

© А.А. АЧИМОВ<sup>1</sup>, И.М. ТОЛМАЧЕВ<sup>2</sup>, С.Ю. УДОВИЧЕНКО<sup>3</sup>

<sup>1,3</sup>Тюменский государственный университет

<sup>2</sup>ОАО «Газтурбосервис» (Тюмень)

udotgu@mail.ru

УДК 620.7.03

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЖАРОСТОЙКОГО ДИФФУЗИОННОГО ПОКРЫТИЯ  
НА ЛОПАТКАХ ГАЗОТУРБИННЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ  
ИЗ ЖАРОПРОЧНОГО НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА**

**THE STUDY OF HEAT-PROOF DIFFUSION COATING  
ON HEAT-RESISTANT NICKEL ALLOY GTE BLADES**

*АННОТАЦИЯ. Шликерным методом создано термодиффузионное хромоалюминидное покрытие лопаток газовых турбин. Покрытие обеспечивает защиту от высокотемпературного окисления и сульфидной коррозии наружной поверхности пера и внутренней полости лопаток в ДЖ-59 и ДГ-90 газотурбинных двигателях 2-го и 3-го поколений, работающих при температуре, соответственно, не выше 870<sup>o</sup> и 1070<sup>o</sup>С. После термической обработки с помощью рентгеновской спектроскопии измерены распределения концентраций легирующих элементов никеля и хрома в покрытии и теле лопатки. Развита диффузионная модель распределения элементов в переходной зоне лопатка-покрытие и во внешней зоне покрытия. Аналитические выражения для пространственного распределения легирующих элементов дают возможность оптимизировать состав покрытия с целью повышения его эффективности. Результаты моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными и могут быть использованы для определения ресурса лопатки при ее эксплуатации в условиях циклических тепловых нагрузок.*

*SUMMARY. The chromaluminide thermo diffusion coating of turbine blade has been obtained by the slip method. The coating provides a protection from high temperature oxidation and sulfide corrosion of an external surface of a pen and internal cavities of blades in DG and DJ gas-turbine engines of the 2<sup>d</sup> and 3<sup>d</sup> generations working at the temperature not higher than 870 and 1070 °C, respectively. After heat treatment, the distribution of concentration of nickel and chrome alloying elements in the coating and in the body of the blade has been measured by means of x-ray spectrometry. The diffusion model of distribution of elements in the blade-coating transition zone and in the outer zone of coating has been developed. Analytical expressions for the space distribution of alloying elements allow an optimization of coating composition in order to increase its effectiveness. The modeling results are in good agreement with the experimental data and can be used to determine the lifetime of the blade at its operation in the conditions of cyclic thermal loads..*

*КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА. Жаростойкое диффузионное покрытие, жаропрочный сплав лопатки, электронная микроскопия, моделирование процесса термодиффузии.*

*KEY WORDS. Heat-proof diffusion coating, heat-resistant blade alloy, electron microscopy, modeling of thermal diffusion process.*

**Введение.** Длительная эксплуатация рабочих и сопловых лопаток турбины из жаропрочных никелевых сплавов невозможна без защитных покрытий, так как современные лопатки обладают недостаточной жаропрочностью при температуре эксплуатации.

Защита наружной поверхности пера и внутренней полости лопаток газотурбинных двигателей (ГТД) от сульфидной коррозии и высокотемпературного окисления обеспечивает ресурс изделия, а также повышает надежность приводов газоперекачивающих аппаратов и всей газотранспортной системы.

Жаростойкие покрытия, применяемые для защиты лопаток газовых турбин, условно делят на диффузионные и конденсационные [1-3]. К первой группе относятся покрытия, в процессе осаждения которых, а также при последующем диффузионном отжиге, формируется защитный слой в результате взаимной диффузии химических элементов жаропрочного никелевого сплава и осажденного материала [4]. Эти покрытия могут успешно работать на лопатках при температуре до 900-1050°C. Их высокие защитные свойства в основном определяются наличием во внешнем слое интерметаллидных соединений ( $NiAl$ ,  $\beta$ -фаза;  $T_{пл} = 1638^\circ\text{C}$ ) и ( $Ni_3Al$ ,  $\gamma'$ -фаза;  $T_{пл} = 1380^\circ\text{C}$ ) с высокими температурами плавления. В процессе эксплуатации моноалюминид никеля  $NiAl$  окисляется, образуя на поверхности эффективную защитную пленку  $Al_2O_3$  [5].

Легирование термодиффузионного алюминидного покрытия рядом элементов, среди которых  $Cr$  и  $Si$ , повышает защитные свойства этих покрытий в указанной области температуры и существенно увеличивает их долговечность [6]. Требуемый ресурс рабочих лопаток ГТД составляет несколько тысяч часов.

