава >80 г/м², при содержании в никелевом слое покрытия хрома >10 –15% (по массе), возможно «стекание» расплавленного алюминия в процессе высокотемпературного отжига. Это связано с тем, что хром, содержащийся в покрытии, а также тугоплавкие элементы, в случае их присутствия, являются естественным барьером для диффузии алюминия в покрытие и, таким образом, возникает процесс, при котором диффузия не всего алюминия скомпенсирована встречной диффузией никеля из внутренних слоев покрытия для образования β -фазы. В случае покрытия ВСДП-4, ввиду пониженного содержания хрома ($<10\%$ по массе) и отсутствия тугоплавких элементов, опробована возможность одновременного нанесения алюминиевого сплава в количестве 100 г/м² (образцы покрытия 4–6). В случае прохождения полного и равномерного процесса диффузии алюминия, для данного покрытия можно будет говорить об оптимизации процесса нанесения с исключением двух технологических операций (проведения промежуточного отжига и нанесения дополнительного слоя алюминиевого сплава).

Дополнительные ступени отжига при температурах 1100 и 1200°C введены в режимы отжига для того, чтобы проверить возможность достижения более равномерного распределения β -фазы по толщине покрытия вследствие кратковременного увеличения интенсивности диффузионных процессов.

Для каждого из шести видов покрытий проведены металлографические исследования с помощью растровой микроскопии. На фотографиях, сделанных в режиме отраженных электронов (Back Scattering Electrons – BSE), β -фаза представляет собой более темные участки покрытия (за счет меньшей атомной массы по сравнению с участками (γ/γ')-фаз на основе никеля) – рис. 2 и 3.

