

УДК 669.245.018:620.193.53

Канд. техн. наук В. В. Кононов¹, О. В. Гнатенко²,
канд. техн. наук С. В. Гайдук¹, д-р техн. наук В. В. Наумик¹

¹ Запорожский национальный технический университет, ² АО «МОТОР СИЧ»; г. Запорожье

РАЗРАБОТКА СОСТАВА КОРРОЗИОННОСТОЙКОГО ЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ И СПОСОБА ЕГО НАНЕСЕНИЯ НА ОТЛИВКИ ИЗ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

Разработаны состав трехслойного коррозионностойкого высокотемпературного защитного покрытия и способ его нанесения на отливки из жаропрочных никелевых сплавов, которые обеспечивают термостойкость более чем в 2 раза превосходящую известные однослойные покрытия, структурную стабильность, пластичность и в 3 раза большую стойкость в условиях сульфидно-оксидной коррозии. Разработанный способ включает подготовку поверхности, приготовление и нанесение трех слоев суспензии, диффузионный отжиг и очистку.

Ключевые слова: лопатки, жаропрочный никелевый сплав, коррозионностойкое защитное покрытие, образцы, термостойкость, структурная стабильность, пластичность, сульфидно-оксидная коррозия, подготовка поверхности, диффузионный отжиг.

Состояние вопроса

Турбинные лопатки современных как авиационных, так и наземных силовых установок во многих случаях изготавливают из жаропрочного никелевого сплава ЖС32-ВИ [1].

Данный сплав полностью отвечает требованиям как современный материал отливок с направленной и монокристаллической макроструктурой для силовых энергетических и авиационных установок по параметрам прочности и жаропрочности, но при этом не обладает достаточной стойкостью против высокотемпературной коррозии в агрессивных средах. Для устранения этого недостатка на поверхность готовых рабочих лопаток дополнительно наносится коррозионностойкое защитное покрытие.

Известен [2] способ нанесения на детали газовых турбин защитного покрытия, в состав которого входят хром, алюминий, кобальт и в качестве примеси – кремний. После нанесения покрытия делается диффузионный отжиг.

Нанесение данного многокомпонентного покрытия не обеспечивает оптимального распределения компонентов по его толщине, образуются достаточно высокие остаточные напряжения. Это приводит к появлению локальных коррозионных повреждений, которые в дальнейшем распространяются по всей поверхности, то есть длительная термостойкость не обеспечивается.

Также известен способ нанесения покрытия, содержащего 6289 % алюминия, 725 % кремния, 211 % хрома, а также примеси титана или ниобия 1,52,0 % [3].

Недостатком данного покрытия является его невысокая термостойкость и недостаточная однородность по составу, особенно для современных жаропрочных никелевых сплавов, содержащих тантал, рений и другие элементы, повышающие их жаропрочность. Кроме того, при длительной эксплуатации таких покрытий, в их структуре образуется охрупчивающая фаза, снижающая пластичность, в результате взаимодействия с продуктами сгорания образуются сульфиды титана, уменьшающие срок службы покрытия.

Основной материал исследований

Для устранения указанных недостатков провели ряд опытов по нанесению трехслойного покрытия различного химсостава при различном соотношении толщины отдельных слоев различной суммарной толщины (табл. 1). Опытные варианты покрытий наносили на образцы, изготовленные из жаропрочных никелевых сплавов IN-738LC [4], ЗМИ-3У [5] и ЗМИ-ЗУМ1 [3].

Выбор данных содержания компонентов в слоях и соотношение между толщинами слоев обусловлен следующим. Взаимное влияние насыщающих элементов достаточно сложно и введение в многокомпонентную насыщающую смесь любого из выбранных элементов резко меняет процесс образования коррозионностойких покрытий.

