

УДК 621.793.184

А.М. СМЫСЛОВ¹, А.А. БЫБИН¹, Р.Р. НЕВЬЯНЦЕВА¹, Н.Ф. ИЗМАЙЛОВА²¹Уфимский государственный авиационный технический университет, Россия²ОАО «Уфимское моторостроительное производственное объединение», Россия

ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ГАЗОВОЙ КОРРОЗИИ ЖАРОСТОЙКОГО ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО ПОКРЫТИЯ ВСДП-11, МОДИФИЦИРОВАННОГО ИОНАМИ ИТТЕРБИЯ

Приведены особенности высокотемпературной газовой коррозии ионно-плазменного покрытия ВСДП-11, нанесенного на поверхность никелевого сплава ЦНК-7П, имплантированную ионами иттербия. Показано, что проведение имплантации сплава ионами иттербия позволяет повысить жаростойкость и высокотемпературную коррозионную стойкость в 1,6 раза. Увеличение работоспособности покрытия с наличием имплантационного слоя обусловлено формированием мелкодисперсных фаз в покрытии и развитой дислокационной структуры в никелевом сплаве, что суммарно приводит к блокированию коррозионных процессов.

Ключевые слова: жаростойкое покрытие, ионная имплантация, никелевый сплав, высокотемпературное окисление, высокотемпературная газовая коррозия

Введение

При эксплуатации лопаток газовых турбин в условиях действия на материал агрессивной среды в диапазоне температур 650...950 °С возникают коррозионные повреждения поверхности. Проникновение коррозионного фронта вглубь материала обуславливает потерю его прочности. С целью обеспечения ресурса лопаток на их трапцевые поверхности наносят различные покрытия, предназначенные для защиты материала сплава от действия коррозионно-активных компонентов газовой среды. В работе [1] отмечается, что широко используемые алюминидные покрытия толщиной 40...100 мкм, наносимые различными методами, обеспечивают хорошую защиту никелевых сплавов от высокотемпературного окисления вплоть до температур 900...1000 °С в течение нескольких тысяч часов. Однако в условиях интенсивной сульфидно-оксидной коррозии они не способны надежно блокировать проникновение коррозионного фронта [2].

В ряде работ [1, 3, 4] сообщается, что коррозионные свойства алюминидных покрытий могут быть улучшены путем их легирования различными элементами, например, кремнием. В данном случае роль кремния сводится к формированию во внешней зоне покрытия фаз силицидного типа на основе молибдена, вольфрама и хрома, которые затрудняют диффузионный обмен между покрытием и сплавом. Для повышения долговечности покрытий рекомендуется также в процессе их нанесения проводить микролегирование элементами, имеющими высокое сродство к ки-

слороду: иттрием, лантаном, церием, самарием [5]. Такие добавки обеспечивают повышение адгезии оксидной пленки к покрытию и снижение активности кислорода и серы в поверхностном слое за счет образования тугоплавких оксидов, сульфидов и окисульфидов.

Перспективным процессом микролегирования жаростойких покрытий редкоземельными элементами является ионная имплантация поверхности сплава [6, 7]. Процесс проводится в вакуумной среде и позволяет проводить строго дозированное легирование поверхности определенными ионами элементов. Сообщается [8], что в результате имплантации поверхности никелевого сплава лантаном с последующим нанесением ионно-плазменного покрытия достигается значительное повышение жаростойкости.

Цель данной работы – исследование закономерностей высокотемпературной газовой коррозии алюминидного покрытия, легированного кремнием и иттрием, нанесенного по комбинированной технологии, включающей имплантационное модифицирование поверхности никелевого сплава ионами иттербия.

1. Методика проведения исследования

Исследования проводили на образцах из жаропрочного сплава ЦНК-7П. На поверхность образцов наносили ионно-плазменное покрытие ВСДП-11 по серийной технологии. Толщина покрытия после проведения диффузионного вакуум-

ного отжига составляла 50 мкм. Часть образцов до нанесения покрытия подвергали имплантации ионами иттербия на установке «ВИТА» (энергия ионов 30 кэВ, доза облучения 5×10^{16} ион/см²). Для упрощения введем следующие обозначения: покрытие без ИИ – покрытие ВСДП-11 на сплаве ЦНК-7П без ионного модифицирования подложки, покрытие с ИИ – покрытие ВСДП-11 на сплаве ЦНК-7П с ионным модифицированием подложки иттербием.