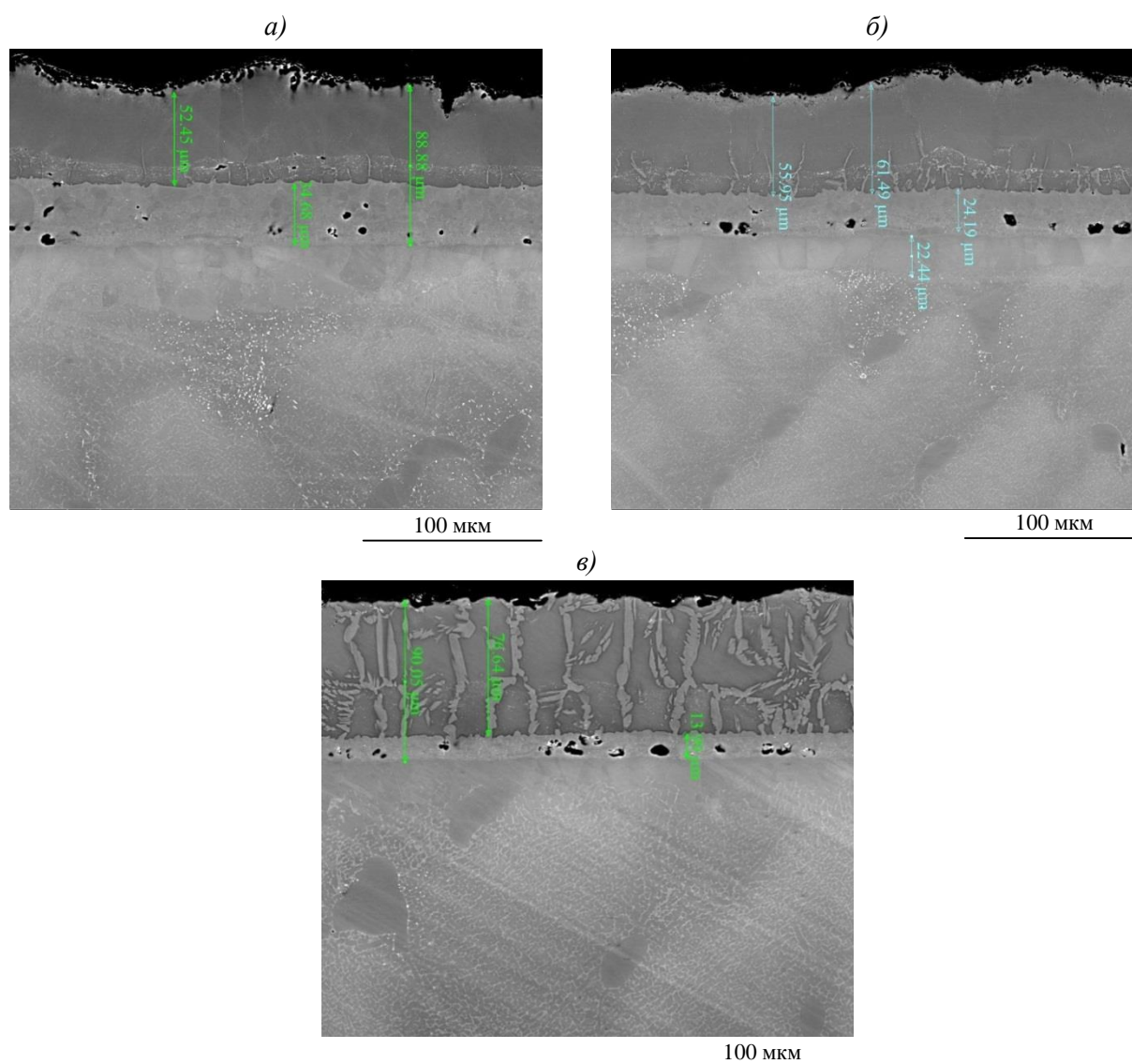


Рис. 2. Микроструктуры образцов с покрытиями 1 (а), 2 (б) и 3 (в), подвергнутых промежуточному отжигу

В случае образцов, подвергнутых промежуточному отжигу, видно (рис. 1), что введение ступени отжига при 1100°C незначительно увеличивает толщину внешнего слоя покрытия, при этом на границе областей β - и (γ/γ') -фаз происходит начало обеднения внешнего слоя алюминием вследствие более интенсивной диффузии никеля из внутренних слоев покрытия. Этот процесс интенсифицируется при введении ступени отжига при 1200°C. В этом случае крупные вертикальные участки (γ/γ') -фаз доходят до внешней границы покрытия, а общая толщина алюминидного слоя практически сравнивается с общей толщиной покрытия, что потенциально может отрицательно сказаться на адгезии покрытия к подложке. В то же время покрытие 1, подвергнутое финальному отжигу при стандартной температуре, представляет собой оптимальный вариант, при котором внешний слой покрытия толщиной ~55 мкм состоит из чистой β -фазы.

