

УДК 669.245+621.9.048+620.1

## ВЛИЯНИЕ ЖАРОСТОЙКОГО ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО ПОКРЫТИЯ НА СВОЙСТВА ЖАРОПРОЧНОГО НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА

Виктория Михайловна Жук

*Студент 4 курса*

*кафедра «Материаловедение»*

*Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана*

*Научные руководители: А.С. Помельникова<sup>(1)</sup>, А.М. Гаямов<sup>(2)</sup>*

*<sup>(1)</sup> доктор технических наук, профессор кафедры «Материаловедение»*

*МГТУ им. Н.Э. Баумана*

*<sup>(2)</sup> кандидат технических наук, ФГУП «ВИАМ»*

В настоящее время совершенствование и увеличение мощности газотурбинных двигателей (ГТД) происходит за счет увеличения температуры газов перед турбиной и повышения степени сжатия воздуха в компрессоре. В связи с этим происходит существенное усложнение условий работы лопаток ГТД, конструкции и, как следствие, увеличение стоимости двигателя. Поэтому проблема увеличения жаростойкости и жаропрочности деталей является одной из важнейших задач в машиностроении [1].

В качестве материалов для деталей, работающих при 800 — 1100°C, наибольшее применение находят сплавы на основе никеля с последующим нанесением жаростойкого покрытия.

Жаростойкость – общий термин, характеризующий способность материала сопротивляться химическому разрушению при высоких температурах. Жаростойкие покрытия обычно предназначаются для защиты от газовой коррозии никелевых жаропрочных сплавов, которые используют для изготовления деталей энергетических машин, работающих при высоких температурах и больших нагрузках. Жаростойкими покрытиями защищают весьма дорогостоящие детали ответственных энергетических машин. Успешное применение покрытий дает большой экономический эффект.

Можно сформулировать следующие требования, предъявляемые к жаростойким покрытиям [2,3]:

1. Жаростойкие покрытия должны обеспечивать защиту напряженных деталей от газовой коррозии при температурах 1000—1150°C в условиях циклического изменения температуры и наличия вредных примесей в продуктах сгорания топлива. Важнейшее требование, предъявляемое к жаростойким покрытиям - их долговечность. Для этого, с точки зрения длительной сопротивляемости окислению, они должны быть сравнительно толстыми и стабильными.

2. Покрытия должны характеризоваться минимальной скоростью диффузионного обмена с подложкой для того, чтобы защитные свойства покрытия в процессе эксплуатации не изменялись быстро. Стабильность покрытия важна и из соображений высокой сопротивляемости ползучести и разрушению защищаемого материала.

3. Покрытие должно обладать достаточной пластичностью и прочностью для того, чтобы оно не растрескивалось под влиянием термических и механических ударов и не оказывало отрицательного влияния на прочность защищаемой детали. Последнее достигается в том случае, если прочностные свойства покрытия и подложки близки. Обычно жаростойкие покрытия обладают меньшей прочностью, чем защищаемый материал, поэтому, когда толщины покрытия и детали оказываются сравнимыми, то покрытие, как правило, оказывает

отрицательное влияние на жаропрочность материала детали. Из этих соображений покрытие должно быть достаточно тонким.

4. Для деталей газотурбинных установок большое значение имеет эрозионная стойкость покрытий, так как поверхность таких деталей подвергается действию мелких твердых частиц, засасываемых в газоздушный тракт двигателя. Поэтому покрытия должны обладать высокой твердостью.

5. Технология нанесения покрытия должна быть устойчивой, т.е. небольшие отклонения от средних характеристик режима нанесения не должны оказывать существенного влияния на состав и толщину покрытия. Технология должна включать надежные методы контроля состава, толщины, сплошности, адгезии покрытия к подложке, характеристик покрытия, которые определяют его долговечность и влияние на прочность защищаемой детали.