Нанесение покрытия в 3 слоя, первый и третий из которых содержат алюминий и кремний, создают защитную пленку сложных химических соединений, что повышает жаростойкость покрытия, а хром стабилизирует их, что предотвращает

Таблица 1 – Химический состав суспензии по слоям и суммарная толщина покрытия на опытных образцах

Вариант	Химсостав суспензии по слоям, % по массе						Суммарная толщина слоя покрытия, мкм
	I и III слои			II слой			
	Al	Si	Cr	Al	Cr	Ta	
1	80	11	9	64	25	11	142
2	78	12	10	62	26	12	140
3	82	10	8	66	24	10	136
4	74	16	10	64	25	11	120
5	86	6	8	70	22	8	116
6	81	10	9	70	18	12	110
7	79	12	9	58	28	14	105

выгорание алюминия с поверхности покрытия (третьего слоя) и снижает диффузионную подвижность алюминия в первом слое. Кроме того, хром способствует замедлению распада фазы NiAl в менее жаростойкое соединения Ni₃Al. Наличие в первом слое алюминия и кремния, которые не образуют между собой химических соединений, исключает взаимодействие элементов в насыщающей смеси, что создает благоприятные условия для диффузии алюминия между слоями с образованием стабильного диффузионного слоя.

Второй слой, содержащий более 24 % хрома и до 12 % тантала, способствует повышению твердости покрытия и приводит к значительному улучшению качества покрытия, снижению пористости и хрупкости слоя, улучшает сцепление его с основным металлом, выполняя при этом еще и роль диффузионного барьера.

Содержание в первом и третьем слоях алюминия менее 78 % снижает толщину слоев и это приводит к снижению ресурса по коррозионной стойкости. Повышение содержания алюминия более 82 % ведет к снижению содержания кремния, что негативно влияет на твердость поверхностной зоны, появляются локальные коррозионные поражения и устойчивость к сульфидно-оксидной коррозии снижается. Снижение содержания кремния менее 10 % является нецелесообразным, а повышение его более 12 % при высоком содержании алюминия приводит к образованию силицидов, которые негативно влияют на пластичность покрытия и снижают термостойкость изделий.

При одновременном насыщении изделий из никелевых сплавов алюминием, хромом и кремнием, содержание хрома более 10 % способствует уменьшению толщины слоев покрытия и твердости получаемых диффузионных слоев, потому что термодинамическая активность алюминия при формировании защитной пленки снижается. Снижение содержания хрома менее 8 % снижает стабильность покрытия, а также жаростойкость фазы NiAl, повышая при этом ее склонность к мартенситным превращениям, которые в свою очередь снижают устойчивость покрытия и изделия против сульфидно-оксидной коррозии.

Второй слой, содержащий порошок алюминия, хрома и тантала играет роль барьера. Снижение содержания хрома менее 24 % приводит к недостаточному для эффективной защиты изделия от сульфидно-оксидной коррозии легированию интерметаллидов NiAl, образующихся в первом и третьем слоях. Содержание хрома более 26 % вызывает образование хрупкого интерметаллидного соединения (хром-алюминий), что значительно снижает термостойкость покрытия.

Снижению термостойкости способствует также повышение содержания тантала более 12 % (вследствие образования избыточного количества силицидов и карбидов). При содержании тантала менее 10 % в процессе эксплуатации эффективность действия диффузионного барьера снижается и образующиеся соединения тантала не противостоят растворению покрытия. При этом снижается его устойчивость к сульфидно-оксидной коррозии.

Соотношение слоев по толщине 1:0,5:1–1:1:1 обеспечивает равномерность распределения легирующих элементов в диффузионных слоях, формирование покрытия без заметного проникновения компонентов покрытия в глубь изделия и элементов матрицы в покрытие, за счет чего повышается термостойкость и долговечность изделия, его устойчивость против сульфидно-оксидной коррозии.

Если соотношение толщин первого и третьего слоев в пропорции будет более 1, перелегирование слоев алюминием, кремнием и хромом снизит термостойкость покрытия за счет образования избыточных силицидов Ni, Cr, Ti, W, Mo и их коагуляции. В случае соотношения толщин слоев менее 1, недостаточно образуется эвтектика Ni-Si и значительно снижается длительность ее существования. Также это приводит к диффузии хрома из основного металла в покрытие, что повышает его твердость и уменьшает термостойкость. При соотношении толщин второго слоя к первому и третьему менее 0,5, увеличивается вероятность необразования диффузионного барьера. Если соотношение толщин второго слоя к первому и третьему будет больше 1, увеличивается вероятность появления пористости и хрупкости

слоя, что снижает качество покрытия.