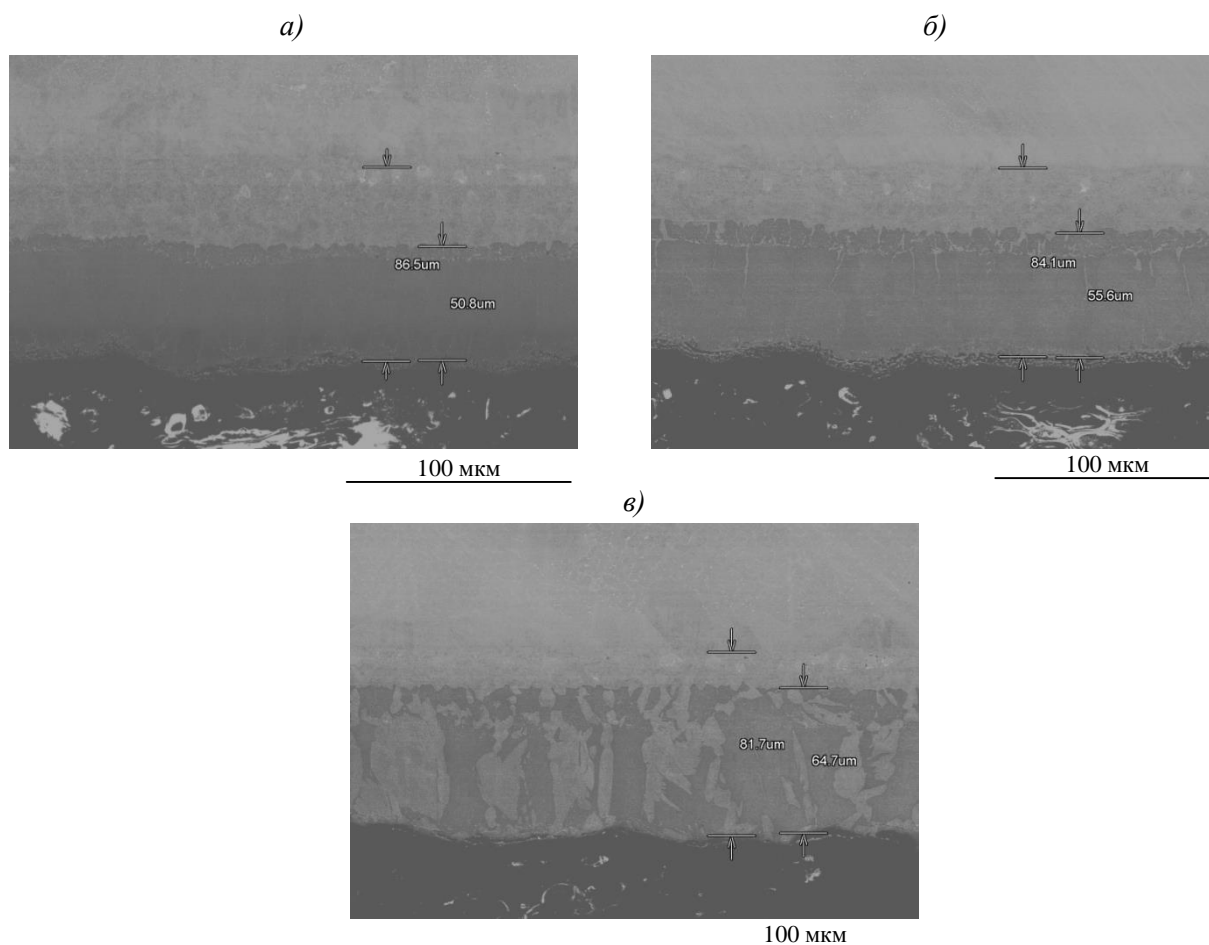


Рис. 3. Микроструктуры образцов с покрытиями 4 (а), 5 (б) и 6 (в), полученных без промежуточного отжига

Проведение отжига образцов, покрытых алюминиевым сплавом (100 г/м^2), прошло без оплавления их поверхности, что свидетельствует о возможности исключения дополнительных стадий из процесса нанесения покрытия. Образцы с покрытиями, полученными без промежуточного отжига, демонстрируют такие же закономерности изменения структуры при сравнении между собой (рис. 3). Можно также говорить о том, что варианты покрытий 1 и 4, 2 и 5 сходны между собой. Это указывает на то, что введение промежуточного отжига не оказывает сильного влияния на окончательную структуру покрытия. Исключение составляет покрытие б, которое в сравнении с вариантом 3 обладает большей толщиной проникновения алюминидного слоя и, соответственно, еще более крупными участками (γ/γ')-фаз.

Для оптимальных по структуре покрытий 1 и 4 методом энерго-дисперсионной спектроскопии (EDS) проведен химический анализ. Результаты анализа представлены на рис. 4. Видно, что оба покрытия по количеству алюминия во внешнем слое ($>20\%$ по массе) превосходят стандартные конденсационно-диффузионные покрытия. При этом покрытие 4 без промежуточного отжига превосходит покрытие 1.