6. Затраты на нанесение покрытия должны окупаться при эксплуатации деталей с покрытиями прежде всего за счет увеличения срока службы деталей.

7. Покрытие должно быть таким, чтобы было возможно полное удаление поврежденного покрытия и нанесение нового.

Основываясь на этих общих условиях, рассмотрим требования, предъявляемые к составу жаростойких покрытий [3,4].

Наиболее высокими защитными свойствами в условиях высокотемпературного окисления обладает оксидная пленка из  $Al_2O_3$ . Поэтому важнейшим элементом в жаростойком покрытии является алюминий и в качестве жаростойких применяются алюминидные покрытия. Поскольку при циклических изменениях температуры пленка из  $Al_2O_3$  разрушается, то для ее восстановления покрытие должно содержать достаточный запас алюминия. Чем больше алюминия в покрытии, тем выше его долговечность. Исходя из этого условия, основной фазой в покрытии является  $\beta$ -фаза – твердый раствор на основе интерметаллида  $NiAl$ , так как она содержит значительное количество  $Al$  и достаточно тугоплавка (рис. 1). Однако вводить очень большие количества алюминия в покрытие путем увеличения его концентрации или путем увеличения толщины покрытия нельзя, так как и в том, и в другом случае увеличивается его склонность к растрескиванию и усиливается отрицательное влияние покрытия на прочность детали. Оптимальное содержание алюминия в покрытии зависит от конструкции и условий эксплуатации защищаемой детали.

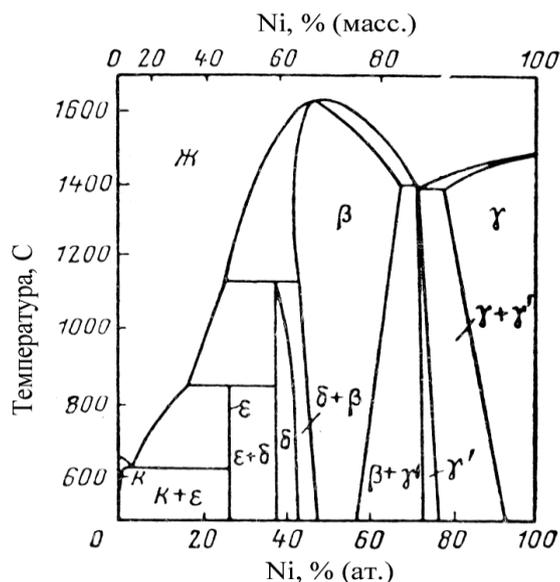


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Ni-Al

Важнейшим элементом, наличие которого необходимо в алюминидном покрытии, является хром. Хром вводят для увеличения жаростойкости покрытия, так как он увеличивает активность алюминия. Поэтому при наличии 8 — 10 % Cr и содержании всего лишь 5 — 6 %

Al в покрытии образуется оксидная пленка из  $Al_2O_3$  с высокими защитными свойствами, в то время как в отсутствие хрома для образования сплошной пленки из  $Al_2O_3$  необходимо не менее 15 % Al. Благодаря этой способности хрома можно указать состав покрытия (например, Ni - 15 % Cr - 12 % Al), которое обладает высокой жаростойкостью, так как на нем образуется пленка из  $Al_2O_3$ , и высокой пластичностью, так как оно содержит сравнительно немного алюминия. Кроме того, никельхромалюминиевые сплавы, содержащие 15 и более % Cr обладают высокой сопротивляемостью сульфидной коррозии.

Кроме хрома, в покрытие целесообразно вводить элементы, которые улучшают сцепление оксидной пленки с металлом или сопротивляемость сульфидной коррозии. Для этих целей используют малые добавки иттрия, гафния и кремния.

Анализ существующих методов получения многокомпонентных покрытий [1-5] показывает, что наиболее приемлемыми являются методы, базирующиеся на процессах физического испарения материалов в вакууме: различные виды термического испарения в вакууме, и в первую очередь электронно-лучевое испарение, вакуумно-дуговое испарение и магнетронное распыление [5].

