

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ ДИФфуЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА СОВРЕМЕННЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВАХ

В.П. Панков, А.Л. Бабаян, А.А. Швецов, М.В. Куликов, В.А. Нефедовский

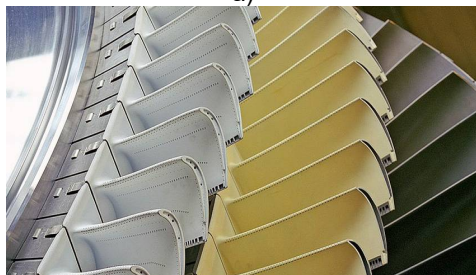
В статье исследуются жаропрочные сплавы на основе никеля. Актуальность исследований заключается в обеспечении сопротивляемости окислению жаропрочных сплавов за счет нанесения жаростойких покрытий. Рассмотрены отдельные элементы технологии хромоалитирования в вакууме, особенности расчетов упругостей паров компонентов сплавов, оценки скорости осаждения металлов на подложку вакуумным методом, диффузионные процессы, происходящие при формировании покрытий. На основе серии экспериментов с различными продолжительностями процессов определены зависимости удельного прироста массы, толщины покрытия и состава покрытия от времени процесса. В результате исследований установлено, что температурные зависимости удельного увеличения массы образцов и зависимости толщин покрытий от температуры носят экспоненциальный характер. Установлено, что от режимов термовакуумной обработки и скорости охлаждения после хромоалитирования зависят размеры частиц упрочняющей γ' -фазы, а последние определяют сопротивляемость сплава ползучести.

Ключевые слова: газотурбинный двигатель, жаропрочный сплав, лопатка турбины, окисление, хромоалитирование, смесь, покрытие, структура, термовакуумная обработка, упрочняющая фаза, ползучесть.

Для изготовления деталей газовых турбин, работающих в условиях воздействия газового потока (рисунок 1), широкое применение нашли жаропрочные сплавы на основе никеля. Для обеспечения сопротивляемости окислению на жаропрочные сплавы наносят жаростойкие покрытия. В работах [1–7] проведены исследования сплавов и покрытий лопаток турбин газотурбинных двигателей в процессе эксплуатации, разработаны составы металлических и металлокерамических покрытий.



а)



б)

Рисунок 1 – Разрез газотурбинного двигателя (а); лопатки турбины (б)

Для повышения жаростойкости покрытий лопаток турбин повышают запас алюминия в покрытиях за счет напыления слоев с высоким содержанием алюминия (ВСДП16) (рисунок 2, а). Для снижения диффузионного обмена между покрытием и сплавом в комбинированных покрытиях наносят тонкие слои из тугоплавких металлов, являющихся барьерным слоем, препятствующим диффузионному обмену между покрытием и сплавом (рисунок 2, б). Широкое применение в комбинированных покрытиях находит напыление однослойной или многослойной керамики на основе $ZrO_2 - 8Y_2O_3$ с подпылением Al_2O_3 , Si, Al для снижения ее пористости (рисунок 3).

Разработанные под руководством П.Т. Коломыцева составы комбинированных покрытий и технологии их нанесения [8–14] предусматривают нанесение диффузионного покрытия методом хромоалитирования в вакууме как составной части комбинированного покрытия. Рассмотрим отдельные элементы технологии хромоалитирования в вакууме [15].

Вакуумный метод получения покрытий основан на способности металлов при высокой температуре испаряться, испарившихся атомов металла перемещаться в вакууме на значительные расстояния от точки испарения и оседать на поверхности, находящейся на их пути. В замкнутой системе испарившиеся атомы металла образуют пар, который характеризуется определенным давлением. Равновесное давление насыщенного пара или упругость пара при данной температуре определяется природой испаряющегося вещества.

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 1 2020

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ ДИФFUЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА СОВРЕМЕННЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВАХ