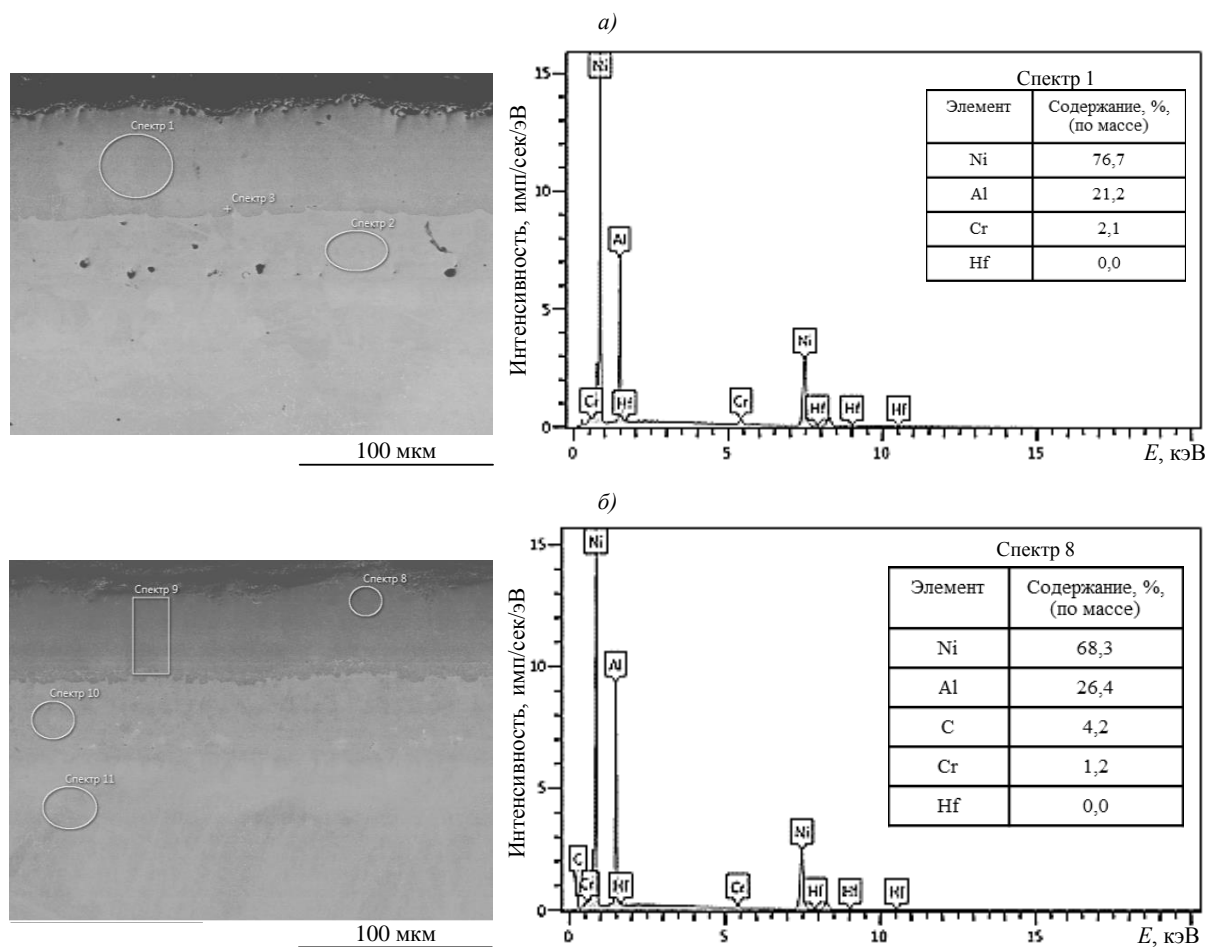


Рис. 4. Химический состав внешнего слоя покрытий 1 (а) и 4 (б)

Характерно, что во внешнем слое обоих покрытий не был обнаружен гафний, присутствующий в количестве 1–1,5% (по массе) как в сплаве ВСДП-4, так и в сплаве ВСДП-23. Для исследования данного феномена проведены исследования микроструктуры покрытий при больших увеличениях.

В результате проведенных исследований на границе раздела внешнего и внутреннего слоев покрытия обнаружены пластинчатые выделения (рис. 5). Химический анализ данных выделений показал, что это карбидные частицы, содержащие гафний и никель, в которых содержание гафния варьируется от 50 до 10% (по массе). С учетом того что сплав подложки ВКНА-1В является безуглеродистым, а сплавы покрытий ВСДП-4 и ВСДП-23 также не содержат углерод, объяснить данное явление можно тем, что углероду, содержащемуся в сплавах в виде примесей, удастся связать гафний, являющийся активным карбидообразующим элементом. При этом оставшаяся часть гафния может входить в твердый раствор и, соответственно, не определяться методом EDS. Таким образом, данный вопрос требует дальнейшего рассмотрения.