При вакуумно-дуговом испарении конденсация осуществляется из плазмы испаряемого материала покрытия при высоких и управляемых энергиях частиц, что обеспечивает [6]:

- управляемый нагрев и термоактивацию подложки в процессе осаждения покрытия;
- окончательную очистку покрываемой поверхности путем бомбардировки ее ионами материала покрытия;
- высокую плотность материала покрытия (уплотнение за счет ионной бомбардировки);
- адгезию покрытия на уровне прочности слабого звена в системе сплав - покрытие;
- высокую точность и воспроизводимость процесса осаждения покрытия при заданных и постоянных электрических параметрах (ток генератора плазмы, напряжение на подложке, уровень напряжения на генераторе плазмы);
- субмелкозернистую (пластичную) структуру покрытия, возможность управления структурой.

По способу формирования жаростойкие ионно-плазменные покрытия делятся на:

- конденсированные;
- диффузионные.

Конденсированные покрытия формируются непосредственно в процессе их нанесения. Основа таких покрытий – никель. Эти покрытия маркируются следующим образом: СДП + порядковый №. Заключительной операцией является вакуумный отжиг, который проводится с целью стабилизации структуры.

К диффузионным покрытиям относятся алюминидные покрытия. В этом случае необходимая жаростойкая  $\beta$ -фаза (NiAl) формируется уже после нанесения покрытия на стадии вакуумного отжига за счет взаимной диффузии Ni и Al через границу «сплав-покрытие». Эти покрытия маркируются следующим образом: ВСДП - 11...12...

Широко применяются конденсационно-диффузионные покрытия, наносимые в 2 этапа. Вначале наносится конденсированный слой, затем диффузионный, после чего проводят вакуумный отжиг. В процесс отжига протекает взаимная диффузия Ni и Al через границу «конденсированный слой - диффузионный слой».

Остановимся на получении конденсированного покрытия, так как при одних и тех же условиях эксплуатации они характеризуются наибольшей долговечностью, по сравнению с диффузионными покрытиями [4-7].

В качестве примера было выбрано покрытие из сплава СДП-2, химический состав которого приведен в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав сплава СДП-2

Сплав	Содержание легирующих элементов, вес. %											
	C	Cr	Co	W	Mo	Al	Ti	Ni	Nb	Zr	B	Y
СДП-2	-	20	-	-	-	12	-	осн	-	-	-	0,3

Сплав СДП-2 состоит из многокомпонентных сплавов системы Me—Cr—Al—Y, обеспечивающих высокую жаростойкость в контакте с жаропрочными сплавами на уровне (15–25) г/м<sup>2</sup> при температурах 1050–1100°C на базе 1000 ч (рис. 2) и позволяющих повысить на 10–15% жаропрочность основного материала при больших базах испытаний (500–1000 ч) и температурах 975–1100°C и в 2–5 раз и более термостойкость композиции сплав — покрытие при термоциклировании по режиму 1000—1100°C ± 200°C (время нагрева и охлаждения образца 1 мин).