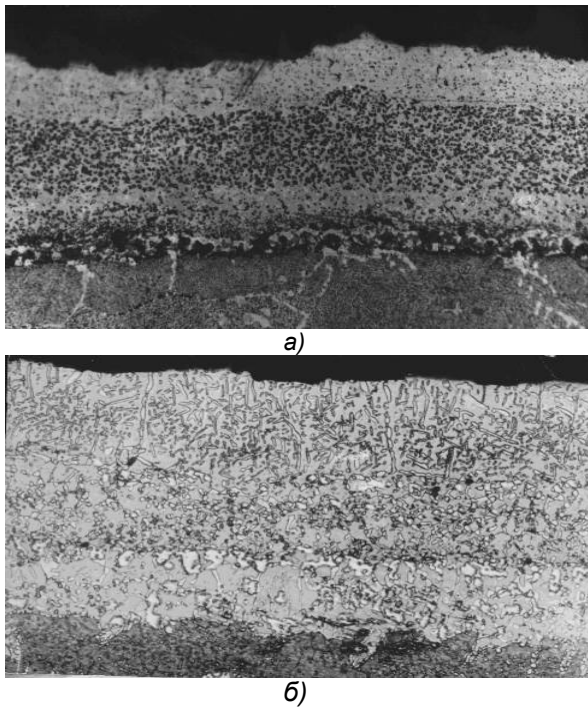


Рисунок 2 – Микроструктура покрытия:
а) СДП2-ВСДП16; б) диффузионное покрытие с подслоем NiCrTaWY

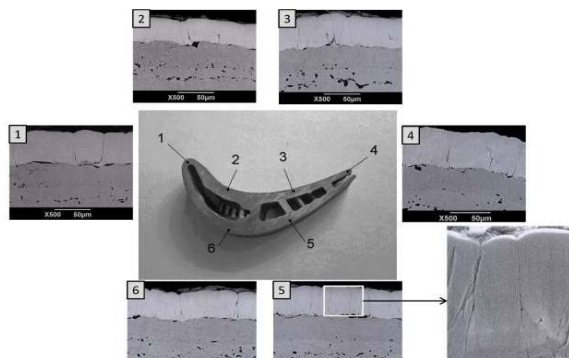


Рисунок 3 – Микроструктура керамического покрытия на основе $ZrO_2 - 8Y_2O_3$

Для оценки скорости осаждения металлов на подложку вакуумным методом необходимо знать скорость испарения металлов. Чтобы произошло испарение металла, к нему необходимо подвести определенное количество энергии ω – скрытую теплоту сублимации. Согласно уравнению Клайперона-Клаузиуса для идеального газа, между упругостью пара p и скрытой теплоты сублимации ω имеет место соотношение:

$$\frac{d}{dt}(\ln p) = -\frac{\omega}{RT}. \quad (1)$$

После интегрирования получаем

$$\lg p = A - \frac{B}{T}, \quad (2)$$

где A – постоянная интегрирования;
 $B = \omega / 4575$.

При учете зависимости теплоты сублимации от температуры соотношение (2) имеет вид:

$$\lg p = A - \frac{B}{T} + C \lg T + DT, \quad (3)$$

где C и D постоянные.

Для алюминия и хрома скорости испарения ω в зависимости от абсолютной температуры удовлетворяет следующим соотношениям:

- для алюминия:

$$\lg \omega = 8,27 - 0,5 \lg T - \frac{15940}{T}, \text{ г / (см}^2\text{с)}; \quad (4)$$

- для хрома:

$$\lg \omega = 9,56 - 0,5 \lg T - \frac{2000}{T}, \text{ г / (см}^2\text{с)}. \quad (5)$$

Для оценки парциальных упругостей пара над сплавами пользуются законом Рауля, согласно которому при данной температуре давление P насыщенного пара над сплавом пропорционально молярной доле компонента N в сплаве:

$$P = P^0 N, \quad (6)$$

где P^0 – упругость пара над чистым металлом.

Для количественной характеристики упругости пара над сплавом обычно пользуются характеристикой, которую называют активностью. Активность a представляет собой отношение упругости пара P данного компонента над сплавом к величине упругости пара P^0 над данным компонентом:

$$a = P / P^0 \quad (7)$$

для идеальных сплавов $a = N$.

Для сплавов, которые не подчиняются закону Рауля, связь активности с концентрацией выражают в виде:

$$a = \gamma N, \quad (8)$$

где γ – коэффициент активности.

Используя характеристику активности, уравнение (3) можно переписать в виде:

$$N_1 d(\ln a_1) + N_2 d(\ln a_2) = 0. \quad (9)$$

Для получения покрытий хромоалитированием (ХА) в вакууме используют хромоалюминиевые порошки, которые обычно содержат от 7 до 20 % алюминия, отнесенных к металлической составляющей смеси. Процесс осаждения хрома и алюминия в вакууме ведется в интервале температур 1000–1200 °С. При данных температурах давление паров хрома и алюминия больше, чем никеля, поэтому они могут осаждаться в вакууме на никелевую подложку при одинаковой температуре подложки и испаряемого металла. Давление насыщенного пара алюминия при хромоалитировании в вакууме

зависит не только от температуры, но и состава смеси. Парциальное давление алюминия над порошковой смесью в интервале температур 1000–1573 °К при изменении алюминия в смеси от 3–6 % (по массе) и постоянном содержании хрома (35 %) приведено в таблице 1.