Сушка слоев способствует созданию условий для формирования оптимального состава покрытия в процессе диффузионного отжига. В случае сушки при температуре менее 300 °С в течение менее 10 минут, наблюдается задержка формирования слоя покрытия, что приводит к снижению качества диффузионного отжига. Увеличение температуры сушки более 320 °С и длительности более 20 минут не способствует улучшению качества покрытия, но ведет к увеличению энергетических затрат.

Проведение диффузионного отжига в два этапа обусловлено следующим. На первом этапе выполняется первичная термическая стабилизация покрытия, за счет подплавления алюминия, и создание твердых компонентов покрытия. При температуре менее 650 °С и длительности менее 20 минут, не происходит эффект связывания порошков в слоях, что негативно влияет на кинетику формирования первого слоя покрытия. Также не успевают завершиться адгезионные и поверхностные диффузные процессы твердых компонентов. Увеличение температуры свыше 680 °С и длительности более 30 минут приводит к ускорению диффузионных процессов в слоях и не способствует предварительной термической стабилизации покрытия в целом.

При охлаждении со скоростью более 70 °С в минуту происходит выделение мелкодисперсной упрочняющей фазы, что отрицательно влияет на термодинамические параметры структуры покрытия, снижая его термостойкость. Охлаждение со скоростью менее 60 °С в минуту приводит к коагуляции основной упрочняющей фазы при этом не обеспечивается ее необходимая бимодальность.

Для повышения эффективности диффузионного барьера соотношение содержания хрома к танталу должно находиться в пределах 3,3 : 4,6. При соотношении Cr : Ta более 4,6, в диффузионной зоне образуются карбиды, а за счет избыточного количества элементов с объемноцентрированной кубической решеткой, возникают топологически плотноупакованные фазы, способствующие развитию мартенситного превращения интерметаллидов NiAl, что снижает пластичность и жаростойкость покрытия. При соотношении Cr : Ta менее 3,3 упомянутые фазы, выделившиеся в диффузионной зоне, связывают значительное количество основных легирующих элементов сплава-основы, обедняя ими прилегающие к покрытию слоя γ -твердого раствора и снижая тем самым эффективность укрепления твердого раствора сплава.

Рабочие лопатки ТВД ГТК-10И и ГТК-25И и образцы-свидетели из жаропрочных никелевых сплавов IN-738LC, ЗМИ-3У и ЗМИ-3УМ1 обрабатывали песком электрокорунда зернистос-

тью 24...40 мкм, для обеспечения шероховатости Ra 1,25, что способствует равномерности покрытия по всей поверхности с отклонением не более 5 %. Затем детали обезжиривали в ацетоне. Готовили суспензию из смеси дисперсных порошков. Первый и третий слои на образцах различных вариантов содержали алюминий, кремний и хром, а второй слой – алюминий, хром и тантал в определенных количествах при различном соотношении толщин слоев. В качестве органической жидкости было опробовано два состава: хромато-фосфатный типа ПМС-182 и нитроклетчатка на коллоксиллине типа «биндер» при соотношении металлической составляющей в «жидкости» 1 : (1,5...3,0) и 1 : (2,0...4,0) соответственно. Предпочтение отдали «жидкости» ПМС-182, которая обеспечивала более высокую прочность шликера. Для равномерного распределения компонентов каждый слой подвергали сушке в электропечи ОКБ 8115 при температуре 300...320 °С в течение 10...20 минут.

Лопатки с полученным исходным покрытием нагревали в вакуумной электропечи «Ulvac» при остаточном давлении не более 10^{-4} мм рт. ст. (0,0133 Па) и выдерживали при температуре 650...680 °С в течение 2030 минут. При температуре нагрева ниже 650 °С и выдержке менее 20 минут не происходит полная дегазация покрытия и не обеспечивается равномерное распределение компонентов по объему, что приводит к ухудшению качества покрытия.