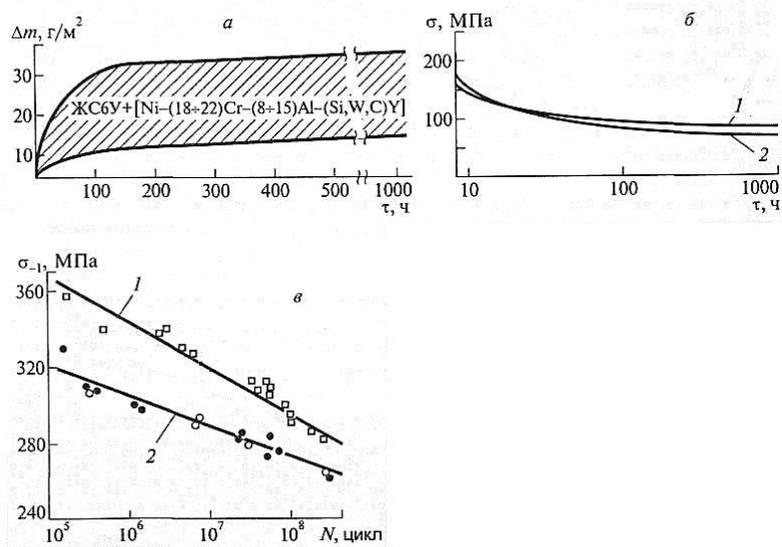


Рис. 2. Жаростойкость (а), длительная прочность (б) и выносливость (в) композиций сплав - конденсированное покрытие ( $\delta = 50\text{-}60$  мкм):

- а)  $T = 1100^\circ\text{C}$ ;  
 б) 1 - ЖС6У + (Ni-20Cr-10Al-0,2Y),  $T = 1050^\circ\text{C}$ ;  
 2 - ЖС6У,  $T = 1050^\circ\text{C}$ ;  
 в)  $T = 975^\circ\text{C}$ ;  
 1 - ЖС6У;  
 2 - ЖС6У + (Ni-20Cr-10Al-0,2Y)

В покрытиях системы Me—Cr—Al—Y в исходном состоянии после осаждения и вакуумного термостабилизирующего отжига наводятся внутренние напряжения растяжения термического характера величиной 30—200 МПа, которые релаксируют при температуре нагрева 600–800°C и изменяют свой знак при больших температурах. Покрытия системы Me—Cr—Al—Y обычно снижают на 5—15% предел выносливости жаропрочного сплава при высоких температурах.

Характерными особенностями ионно-плазменных конденсированных покрытий системы Me—Cr—Al—Y являются их мелкодисперсная структура, высокая стойкость к образованию трещин термоусталости, высокая адгезия (свыше 100 МПа), а также высокая точность по толщине и элементному составу и сравнительно низкая стоимость. Эти особенности ионно-плазменных покрытий обеспечивают их высокую термостойкость в контакте с жаропрочными сплавами и минимальное влияние на механические характеристики материала основы, а в ряде случаев позволяют значительно повысить свойства композиции сплав - покрытие, например, малоцикловую усталость, термостойкость, жаропрочность при больших базах испытаний.

Долговечность конденсированного покрытия из сплава СДП-2 ограниченной толщины (для лопаток турбины теплонапряженных ГТД  $\delta < 80\text{-}100$  мкм), работающего при температурах  $\sim 1100^\circ\text{C}$  с кратковременными «забросами» до 1150—1200°C не превышает 500–600 ч. С экономической и технической точек зрения применение покрытия из сплава СДП-2

целесообразно для лопаток турбин теплонапряженных ГТД, работающих при температурах 1050-1100°C.

В настоящей работе в качестве основы был выбран жаропрочный никелевый сплав ЖС6У, химический состав которого представлен в табл. 2.

Таблица 2. Химический состав сплава ЖС6У

Сплав	Содержание легирующих элементов, вес. %											
	C	Cr	Co	W	Mo	Al	Ti	Ni	Nb	Zr	B	Y
ЖС6У	0,18	9,0	9,8	10,3	1,5	5,4	2,6	осн	1,0	0,04	0,02	-

Структура сплава ЖС6У состоит из матрицы ( $\gamma$ -фазы) представляющей собой сложнелегированный твердый раствор на основе никеля, и  $\gamma'$ -фазы — твердого раствора на основе интерметаллидного соединения  $Ni_3Al$ . При этом высокий уровень жаропрочности обусловлен упрочнением  $\gamma$ -твердого раствора легирующими элементами и  $\gamma'$ -фазой. Последняя является главным упрочнителем, так как её частицы создают надежные препятствия для скольжения и переползания дислокаций в условиях высокотемпературной ползучести. Основная часть  $\gamma'$ -фазы образуется при распаде пересыщенного  $\gamma$ -твердого раствора;  $\gamma'$ -фаза имеет структуру типа  $Cu_3Au$  с параметром, близким к параметру решетки  $\gamma$ -матрицы.