Для изучения закономерностей высокотемпературной газовой коррозии образцы испытывали в синтетической золе при температуре 900 °С по методике, представленной в работе [9]. В ходе эксперимента определяли изменение удельной массы образцов и глубины повреждения. С использованием светового микроскопа METAVAL и растрового электронного микроскопа JXA-6400 (JEOL) с энергодисперсионным анализатором Microtrace Series II (NORAN) исследовали микроструктуру и распределение элементов в поверхностных слоях. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Philips PW1800 в медном K_{α} -излучении. Микротвердость поверхности измеряли на микротвердомере ПМТ-3М.

2. Результаты исследований и их обсуждение

Результаты ускоренных испытаний образцов в условиях воздействия на их поверхность агрессивной газовой среды представлены на рис. 1.

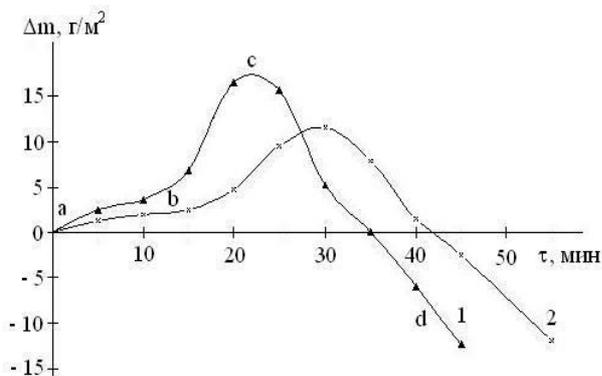


Рис. 1. Изменение удельной массы образцов из сплава ЦНК-7П с покрытием ВСДП-11 в процессе высокотемпературных коррозионных испытаний:
1 – серийное покрытие;
2 – имплантация Yb + серийное покрытие

Как следует из рис. 1, на кривых динамики удельной массы выделяются три участка, отражающие инкубационный период (*a–b*), процесс ускоренной (*b–c*) и катастрофической коррозии (*c–d*).

В течение инкубационного периода в виду того, что парциальное давление кислорода превышает парциальное давление других коррозионных агентов,

происходит преимущественное окисление подложки. Для более полного изучения процессов, протекающих в инкубационном периоде, проведены дополнительные испытания образцов на жаростойкость на спокойном воздухе (рис. 2). Из рис. 2 видно, что кривые окисления образцов с двумя вариантами обработки поверхности имеют вид, близкий к логарифмическому.

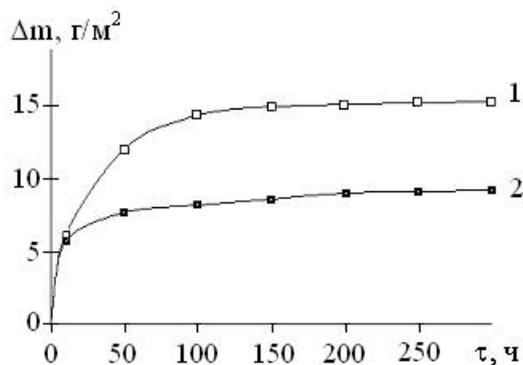


Рис. 2. Изменение удельной массы образцов из сплава ЦНК-7П с покрытием ВСДП-11 в процессе высокотемпературного окисления:
1 – серийное покрытие; 2 – имплантация Yb + серийное покрытие

При этом если в первые часы испытаний (~ 10 ч) наблюдается практически линейное возрастание удельного прироста массы образцов, то со временем скорость удельного прироста массы снижается и остается практически неизменной после 100 и 50 ч экспозиции для образцов с покрытием без ИИ и с ИИ соответственно. Установлено, что после испытаний в течение 300 ч жаростойкость образцов с комбинированной обработкой поверхности в 1,6 раза выше жаростойкости образцов с серийным покрытием ВСДП-11.