Таблица 1 – Парциальное давление алюминия при хромоалитировании над смесью

Содержание алюминия в смеси		Давление алюминия ($-\lg P_{Al}$) при T°K				
мас. %	атом. %	1000	1273	1373	1473	1573
3	8	10,80	7,42	6,53	5,74	5,05
6	15	10,53	7,15	6,26	5,47	4,78

При столкновении с подложкой атомы осаждаемого металла адсорбируются на ее поверхности, образуются зародыши конденсированного металла, которые в результате роста преобразуются в тонкую пленку. Диффузионные процессы, происходящие при формировании покрытий, описываются первым и вторым законами Фика. Согласно первому закону Фика, количество вещества J , продиффундировавшего через данное сечение в единицу времени при условии, что ось x параллельна градиенту концентрации, пропорционально градиенту концентрации, dc/dx и площади сечения S :

$$J = -DS \frac{dc}{dx}, \quad (10)$$

Для $S=1$

$$J = -D \frac{dc}{dx} \text{ – первый закон Фика,}$$

где D – коэффициент диффузии.

Для практических расчетов используют второй закон Фика, который описывает изменение концентрации диффундирующего вещества со временем.

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2}. \quad (11)$$

Для определения коэффициента диффузии для двойных сплавов пользуются методом Матано, по которому коэффициент диффузии D вычисляется для любой концентрации $c = c_x$ по формуле

$$D(c_x) = -\frac{1}{2t} \left(\frac{dx}{dc} \right) c_x \int_0^{c_x} xdc. \quad (12)$$

Расстояние x отсчитывается от площади Матано, для которой $\int_0^1 xdc = 0$.

При рассмотрении концентрированных твердых растворов необходимо учитывать, что процесс выравнивания концентрации обуславливается перемещением не только растворенного вещества, но и растворителя. Общую диффузионную подвижность при выравнивании концентраций характеризуют коэффициентом диффузии D . Парциальные коэффициенты диффузии D_A и D_B , характеризующие подвижность атомов компонентов A и B в твердом растворе различны. Согласно Даркену, между коэффициентом взаимной диффузии D и парциальными коэффициентами диффузии D_A и D_B имеет место соотношение:

$$D = D_A N_B + D_B N_A, \quad (13)$$

где N_B, N_A – молярные доли компонентов.

Величины энергий активации диффузии приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Величины энергии активации диффузии в фазах системы никель–алюминий

Фаза	Природа диффузионного процесса	Q , кДж/моль
Ni_2Al_3	Диффузия алюминия в Ni_2Al_3	200
$NiAl$	Диффузия никеля в $NiAl$	170
Ni_3Al	Диффузия никеля в Ni_3Al	50

Отмечаем, что во всех фазах между Al и $NiAl$ при диффузии перемещаются только атомы алюминия, в то время как в фазах от Ni до $NiAl$ перемещаются только атомы никеля.

Величину вакуума выбирают такой, чтобы обеспечить как достаточную длину пробега осаждаемых атомов, так и необходимую чистоту покрытия.

Температура хромоалитирования должна совпадать с температурой закалки сплава. Если сплав подвергается двум закалкам, то процесс ведут при температуре второй закалки.

Продолжительность выдержки при температуре выбирается такой, чтобы получить покрытие требуемой толщины. Обычно выдержка составляет от двух до пяти часов.

На основе серии экспериментов с различными продолжительностями процессов хромоалитирования определены зависимости удельного прироста массы $\Delta m/S$, толщины покрытия h и состава покрытия от времени процесса t (рисунки 4, 5) [16].