Целью работы являлось исследование структуры и жаростойкости образцов из сплава ЖС6У после различных режимов получения жаростойкого покрытия и термической обработки.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Провести подготовку поверхности образцов для нанесения покрытий.
2. Нанести покрытие по различным режимам.
3. Провести вакуумный отжиг образцов по различным схемам.
4. Изучить микроструктуру полученных покрытий.
5. Определить жаростойкость образцов с покрытиями.

Подготовка образцов к нанесению покрытия состояла из операций:

1. Входной контроль – лупа, бинокляр, весы аналитические.
2. Обезжиривание, сушка – ванны, вытяжные шкафы.
3. Поверхностная обработка – пескоструйная обработка.
4. Ультразвуковая промывка, сушка – ванна, вакуумный сушильный шкаф.
5. Сборка в кассеты – монтажный стол, специальная тара.

Нанесение покрытий проводилось на установке МАП-1М, созданной в ВИАМ и не имеющей до настоящего времени аналогов в мировой практике. Принципиальная схема установки приведена на рис. 3.

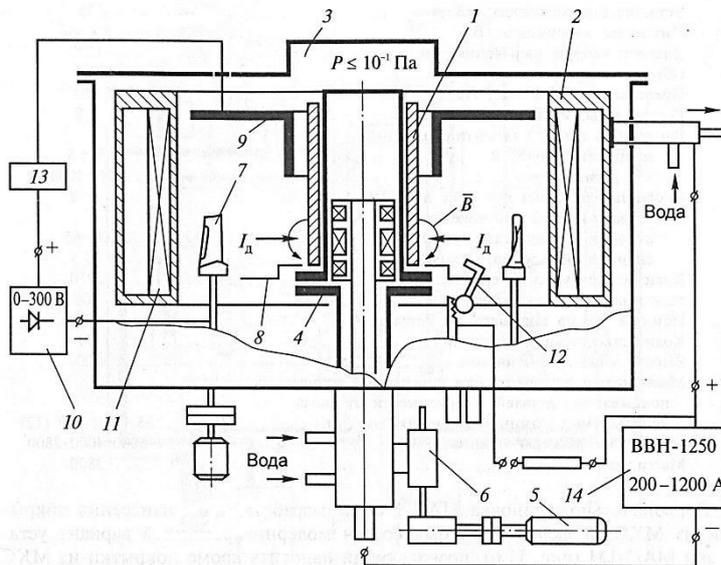


Рис. 3. Принципиальная схема установки МАИ-1М ( $B$  — магнитное поле;  $I_d$  — ток дуги): 1 — катод; 2 — анод; 3 — вакуумная камера; 4 — электромагнитный фиксатор катодных пятен; 5, 6 — привод перемещения катода; 7 — покрываемые изделия; 8 — экран катода; 9 — опорный электрод; 10 — источник подачи отрицательного потенциала на изделия; 11 — магнитная катушка; 12 — поджигающий электрод; 13 — блок защиты изделий от микродуговых привязок; 14 — источник питания вакуумной дуги.

Основные технологические характеристики установки МАИ-1М представлены в табл.3.