Результаты изучения элементного и структурно-фазового состава покрытия ВСДП-11, нанесенного по серийной технологии, рассмотрены в ранее опубликованной работе [10]. Указывается, что на начальном этапе окисления быстрое увеличение удельного прироста массы образцов связано с окислением алюминия и иттрия. При этом наблюдается образование оксидов Al_2O_3 и Y_2O_3 и смешанных оксидных фаз $YAlO_3$, которые формируются в основном на границе раздела «оксид – покрытие» и повышают адгезию оксидной пленки к покрытию. Отмечается, что протекает также процесс взаимной диффузии кремния по направлению к сплаву и легирующих элементов (Cr, W, Mo) в покрытие. Вместе с тем, проникновения кремния во внутреннюю зону покрытия не наблюдается в виду того, что иттрий, находящийся во внешней зоне покрытия, тормозит диффузию ионов Si^{4+} по

катионным вакансиям. В результате на границе раздела внешней и внутренней зон покрытия формируются силициды указанных тугоплавких элементов. Следствием рассмотренных процессов является обеднение β -фазы внешней зоны кремнием, что обуславливает ее дестабилизацию. В связи с этим под защитным оксидным слоем в β -фазе покрытия формируется мартенситная структура, обладающая повышенной микротвердостью и способствующая при периодическом охлаждении образцов скалыванию оксидного слоя. Такой процесс приводит к расходованию алюминия на формирование оксидов Al_2O_3 , что объясняет убыль концентрации Al по всей глубине покрытия после испытаний на жаростойкость.

Применение комбинированной технологии несколько меняет характер диффузионных процессов в покрытии. В процессе окисления такого покрытия также происходит образование защитного оксидного слоя. Однако, если за 300 ч экспозиции в серийном покрытии ВСДП-11 убыль алюминия составляет 5-7 % масс., то в покрытии с ИИ – всего 2-3 % масс. Данный факт, по-видимому, связан с большей адгезионной прочностью оксидной пленки. Повышение адгезии в покрытии с ИИ по сравнению с серийным покрытием обусловлено, во-первых, большим содержанием иттрия, обеспечивающего формирование более значительного количества смешанных оксидов иттрия и алюминия [11, 12]. Во-вторых, в соответствии с данными микроанализа в покрытии с ИИ диффузия кремния из внешней зоны по направлению к сплаву и, как следствие, мартенситное превращение в β -фазе ослабевают. Замедление диффузии кремния связано с наличием по границам β -фазы различных мелкодисперсных преципитатов, содержащих иттербий: оксидов Yb_2O_3 и $Al_xYb_yO_z$ и интерметаллидов Yb_2Ni_{17} и $Co_{17}Yb_2$ [13]. Данные фазовые выделения обуславливают создание более мощного барьера на пути диффузии кремния по катионным вакансиям, а легирующих элементов из сплава в покрытие, что обеспечивает сохранение химической однородности никелевого сплава.

Исследование микроструктуры рассматриваемых типов защитных покрытий после испытаний на жаростойкость показало, что в обоих случаях на поверхности формируется оксидный слой, плотно сцепленный с покрытием. Матрицей покрытий является фаза β -NiAl. В тоже время, в верхней части внешней зоны покрытия без ИИ по сравнению с покрытием с ИИ наблюдается несколько большее количество мелких выделений белого цвета, располагающихся в основном по границам зерен твердого раствора на основе фазы β -NiAl. По данным рентгенофазового анализа данные выделения представляют собой в покрытии без ИИ (от поверхности по направлению к сплаву): оксидные фазы на основе алюминия и иттрия, твер-

дые растворы на основе α -W и α -Cr, а также их силициды. В покрытии с ИИ выделений α -W и α -Cr выявлено в меньшем количестве, а под оксидным слоем установлено наличие не только оксидных фаз Al_2O_3 и Y_2O_3 , но и более сложных оксидов $Y_3Al_5O_{12}$ и $YCrO_3$. В нижней части внешней зоны обоих покрытий по границам зерен β -фазы NiAl происходит образование γ' -фазы Ni_3Al . Одновременно в покрытии с ИИ в оторочках вокруг β -фазы наряду с γ' -фазой выявлены следы соединений силицидов иттербия.