Диффузионный отжиг лопаток из сплава IN-738LC проводили при 1160 °С в течение 2 часов, из сплава ЗМИ-3У – при 1180 °С, 3 часа и из сплава ЗМИ-3УМ1 – при 1200 °С, 4 часа.

Для определения термостойкости с пера лопаток вдоль всего сечения вырезали образцы шириной 30 мм. Термостойкость оценивали по количеству циклов нагрева – охлаждения от 20 до 1000 °С до появления трещин.

Для испытаний на сульфидно-оксидную коррозию из вышеперечисленных сплавов отливали образцы диаметром 10 мм и длиной 12 мм, которые полностью проходили весь технологический цикл нанесения покрытия. После предварительного обезжиривания, измерений и взвешивания на аналитических весах с точностью $\pm 0,0005$ г, образцы методом полупогружения размещали в керамические тигли с расплавом солей (90 % Na_2SO_4 + 10 % NaCl). Одновременно проводились коррозионные испытания образцов с нанесением на их поверхность синтетической золы в количестве 12 мг/см², имитирующий продукты сгорания газотурбинного топлива, следующего состава: 66,2 % Na_2SO_4 ; 20,4 % Fe_2O_3 ; Ni 8,3 %; Ca 3,3 % V_2O_5 1,8 % (по массе), которые содержались и выдерживались в печи на платформе из огнеупорного материала в воздушной среде. Ис-

пытания в обоих коррозионных средах проводили при температуре 950 °С в течение 50 часов.

Распределение компонентов в покрытии и фазовый анализ исследовали на приставке JED-2300 с системой энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа растрового электронного микроскопа JEOL JSV-6360LA.

После сушки изделия с нанесенным покрытием нагревали, а затем подвергали диффузион-

ному отжигу. Параллельно изготовили образец с однослойным покрытием, согласно [3]. Результаты сравнительных испытаний приведены в таблице 2.

Металлографические исследования показали, что в образцах, первый и третий слой покрытия которых содержали 78...28 % алюминия, 10...12 % кремния и 8...10 % хрома, второй слой – 62...66 % алюминия, 24...26 % хрома и 1012 % тантала при

Таблица 2 – Термостойкость (количество циклов до образования трещины) и стойкость против высокотемпературной коррозии в синтетической золе при 950 °С в течение 50 часов опытных образцов при различном соотношении толщины слоев покрытия