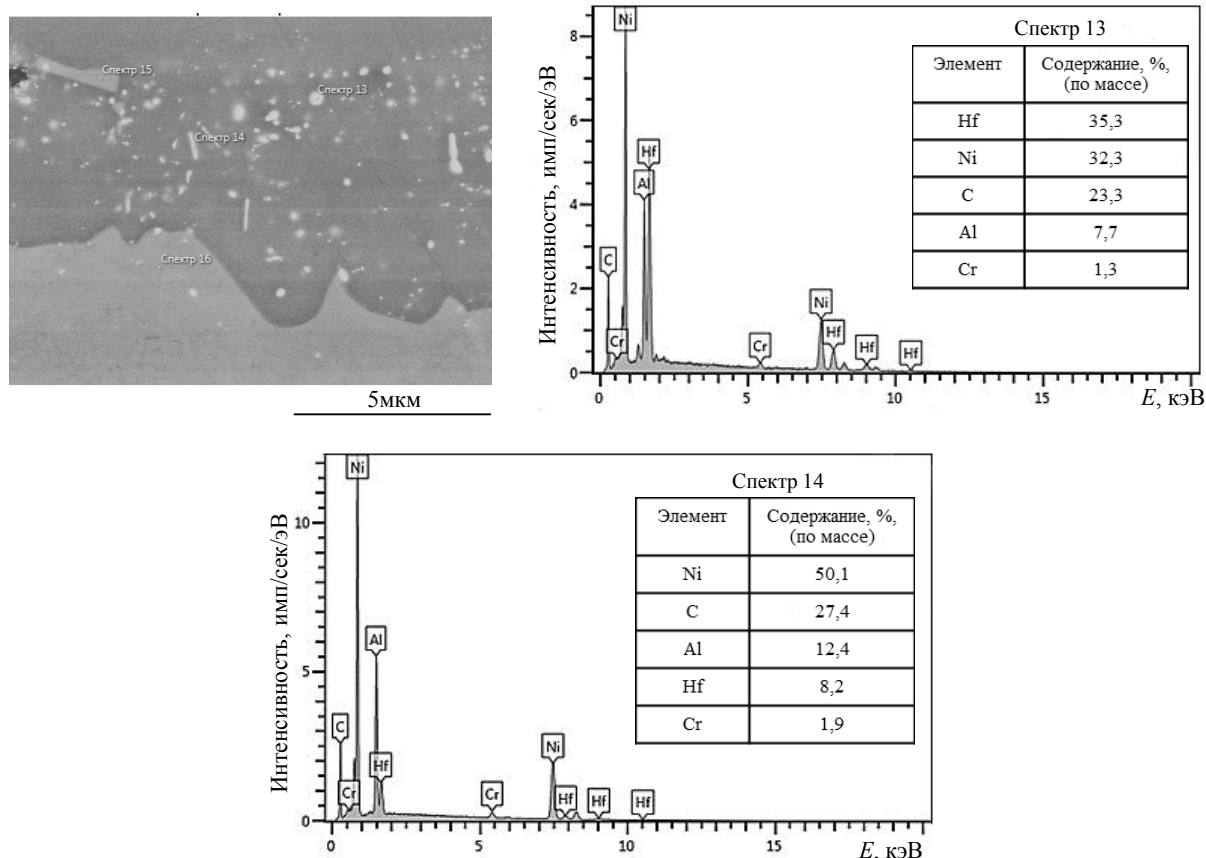


Рис. 5. Химический состав фаз на границе внешнего и внутреннего слоев покрытия ВСП-4+ВСП-23

В результате проведенных исследований показана перспективность технологии двойного алитирования для получения высокотемпературных покрытий с низким содержанием хрома и повышенным запасом алюминия во внешнем слое покрытия. Введение дополнительного алитирования не требует проведения промежуточных операций, таких как дополнительные отжиг, высокотемпературный ступенчатый отжиг и нанесение алюминиевого сплава.

Обсуждение и заключения

Рассмотрено влияние вакуумного отжига на структуру и состав ионно-плазменного покрытия ВСП-4+ВСП-23, полученного по технологии двойного алитирования. Показано, что введение дополнительного промежуточного отжига не оказывает заметного влияния на структуру покрытия.