Как показывает анализ микроструктуры, в слое сплава непосредственно под покрытием ВСДП-11, нанесенного по серийной технологии, наблюдается образование γ/γ' -фазы, а также многочисленных карбидных игольчатых выделений, обогащенных хромом. Глубина данного слоя в покрытии без ИИ составляет 13...19 мкм. В случае защитного покрытия, нанесенного на поверхность имплантированного сплава, образование γ/γ' -фазы не наблюдается. Имеется лишь незначительное количество игольчатых выделений, распространяющихся в сплав до глубины не более 10 мкм. По-видимому, меньшая убыль легирующих элементов из данной зоны сплава блокирует процесс формирования γ/γ' -фазы.

Отличия, установленные при проведении микроструктурного анализа изучаемых покрытий, свидетельствуют о большей устойчивости покрытия с ИИ к воздействию высокотемпературной окислительной среды в течение инкубационного периода.

После завершения инкубационного периода начинается этап ускоренной коррозии, связанный с проникновением оксидов серы, ванадия и оксихлоридов через дефекты в решетке металлического оксида и их взаимодействие с компонентами алюминидного покрытия. Данный факт обуславливает резкое возрастание удельной массы образцов и появление на графике экстремума (рис. 1). Проникновение в покрытие газообразных агрессивных компонентов среды создает высокое внутреннее давление в подоксидном слое, что приводит к его вспучиванию и ускорению процесса коррозии.

Согласно результатам измерения глубины коррозионных повреждений (рис. 3), точка экстремума отвечает времени распространения коррозионного фронта на всю глубину защитного покрытия, и, как следствие, полной потере его защитных свойств. Момент времени соответствующий точке экстремума для покрытий без ИИ и с ИИ составляет 22 и 35 ч соответственно (рис. 1). Возрастание длительности процесса повреждения покрытия с ИИ на всю глубину при ускоренных испытаниях связано с тем, что имеющие-

ся в покрытии иттрий и иттербий образуют тугоплавкие соединения с серой, приводя к снижению активности коррозии и большей защитной способности такого покрытия.

На этапе катастрофической коррозии происходит интенсивное повреждение самого сплава. По данным рентгенофазового анализа на поверхности

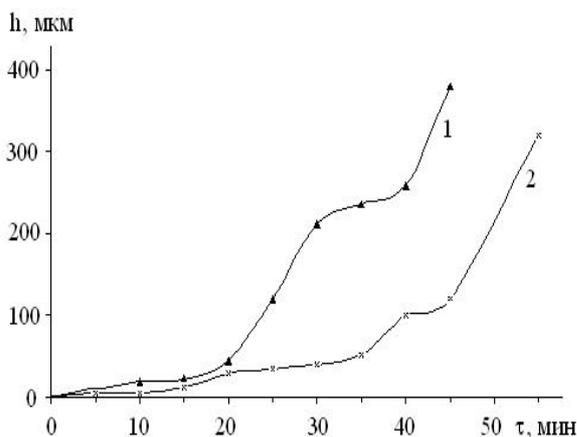


Рис. 3. Изменение глубины коррозионного повреждения поверхности образцов из сплава ЦНК-7П с покрытием ВСДП-11 в процессе высокотемпературных коррозионных испытаний:

1 – серийное покрытие;

2 – имплантация Yb + серийное покрытие

подложки начинает образовываться значительное количество оксидов NiO и перовситов NiTiO₃, обладающих низкими защитными свойствами. Металлографическим анализом установлен факт распространения коррозии вглубь сплава сплошным фронтом, а глубина повреждений достигает значительных размеров, чаще всего недопустимых по требованиям технических условий на лопатки газовых турбин. Кроме того, при испытании образцов с покрытием без ИИ отмечается интенсивное развитие межкристаллитной коррозии сплава (МКК) по междендритным пространствам, которые характеризуются электрохимической гетерогенностью в связи с наличием фазовых выделений и зон химически измененного твердого раствора вокруг них [14]. По данным работы [1] большая скорость МКК обусловлена наличием в газовой среде хлористого натрия и ванадиевого ангидрида. На образцах с покрытием с ИИ признаков наличия МКК обнаружено не было. В данном случае сказывается благоприятное действие развитой дислокационной структуры с плотностью дислокаций на несколько порядков выше по сравнению с плотностью дислокаций в матрице. Такая блокирующая система в поверхности сплава обеспечивает упрочнение межзеренных границ и тормозит диффузию как агрессивных компонентов в сплав, так и легирующих элементов в покрытие.