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ ДИФфуЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА СОВРЕМЕННЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВАХ

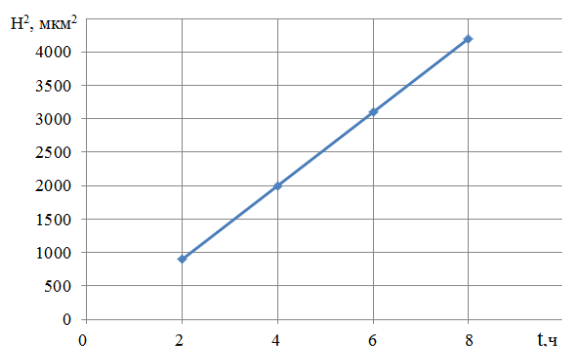


Рисунок 4 – Зависимость квадрата толщины покрытия на образце из сплава ЖС2ВСНК от продолжительности ХА при 1100 °С в смеси, содержащей 21 мас. % алюминия

Зависимости носят параболический характер и могут быть описаны соотношениями типа:

$$\left(\frac{\Delta M}{S}\right)^2 = K_m (t - t_0). \quad (14)$$

В этих соотношениях: K_m – параболическая константа, описывающая скорость увеличения массы покрытия; t_0 – параметр, описывающий время «установления» процесса. Время t характеризует время прогрева смеси и образцов, а также время, необходимое для формирования сплошного алюминидного слоя.

После формирования такого слоя и установления постоянной температуры рост покрытия контролируется диффузионными процессами и, следовательно, должен описываться параболическими зависимостями. Время t_0 зависит только от температуры и практически не зависит от состава смеси.

Аналогические зависимости получены для кривых, описывающих изменение толщины покрытия от времени.

$$(h)^2 = K_h (t - t_0). \quad (15)$$

Температурные зависимости удельного увеличения массы образцов при хромоалитировании носят экспоненциальный характер (рисунок 5) и могут быть описаны соотношениями типа:

$$\frac{\Delta m}{S} = G_o \exp\left(-\frac{Q_m}{RT}\right), \quad (16)$$

где Q_m – энергия активации процесса увеличения массы;

R – универсальная газовая постоянная;

T – абсолютная температура.

Значения коэффициента G_o и энергии активации Q_m для исследовавшихся сплавов были определены путем обработки экспериментальных зависимостей по методу наименьших квадратов и приведены в таблице 5.

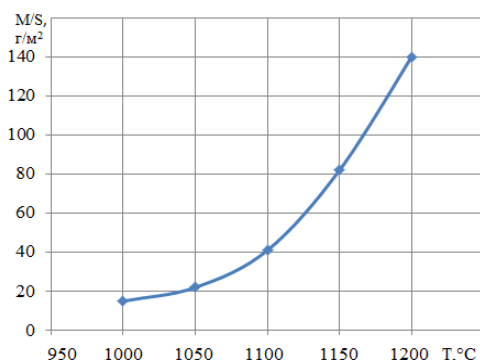


Рисунок 5 – Влияние температуры ХА на удельное увеличение массы образцов из сплава ЖС2ВСНК в 13 % смеси в течение 4 часов

Таблица 5 – Значения коэффициента G_o и энергии активации Q_m для изменения удельной массы образцов из различных сплавов при хромоалитировании в вакууме

Марка сплава	G_o , мг/м²	Q_m , Дж/моль
ЖС6У	$0,0196 \pm 0,0020$	$667 \pm 62,5$
ЖС26	$0,0251 \pm 0,0022$	$629 \pm 62,5$
ЖС32	$0,0180 \pm 0,0020$	$717 \pm 62,5$
ЭП220	$0,0285 \pm 0,0022$	$617 \pm 62,5$
Ni	$0,0365 \pm 0,0035$	$605 \pm 62,5$

Эти данные подтверждают сделанный ранее вывод о незначительном влиянии состава сплава на увеличение массы образцов при хромоалитировании. Увеличение массы образцов является следствием увеличения толщины покрытия и изменения его состава.

Зависимости толщин покрытий от температуры также носят экспоненциальный характер (рисунок 6) и могут быть представлены соотношениями вида:

$$H = h_o \exp\left\{-\frac{Q_h}{RT}\right\}, \quad (22)$$

где Q_h – энергия активации процесса роста толщины покрытия;

R – универсальная газовая постоянная;

T – абсолютная температура.

Значения коэффициентов h_o и энергии активации Q_h приведены в таблице 6. Значения энергии активации Q_h больше значений Q_m . Это означает, что при увеличении температуры процесса доставки алюминия и хрома из смеси интенсифицируются в большей степени, чем процесс диффузии никеля из сплава в покрытие. Это должно приводить к увеличению концентрации алюминия в покрытии при увеличении температуры.