Вариант	Соотношение толщины слоев	Термостойкость образцов из сплавов, циклов			Стойкость против ВТК образцов из сплавов, $\bar{V}_q \cdot 10^4 \text{ г/м}^2 \cdot \text{с}$		
		IN-738LC	ЗМИ-3У	ЗМИ-3УМ1	IN-738LC	ЗМИ-3У	ЗМИ-3УМ1
1	1 : 0,2 : 1	980	930	1000	4,9	5,0	4,6
	1 : 0,5 : 1	1000	970	1000	4,1	4,2	3,7
	1 : 1 : 1	1000	1000	1000	3,6	3,9	3,2
	1 : 1,5 : 1	930	900	970	4,5	4,6	4,0
	2 : 1 : 0,2	870	810	900	4,9	5,3	4,7
	0,2 : 1 : 2	810	780	860	5,2	5,8	4,0
2	1 : 0,2 : 1	1450	1500	1500	3,8	4,1	3,6
	1 : 0,5 : 1	1500	1500	1500	2,1	2,3	2,0
	1 : 1 : 1	1500	1500	1500	2,0	2,1	1,8
	1 : 1,5 : 1	1200	1200	1250	3,7	4,2	3,6
	2 : 1 : 0,2	1000	960	1100	4,0	4,2	3,7
	0,2 : 1 : 2	830	900	920	4,7	5,1	4,6
3	1 : 0,2 : 1	1400	1350	1450	3,9	4,2	3,8
	1 : 0,5 : 1	1500	1500	1500	2,0	2,3	1,9
	1 : 1 : 1	1500	1500	1500	2,1	2,3	1,7
	1 : 1,5 : 1	1020	1040	1100	3,4	3,7	3,2
	2 : 1 : 0,2	910	970	1000	4,2	4,5	4,0
	0,2 : 1 : 2	830	900	920	4,4	4,8	4,3
4	1 : 0,2 : 1	980	930	1000	4,9	5,0	4,6
	1 : 0,5 : 1	1000	970	1000	4,1	4,2	3,7
	1 : 1 : 1	1000	1000	1000	3,6	3,9	3,2
	1 : 1,5 : 1	930	900	970	4,5	4,6	4,0
	2 : 1 : 0,2	870	810	900	4,9	5,3	4,7
	0,2 : 1 : 2	810	780	860	5,2	5,8	4,0
5	1 : 0,2 : 1	930	870	950	5,2	5,3	4,9
	1 : 0,5 : 1	970	910	1000	4,2	4,4	3,5
	1 : 1 : 1	980	930	1000	3,9	4,1	3,4
	1 : 1,5 : 1	940	890	950	5,0	5,1	4,7
	2 : 1 : 0,2	810	870	890	5,7	5,9	5,1
	0,2 : 1 : 2	650	620	690	5,9	6,1	5,2
6	1 : 0,2 : 1	910	870	960	6,4	6,7	5,8
	1 : 0,5 : 1	970	940	1000	5,1	5,3	4,2
	1 : 1 : 1	1000	960	1000	5,2	5,6	4,5
	1 : 1,5 : 1	940	870	960	6,1	6,9	5,4
	2 : 1 : 0,2	760	780	810	7,1	7,6	5,7
	0,2 : 1 : 2	730	690	760	7,7	8,2	6,1
7	1 : 0,2 : 1	890	810	930	5,2	5,4	4,7
	1 : 0,5 : 1	910	880	940	4,6	4,9	4,1
	1 : 1 : 1	920	900	940	4,4	4,7	3,8
	1 : 1,5 : 1	790	760	800	5,8	6,1	4,9
	2 : 1 : 0,2	670	620	720	6,3	6,5	5,5
	0,2 : 1 : 2	650	590	680	6,9	7,2	5,9
Однослойное [3] толщиной 90 мкм		740	710	790	4,8	5,1	3,9

соотношении слоев по толщине 1 : 0,5 : 1 – 1 : 1 : 1 (варианты № 1–3) на границе покрытия с основанием отсутствуют поры и пустоты, а само покрытие прочно связано с основой по всей поверхности изделия.

Количество нагревов – охлаждений данных опытных образцов от 20 до 1000 °С до появления трещин составило 1500 циклов, а образца с однослойным покрытием, согласно [3] – 710...790 циклов (см. табл. 2). Таким образом, термостойкость изделий с разработанным трехслойным покрытием оказалась выше более чем в 2 раза. Стойкость против сульфидно-оксидной коррозии опытных образцов, по сравнению с однослойным покрытием, согласно [3], повысилась в 3 раза (табл. 2).

При других соотношениях толщины слоев и состава насыщающих смесей (варианты 4, 5, 6, 7) термостойкость и устойчивость к сульфидно-оксидной коррозии опытных образцов с покрытиями отличаются от соответствующих показателей образца с известным однослойным покрытием незначительно (табл. 2).

Выводы

Таким образом, разработанный способ включает подготовку поверхности, приготовление и нанесение трех слоев суспензии, диффузионный отжиг и очистку.

Состав суспензии, по слоям следующий (% по массе) [7]: первый и третий слой – 78...82 алюминия, 10...12 кремния, 8...10 хрома; второй слой – 62...66 алюминия, 24...26 хрома, 10...12 тантала.

Слои наносят при соотношении толщин от 1 : 0,5 : 1 до 1 : 1 : 1 и сушат каждый при температуре 300...320 °С в течение 10...20 минут. Диффузионный отжиг проводят в два этапа: 1-й при температуре 650...680 °С в течение 2030 минут, 2-й при температуре 1050...1200 °С в течение 24 часов, охлаждение со скоростью 60...70 °С в минуту. Соотношение суммарного содержания хрома к танталу должно находиться в пределах 3,3...4,6.