Заключение

Проведенный комплекс исследований позволил установить, что применение комбинированной технологии, включающей имплантацию никелевого сплава ионами иттербия с последующим нанесением легированного кремнием и иттрием покрытия ВСДП-11, позволяет повысить жаростойкость и сопротивление сульфидно-оксидной коррозии в 1,6 раза. Повышение коррозионной стойкости обусловлено образованием в покрытии мелкодисперсных фаз, содержащих иттербий и иттрий, и созданием в поверхностном слое сплава развитой дислокационной структуры.

Литература

1. Никитин В.И. Коррозия и защита лопаток газовых турбин / В.И. Никитин. – Л.: Машиностроение, 1987. – 272 с.
2. Кузнецов В.П. Высокотемпературное окисление и солевая коррозия сплава ЭП-539ЛМ с алюминиевым покрытием / В.П. Кузнецов, В.П. Лесников, О.В. Репина, Ю.О. Горошенко, Н.А. Манакова, В.В. Богаевский // Защита металлов. – 1987. – Т. 23, № 2. – С. 312-314.
3. Мубояджян С.А. Комплексные защитные покрытия турбинных лопаток авиационных ГТД / С.А. Мубояджян, В.П. Лесников, В.П. Кузнецов. – Екатеринбург: Квист, 2008. – 208 с.
4. Гузанов Б.Н. Защита никелевых сплавов от сульфатно-хлоридного расплава алюмосилицидным покрытием / Б.Н. Гузанов, Н.Б. Вандышева, С.В. Косицын, О.П. Пенягина // Защита металлов. – 1991. – Т. 27, № 2. – С. 328-331.
5. Абраимов Н.В. Химико-термическая обработка жаропрочных сталей и сплавов / Н.В. Абраимов, Ю.С. Елисеев. – М.: Интермет Инжиниринг, 2001. – 622 с.
6. Диденко А.Н. Воздействие пучков заряженных частиц на поверхность металлов и сплавов / А.Н. Диденко, А.Е. Лигачев, И.Б. Куракин. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 184 с.
7. Смыслов А.М. Комбинированные технологии на базе ионно-имплантационного модифицирования поверхности, обеспечивающие повышение ресурса и надежности лопаток компрессора и турбины ГТД: автореф. ... д-ра техн. наук: 05.07.05 / А.М. Смыслов. – Уфа: УГАТУ, 1993. – 40 с.
8. Каблов А.Н. Перспективы применения в авиадвигателестроении ионной технологии / Е.Н. Каблов, С.А. Мубояджян, А.М. Сулима, Ю.Д. Ягодкин, К.М. Пастухов, А.Н. Напольнов, А.А. Носков // Авиационная промышленность. – 1992. – № 9. – С. 9 – 12.

9. Пат. 2247359 Российская Федерация, МПК⁷ G 01 N 17/00. Способ ускоренного испытания алюминидного покрытия на высокотемпературную коррозионную долговечность / А.М. Смыслов, Р.Р. Невьянцева, А.А. Быбин, Е.В. Парфенов, И.П. Семенова, О.Г. Смольникова; заявитель и патентообладатель Уфимский государственный авиационный технический университет. – № 203133319/28; заявл. 14.11.2003; опубл. 27.02.2005, Бюл. № 6.

10. Смыслов А.М. Некоторые особенности высокотемпературного окисления алюминидных покрытий на сплаве ЦНК7П / А.М. Смыслов, Р.Р. Невьянцева, А.А. Быбин // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2004. – № 8. – С. 31-36.