Таблица 3. Технические характеристики установки МАИ-1М

Параметры	Значения параметров
Установочная мощность, кВт	80
Питающее напряжение, В	3x380
Расход воды, м <sup>3</sup> /ч	1,8
Предельное разрежение, Па (мм.рт.ст.)	$6,8 \times 10^{-3}$ ( $5 \times 10^{-5}$ )
Количество каналов для подачи реактивного газа, шт	3
Диапазон регулирования расхода газа для 1,(2 ,3) каналов нл/ч	0,36-3,6 (3,6-36)
Газоразрядный источник ионов аргона:	
- рабочее напряжение, кВ	1-2,5
- ток разряда, мА	150-200
Вакуумный дуговой генератор плазмы:	
- напряжение дуги, В	35±2
- ток дуги, А	200 – 750
Скорость испарения при токе дуги 700 А, г/мин	4 ±1
Напряжение на покрываемых деталях, В	10 – 900
Ионный ток на покрываемых деталях, А	до 50
Количество вращающихся позиций для установки покрываемых деталей, шт	24
Высота зоны покрытия вдоль оси вращения, мм	≤200
Максимальный диаметр покрываемых деталей вращения, мм (шт.)	65 (24); 130 (12)
Габариты установки, мм	2000x4600x2700
Масса установки, кг	1950

При исследовании были использованы образцы цилиндрической формы, изготовленные из сплава ЖС6У длиной 30 мм и диаметром 10 мм и конденсированное покрытие из сплава СДП-2, химические составы которых приведены в табл. 1,2.

Покрyтия получали по различным режимам напыления. На первой стадии покрyтия наносились на образцы при различных потенциалах подложки и токе разряда. После напыления часть образцов была подвержена термической обработке в вакууме при температуре 1050°C в течение 4 ч (табл. 4).

Таблица 4. Режимы напыления покрyтий при различных токах разряда и потенциалах подложки

№ образца	Ток разряда I, А	Потенциал подложки U, В	Режим термообработки
1	700	10	-
2	700	50	-
3	700	100	-
4	900	10	-
5	700	10	1050°C, 4 ч
6	700	50	1050°C, 4 ч
7	700	100	1050°C, 4 ч

Методы исследования, используемые в работе:

1. Микроструктуру покрyтий изучали с помощью оптического металлографического микроскопа «Versamet»  $\times 800$  и электронного микроскопа «Хитачи 200»  $\times 10000$ . Тонкие фольги для просвечивающей электронной микроскопии готовили по методике, принятой для жаропрочных сплавов. Фольги готовили механически, а затем электрополировкой в электролите: хлорная кислота и ледяная уксусная кислота.
2. Испытания на жаростойкость проводились в спокойной атмосфере печи на воздухе. Образцы с покрyтиями размещали в алундовых тиглях с крышками. Испытания проводились при температуре 1100°C в течение 400 ч. Через каждые 100 ч экспозиции проводили визуальный осмотр состояния поверхности и взвешивание образцов вместе с осыпавшейся окалиной с точностью 0,0001г.

Анализ микроструктуры покрyтия показал следующее.

При изменении потенциала подложки от 10 до 100 В (рис. 4) видно, что при постоянном токе разряда 700 А происходит существенное изменение микроструктуры покрyтия. Так, при потенциале подложки 10 В покрyтие неоднородное, наблюдаются трещины (рис. 4, а). С увеличением потенциала подложки покрyтие становится более однородным, трещины не образуются (рис. 4, б, в).