Использование разработанного способа, в сравнении с известными, позволяет увеличить тол-

щину наносимого покрытия больше чем в 2 раза; обеспечить равномерное распределение легирующих элементов в диффузионном слое; увеличить структурную стабильность и пластичность покрытия; увеличить термостойкость и долговечность работы материала отливок в 1,5...2,0 раза; уменьшить количество ремонтных комплектов деталей турбин.

Список литературы

1. Каблов Е. Н. 75 лет. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932 – 2007. Юбилейный научно-технический сборник ; под общ. ред. акад. РАН Е. Н. Каблова. – М. : ВИАМ, 2007. – 438 с.
2. Заявка Германии № 3246504, С23С7/00 Коррозионностойкое защитное покрытие. Заявл. 16.12.82.
3. Кононов В. В. Повышение долговечности деталей ГТУ в условиях высокотемпературной коррозии / В. В. Кононов // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 1998. – С. 27–29.
4. Симс Ч. Жаропрочные сплавы / Ч. Симс, В. Хагель. – М. : Металлургия, 1976. – 568 с.
5. Патент 77606. Україна, С22С19/05. Ливарний жароміцний корозійностійкий нікелевий сплав / А. Г. Андрієнко, С. В. Гайдук, В. В. Кононов та ін. – заявл. 04.08.05, № а 200507748. – опубл. 15.12.06. – Бюл. № 12.
6. Патент 80699. Україна, С22С 19/05. Ливарний жароміцний корозійностійкий нікелевий сплав / А. Г. Андрієнко, С. В. Гайдук, В. В. Кононов та ін. – заявл. 21.10.04, № 20041008594. – опубл. 25.10.07. – Бюл. № 17.
7. Патент 48240, Україна, МПК⁶ С23С10/00 С23С28/00. Спосіб одержання виробів з корозійностійким високотемпературним покриттям / А. Д. Коваль, А. Г. Андрієнко, С. В. Гайдук, В. В. Кононов [та ін.] : заявник і патентовласник Запорізький нац. техн. ун-т; заявл. 21.09.2009, № u 200909664; опубл. 10.03.2010, Бюл. № 5.

Поступила в редакцію 18.10.2012

Кононов В.В., Гнатенко О.В., Гайдук С.В., Наумик В.В. Розробка складу корозійностійкого захисного покриття та засобу його нанесення на виливки із жароміцних нікелевих сплавів

Розроблено склад тришарового корозійностійкого високотемпературного захисного покриття та засобу його нанесення на виливки з жароміцних нікелевих сплавів, що забезпечують термостійкість більш ніж в 2 рази вищу від відомих одношарових покриттів, структурну стабільність, пластичність та в 3 рази більшу стійкість в умовах сульфідно-оксидної корозії. Розроблений засіб включає підготовку поверхні, приготування та нанесення трьох шарів суспензії, дифузійний відпал та очищення.

Ключові слова: лопатки, жароміцний нікелевий сплав, корозійностійке захисне покриття, зразки, термостійкість, структурна стабільність, пластичність, сульфідно-оксидна корозія, підготовка поверхні, дифузійний відпал.

Kononov V., Gnatenko O., Gayduk S., Naumik V. Development of protective corrosion resistant coating and method of coating application on castings of high-temperature nickel alloys

This paper gives the description of three-layer structure of high-temperature corrosion-resistant protective coating and method of coating application on castings of heat-resistant nickel alloys which provide thermal stability 2 times greater than that of single-layer coatings, structural stability, plasticity, and 3 times greater than resistance under conditions of sulfide-oxide corrosion. The obtained method includes preparation of surface, preparation and application of three suspension layers, diffusion annealing and cleaning.

Key words: *blades, heat-resistant nickel alloy, corrosion-resistant protective coating, samples, heat stability, structural stability, plasticity, sulfide-oxide corrosion, surface preparation, diffusion annealing.*