Таблица 6 – Значения коэффициента h_0 и энергии активации Q_h для толщины покрытия на образцах из различных сплавов при хромоалитировании в вакууме

Марка сплава	h_0 , мкм	Q_h , Дж/моль
ЖС6У	$0,0015 \pm 0,0003$	859 ± 42
ЖС26	$0,0017 \pm 0,0003$	825 ± 42
ЖС32	$0,0014 \pm 0,0003$	871 ± 42

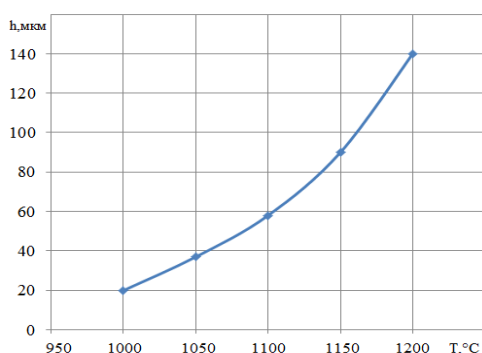


Рисунок 6 – Влияние температуры ХА на толщину покрытий на сплаве ЖС32 при хромоалитировании в 21 % смеси в течение 4 часов

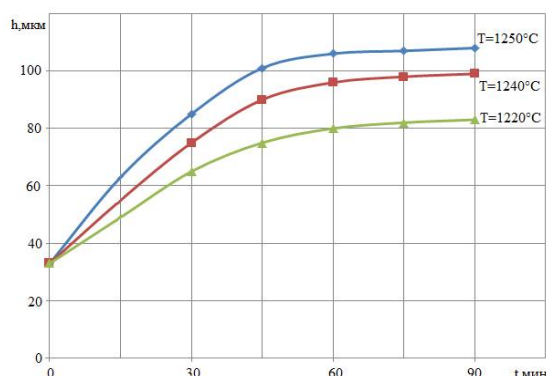


Рисунок 7 – Зависимость прироста толщины покрытия от температуры термовакуумной обработки (H_0 – 35 мкм. Сплав – ЖС32ВСНК)

Термовакуумная обработка сплава (закалка, отжиг) проводится с целью формирования его структуры и оказывает значительное влияние на параметры покрытий. На рисунке 7 приведены ее зависимости на параметры покрытий. От режимов термовакуумной обработки и скорости охлаждения после хромоалитирования зависят размеры частиц упрочняющей γ' -фазы, а последние определяют сопротивляемость сплава ползучести (с увеличением размеров γ' -фазы сопротивляемость сплава ползучести уменьшается). Поэтому необходимо добиваться наибольшей скорости охлаждения. Неверный режим хро-

моалитирования и термообработки, его несоответствие режимам термообработки сплава приводит к изменению морфологии упрочняющей γ' -фазы, снижению прочностных характеристик сплава (рисунок 8) и повышенной вытяжке лопаток турбин газотурбинных двигателей во время эксплуатации.

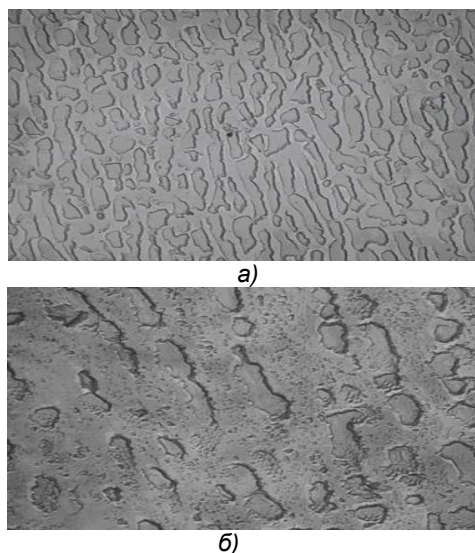


Рисунок 8 – Микроструктура сплава ВЖЛ12У после хромоалитирования и термовакуумной обработки (увеличение 1000):