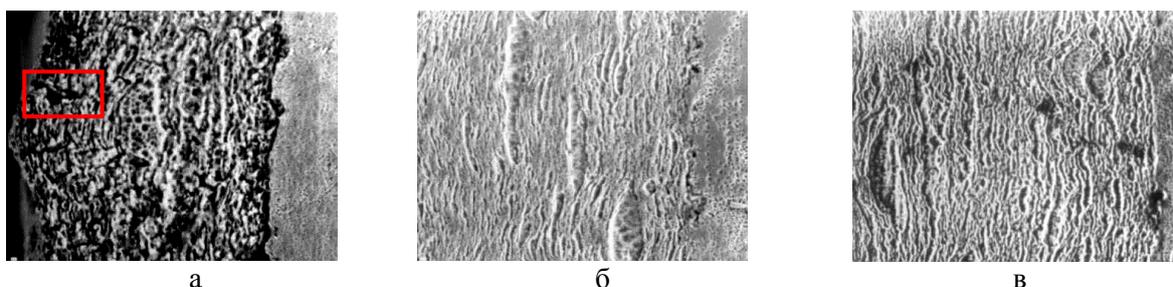


Рис. 4. Микроструктура многокомпонентного покрyтия СДП-2, полученного в результате следующих режимов напыления: а) I=700 А; U=10 В (обр. №1)  $\times 800$ ; б) I=700 А; U=50 В (обр. №2)  $\times 10000$ ; в) I=700 А; U=100 В (обр. №3)  $\times 10000$

Выделение капельной фазы происходит во всех случаях, но с увеличением потенциала подложки до 100 В она становится более мелкодисперсной. При изменении тока разряда от 500 А до 900 А при потенциале подложки 10 В структура покрытия существенно не изменяется. Покрытие неоднородное, происходит образование трещин (рис. 5). Происходит также выделение капельной фазы, форма и размеры которой практически не изменяются.

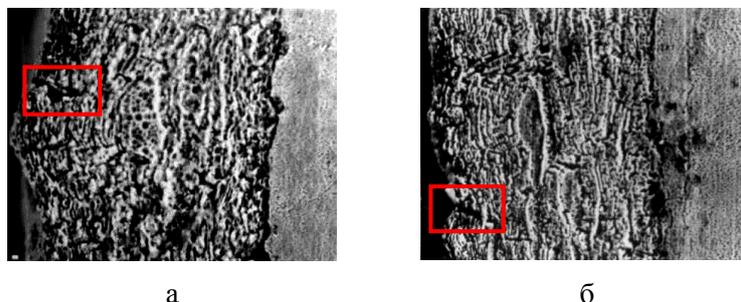


Рис. 5. Микроструктура многокомпонентного покрытия СДП-2, полученного в результате следующих режимов напыления:  
а)  $I=700$  А;  $U=10$  В (обр. №1)  $\times 800$   
б)  $I=900$  А;  $U=10$  В (обр. №4)  $\times 800$ .

Таким образом, исследования микроструктуры показывают, что на формирование микроструктуры покрытия в большей степени влияет потенциал подложки, чем ток разряда.

Были проведены также исследования структуры покрытия после термической обработки в вакууме при  $1050^{\circ}\text{C}$  в течение 4 ч. Анализ структуры показал, что после вакуумного отжига формируется структура в виде зерен различного размера с мелкодисперсными включениями при получении покрытия по режиму: ток разряда 700 А и потенциал подложки 10В, 50 В и 100 В (рис. 6). При потенциале подложки 10 В образуется ультрамелкозернистая микродуплексная структура.