11. Будиновский С.А. Эффективность двухстадийной ионно-плазменной технологии получения легированных диффузионных алюминидных покрытий на жаропрочных никелевых сплавах / С.А. Будиновский, С.А. Мубояджян // *Металловедение и термическая*

обработка металлов. – 2003. – № 5. – С. 14-21.

12. Смыслов А.М. Влияние ионной имплантации и плазменной поверхностной обработки на эксплуатационные характеристики жаропрочного никелевого сплава / А.М. Смыслов, А.А. Быбин, Р.Р. Невьянцева // *Физика и химия обработки материалов.* – 2007. – № 3. – С. 29-34.

13. Быбин А.А. Влияние имплантации поверхности никелевого сплава ионами иттербия на состав и структуру вакуумно-плазменного покрытия ВСДП-11 / А.А. Быбин, Р.Р. Невьянцева, Н.Ф. Измайлова // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2007. – № 7. – С. 40-44.

14. Каспарова О.В. Межкристаллитная коррозия никелевых сплавов (обзор) / О.В. Каспарова // *Защита металлов.* – 2000. – Т. 36. – № 6. – С. 575-583.

Поступила в редакцию 23.04.2009

Рецензент: д-р техн. наук, проф. кафедры материаловедения и физики металлов Н.Г. Зарипов, Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа, Россия.

ОСОБЛИВОСТІ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОЇ ГАЗОВОЇ КОРОЗІЇ ЖАРОСТІЙКОГО ІОННО-ПЛАЗМОВОГО ПОКРИТТЯ ВСДП-11, МОДИФІКОВАНОГО ІОНАМИ ІТТЕРБІЯ

А.М. Смыслов, А.А. Быбин, Р.Р. Невьянцева, Н.Ф. Измайлова

Приведені особливості високотемпературної газової корозії іонно-плазмового покриття ВСДП-11, нанесеного на поверхню нікелевого сплаву ЦНК-7П, імплантовану іонами іттербію. Показане, що проведені імплантації сплаву іонами іттербію дозволяють підвищити жаростійкість і високотемпературну корозійну стійкість в 1,6 рази. Збільшення працездатності покриття з наявністю імплантаційного шару обумовлене формуванням мількодисперсних фаз у покритті й розвиненій дислокаційної структури в нікелевому сплаві, що сумарно приводить до блокування корозійних процесів.

Ключові слова: жаростійке покриття, іонна імплантація, нікелевий сплав, високотемпературне окиснення, високотемпературна газова корозія.

FEATURES OF HIGH-TEMPERATURE GAS CORROSION OF THE HEAT RESISTING IONIC-PLASMA COVERING ВСДП-11 MODIFIED BY IONS YTTERBIUM

A.M. Smyslov, A.A. Bybin, R.R. Nevyantseva, N.F. Izmaylova

Features of high-temperature gas corrosion of the ionic-plasma coating ВСДП-11 put on a surface of nickel alloy ЦНК-7П, implanted by ions ytterbium are resulted. It is shown, that carrying implanted an alloy by ions ytterbium allows to raise heat resistance and high-temperature corrosion firmness in 1,6 times. The increase in working capacity of a covering with presence implantation a layer is caused by formation of small dispersible the phases in a covering and developed dislocation structure in a nickel superalloy, that totally results in blocking of corrosive processes.

Keywords: a heat resisting covering, ionic implantation, a nickel alloy, high-temperature oxidation, high-temperature gas corrosion.

Смыслов Анатолий Михайлович – д-р техн. наук, проф., заведующий кафедрой «Технологии машиностроения» Уфимского государственного авиационного технического университета, Уфа, Россия.

Быбин Андрей Александрович – канд. техн. наук, доцент кафедры «Технологии машиностроения» Уфимского государственного авиационного технического университета, Уфа, Россия, e-mail: anbybin@yandex.ru.

Невьянцева Римма Рахимзяновна – канд. хим. наук, доцент, доцент кафедры Общей химии Уфимского государственного авиационного технического университета, Уфа, Россия.

Измайлова Наиля Федоровна – начальник бюро ионной имплантации отдела Главного металлурга ОАО «Уфимское моторостроительное производственное объединение», Уфа, Россия.