- а) частиц γ' -фазы размером 1–1,5 мкм,
б) частиц γ' -фазы размером 15–60 мкм

В большинстве случаев скорость охлаждения после хромоалитирования равная 13–17 °C в минуту, является достаточной для получения в структуре высокопрочных никелевых сплавов частиц γ' -фазы размером 1–1,5 мкм, что обеспечивает длительную прочность сплава и удовлетворительную сопротивляемость ползучести.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панков, В.П. Исследования сплавов и покрытий лопаток турбин газотурбинных двигателей в процессе эксплуатации / В.П. Панков // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2016. – № 5 (137). – С. 36–40.
2. Панков, В.П. Исследования комбинированных жаростойких покрытий лопаток турбин газотурбинных двигателей / В.П. Панков // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2016. – № 3 (135). – С. 26–30.
3. Панков, В.П. Исследование способов удаления покрытий с лопаток турбин газотурбинных двигателей / В.П. Панков // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2016. – № 11 (143). – С. 32–40.
4. Панков, В.П. Структурные изменения в жаростойких покрытиях лопаток турбин при эксплуатации / В.П. Панков, А.И. Шаталов, В.А. Соловьев // НаукаПарк. – 2014. – № 2-2 (22). – С. 51–55.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ ДИФФУЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА СОВРЕМЕННЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВАХ

5. Панков, В.П. Комбинированные жаростойкие покрытия лопаток турбин газотурбинного двигателя / В.П. Панков, А.И. Шаталов, В.А. Соловьев // НаукаПарк. – 2014. – № 2-2 (22). – С. 56–61.

6. Панков, В.П. Удаление покрытий с рабочих лопаток ГТД / В.П. Панков, С.А. Павлоградский, Д.В. Панков // Ремонт, восстановление, модернизация. – 2006. – № 4. – С. 33–37.

7. Панков, В.П. Разработка комбинированного жаростойкого покрытия для лопаток турбин высокого давления газотурбинного двигателя / В.П. Панков, С.А. Павлоградский, Д.В. Панков // Ремонт, восстановление, модернизация. – 2006. – № 5. – С. 22–27.

8. Пат.2145363 РФ. Способ нанесения комбинированного жаростойкого покрытия / В.П. Панков, П.Т. Коломыцев, В.Д. Ковалев. Оpubл. 10.01.96. Бюл. № 4.

9. Пат.2469129 РФ. Способ нанесения комбинированного теплозащитного покрытия на детали из жаропрочных сплавов / В.П. Панков, П.Т. Коломыцев, Д.В. Панков. Оpubл. 10.12.12. Бюл. № 34.

10. Пат. 2272089 РФ. Способ нанесения комбинированного жаростойкого покрытия на лопатки турбин / В.П. Панков, П.Т. Коломыцев, В.Д. Ковалев, Д.В. Панков. Оpubл. 20.03.06. Бюл. № 8.

11. Пат. 2349679 РФ. Способ нанесения комбинированного теплозащитного покрытия на лопатки турбин ГТД / В.П. Панков, П.Т. Коломыцев, Д.В. Панков. Оpubл. 20.03.09. Бюл. № 8.

12. Пат. 2320774 РФ. Способ нанесения комплексного покрытия на детали из сплавов на основе никеля / В.П. Панков, Д.В. Панков. Оpubл. 27.03.08. Бюл. № 9.

13. Пат. 2375497 РФ. Способ нанесения защитного покрытия на детали из никелевых сплавов / В.П. Панков [и др.]. Оpubл. 10.12.09. Бюл. № 34.

14. Пат. 2402639 РФ. Способ нанесения комбинированного теплозащитного покрытия на детали из жаропрочных сплавов / В.П. Панков, П.Т. Коломыцев, В.Д. Ковалев, Д.В. Панков. Оpubл. 27.10.10. Бюл. № 30.

15. Коломыцев, П.Т. Жаростойкие диффузионные покрытия / П.Т. Коломыцев. – М. : Металлургия, 1979.

16. Коломыцев, П.Т. Исследование механизма и закономерностей исчерпания защитных свойств жаростойких покрытий / П.Т. Коломыцев, С.А. Кочетов // Научно-методические материалы по защитным покрытиям. – 1992. – С.106–112.

Панков Владимир Петрович, к.т.н., профессор кафедры Краснодарского высшего военного авиационного училища лётчиков, e-mail: pankovvp61@list.ru.

Бабаян Александр Львович, к.х.н., заведующий кафедрой Краснодарского высшего военного авиационного училища лётчиков, e-mail: amb_@mail.ru.

Куликов Максим Валерьевич, к.т.н., доцент кафедры Краснодарского высшего военного авиационного училища лётчиков, e-mail: mvkulikov@list.ru.

Нефедовский Виктор Анатольевич, доцент кафедры Краснодарского высшего военного авиационного училища лётчиков, e-mail: viktor_anna@mail.ru.

Швецов Алексей Алексеевич, преподаватель кафедры Краснодарского высшего военного авиационного училища лётчиков.