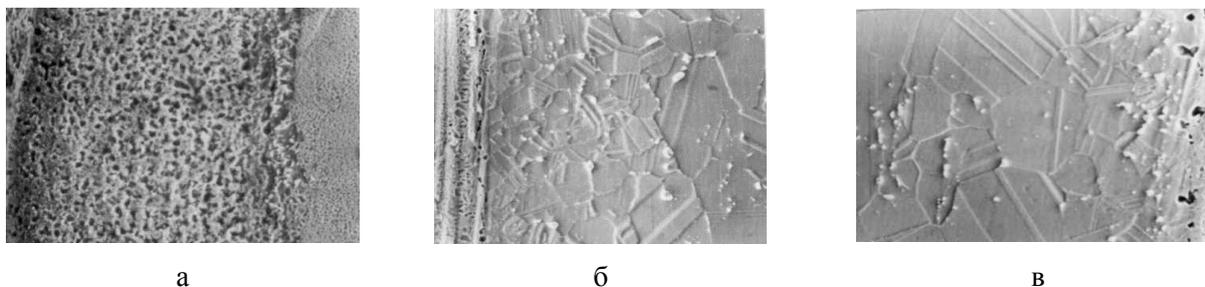


Рис. 6. Микроструктура многокомпонентного покрытия СДП-2, полученного в результате следующих режимов напыления с последующим вакуумным отжигом при  $1050^{\circ}\text{C}$  в течение 4 ч:  
а)  $I=700$  А,  $U=10$  В (обр. № 5)  $\times 800$   
б)  $I=700$  А,  $U=50$  В (обр. № 6)  $\times 10000$   
в)  $I=700$  А,  $U=100$  В (обр. № 7)  $\times 10000$ .

По результатам испытаний на жаростойкость построена кривая жаростойкости для сплава ЖС6У (рис. 7).

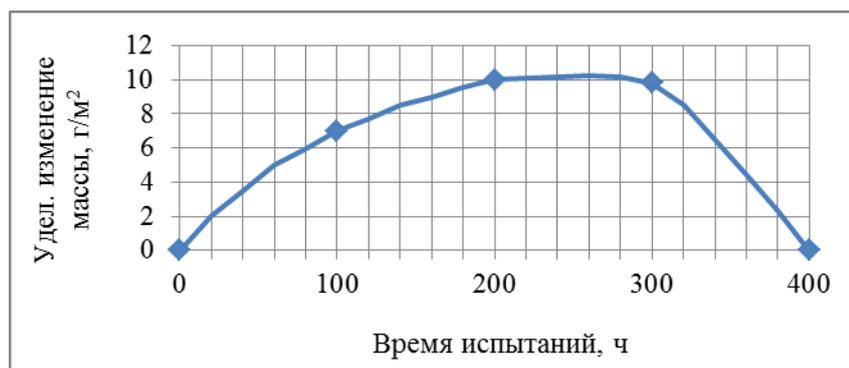


Рис. 7. Удельное изменение массы на поверхности образцов из сплава ЖС6У с покрытием СДП-2 при температуре 1100°C.

Из рис. 7 видно, что после 200 ч эксплуатации окисление идет регрессивно и практически не приводит к образованию новых оксидов на поверхности.

### Выводы

1. Микроструктура конденсированных ионно-плазменных покрытий формируется в 2 этапа: непосредственно при нанесении и затем окончательно при вакуумном отжиге.
2. Установлено, что микроструктура и качество покрытия системы Ni-Cr-Al-Y в большей степени зависят от потенциала подложки и в меньшей степени от тока разряда.
3. Показано, что нанесение покрытия из сплава СДП-2 позволяет увеличить жаростойкость и, соответственно, долговечность и срок эксплуатации деталей.

### Литература

1. Каблов Е.Н. Литые лопатки газотурбинных двигателей. – М.: МИСИС, 2006, 632 с.
2. Коломыцев П.Т. Газовая коррозия и прочность никелевых сплавов. М.: Металлургия, 1984, 216 с.
3. Каблов Е.Н., Голубовский Е.Р. Жаропрочность никелевых сплавов. - М.: Машиностроение, 2001. - 463 с.
4. Мовчан Б.А., Малашенко И.С. Жаростойкие покрытия, осаждаемые в вакууме. – Киев: Наук. Думка, 1983. – 232 с.
5. Тамарин Ю.А. Жаростойкие диффузионные покрытия лопаток ГТД. - М.: Машиностроение, 1978. - 133 с.
6. Будиновский С.А., Каблов Е.Н., Мубояджян С. А. и др. Авиационные материалы на рубеже XX-XXI веков: Сб. тр. - М.: ВИАМ, 1994, с. 314-325.
7. Будиновский С.А., Мубояджян С.А., Гаямов А.М., Степанова С.В. Ионно-плазменные жаростойкие покрытия с композиционным барьерным слоем для защиты от окисления сплава ЖС36ВИ // МиТОМ. - 2011. - №1. - С. 34-40.