Установлено, что введение дополнительных ступеней отжига при повышенных температурах оказывает отрицательное влияние на равномерность распределения богатой алюминием β -фазы.

В случае использования составов покрытий с низким содержанием хрома возможно проведение вакуумного отжига покрытий с количеством нанесенного алюминиевого сплава $>80 \text{ г/м}^2$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Базылева О.А. Материалы для высокотемпературных деталей газотурбинных двигателей // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение». 2011. №SP4. С. 13–19.

2. Базылева О.А., Аргинбаева Э.Г., Туренко Е.Ю. Жаропрочные литейные интерметаллидные сплавы // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №5. С. 57–60.
3. Будиновский С.А., Мубояджян С.А., Гаямов А.М. Современное состояние и основные тенденции развития высокотемпературных теплозащитных покрытий для рабочих лопаток турбин авиационных ГТД // *Авиационная промышленность*. 2008. №4. С. 33–37.
4. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Ионное травление и модифицирование поверхности ответственных деталей машин в вакуумно-дуговой плазме // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение»*. 2011. №SP2. С. 149–163.
5. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Теплозащитные покрытия для лопаток турбин высокого давления перспективных ГТД // *Металлы*. 2012. №1. С. 5–13.
6. Будиновский С.А., Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Применение аналитической модели определения упругих напряжений в многослойной системе при решении задач по созданию высокотемпературных жаростойких покрытий для рабочих лопаток авиационных турбин // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение»*. 2011. №SP2. С. 26–37.
7. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Жаростойкие и теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №5. С. 60–70.
8. 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.
9. Будиновский С.А. Применение аналитической модели определения упругих механических и термических напряжений в многослойной системе в решении задач по созданию жаростойких алюминидных покрытий // *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2013. №3. С. 3–11.
10. Будиновский С.А., Мубояджян С.А., Гаямов А.М., Матвеев П.В. Разработка ионно-плазменных жаростойких металлических слоев теплозащитных покрытий для охлаждаемых рабочих лопаток турбин // *МиТОМ*. 2013. №11. С. 16–21.
11. Мубояджян С.А., Будиновский С.А., Гаямов А.М., Матвеев П.В. Высокотемпературные жаростойкие покрытия и жаростойкие слои для теплозащитных покрытий // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №1. С. 17–20.
12. Матвеев П.В., Будиновский С.А., Мубояджян С.А., Косьмин А.А. Защитные жаростойкие покрытия для сплавов на основе интерметаллидов никеля // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №2. С. 12–15.
13. Будиновский С.А., Смирнов А.А., Матвеев П.В., Чубаров Д.А. Разработка теплозащитных покрытий для рабочих и сопловых лопаток турбины из жаропрочных и интерметаллидных сплавов // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2015. №4. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 03.06.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-4-5-5.
14. Матвеев П.В., Будиновский С.А. Исследование свойств защитных жаростойких покрытий для интерметаллидных никелевых сплавов типа ВКНА для рабочих температур до 1300°C // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №3. С. 22–26.
15. Чубаров Д.А., Матвеев П.В. Новые керамические материалы для теплозащитных покрытий рабочих лопаток ГТД // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №4. С. 43–46.
16. Мубояджян 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.
17. Mumm D.R., Evans A.G., Spitsberg I.T. Characterization Of A Cyclic Displacement Instability For A Thermally Grown Oxide In A Thermal Barrier System // *Acta Materials*. 2001. V. 49. P. 2329–2340.
18. Haynes J.A., Pint B.A., Porter W.D., Wright I.G. Comparison of thermal expansion and oxidation behavior of various high-temperature coating materials and superalloys // *Materials at high temperatures*. 2004. V. 21 (2). P. 87–94.
19. Rabiell A., Evans A.G. Failure Mechanisms Associated With The Thermally Grown Oxide In Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings // *Acta Materials*. 2000. V. 48. P. 3963–3976.
20. Матвеев П.В., Будиновский С.А., Чубаров С.А. Технология получения ионно-плазменных жаростойких подслоев с повышенным содержанием алюминия для перспективных ТЗП // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №55. С. 56–60.