Вторую группу представляют более дорогие многокомпонентные конденсационные покрытия, легированные тугоплавкими элементами. При получении этих покрытий широко применяется ионно-плазменный метод [3]. Вакуумно-дуговое испарение материала катода и конденсация многокомпонентных сплавов позволяет получать покрытия  $Ni-Cr-Al-Y$ ,  $Ni-Co-Cr-Al-Y$ ,  $Ni-Al-Y$ ,  $Al-Si-Y$ , работающих при высоких температурах ( $T = 1100-1200^\circ\text{C}$  и более).

В настоящей работе проведены исследования по созданию эффективного диффузионного покрытия для защиты от высокотемпературного окисления и сульфидной коррозии внутренних полостей и пера лопаток в газотурбинных двигателях 2-го и 3-го поколения ДЖ-59 и ДГ-90, применяемых для приводов газоперекачивающих аппаратов (ГПА-16) и работающих при температуре, соответственно, не выше  $870^\circ$  и  $1070^\circ\text{C}$ . Такое покрытие позволит снизить затраты на капитальный ремонт ГТД в ОАО «Газтурбосервис» и повысить ресурс и надежность двигателя.

**Экспериментальная часть.** Для создания диффузионного хромалюминидного покрытия использовался шликерный метод или метод нанесения насыщающих составов на поверхность лопатки из суспензии с последующим диффузионным отжигом. Достоинствами используемого метода являются его простота и дешевизна, а также возможность нанесения покрытия на поверхности сложной конфигурации и в труднодоступных местах [5].

Суспензия на основе раствора коллоксилина в амилацетате содержит порошки: алюминия ( $Al$  — 680 г/л), кремния ( $Si$  — 114 г/л) и хрома ( $Cr$  — 139 г/л) с размером частиц не более 1 мкм. Такой размер обеспечивает хорошее удержание частиц во взвешенном состоянии, быстрое высыхание суспензии на насыщаемой поверхности и получение равномерного слоя.

Диффузионный отжиг производился в термической печи при температуре 1050°C в течение 4-х часов. Камера продувалась потоком аргона для предотвращения доступа кислорода к покрытию. Режим термодиффузионного отжига был выбран в соответствии с режимом термической обработки материала лопатки из сплава ЧС-70.

Наличие хрома в покрытии стимулирует образование оксида алюминия, стабилизирует присутствие алюминиды никеля при низких концентрациях алюминия. Соединение карбид хрома  $Cr_{23}C_6$  на границе сплав-покрытие является эффективным диффузионным барьером для тугоплавких элементов сплава. Кремний образует в зоне диффузионного взаимодействия силициды тугоплавких металлов, которые играют роль диффузионного барьера для этих металлов, а также снижает концентрацию анионных вакансий в оксидной пленке алюминия и, соответственно, ее проницаемость для кислорода.

После отжига лопатка с диффузионным покрытием исследовалась на растровом электронном микроскопе (РЭМ) *JSM-6510LV-EDS* с рентгеновским энерго-дисперсионным спектрометром, позволяющим изучать топологию поверхности материалов, их химический и количественный состав. Диффузионный слой на границе сплав-покрытие составляет 20-25 мкм при общей толщине покрытия 60-65 мкм. С помощью данных точечного сканирования построены кривые распределения химических элементов по глубине покрытия (рис. 1). В  $x = 0$  находится граница лопатки и покрытия; при  $x > 0$  область покрытия; при  $x < 0$  тело лопатки.

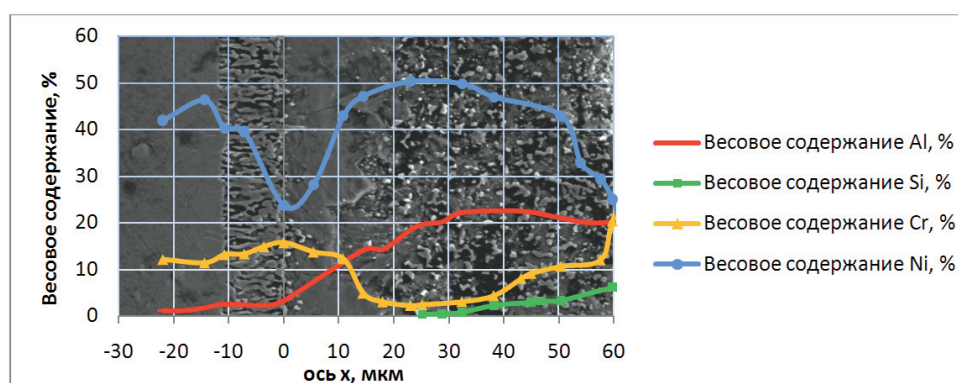


Рис. 1. Кривые распределения весового содержания элементов в покрытии (0 -60 мкм) и в лопатке (-20-0 мкм)

Видно светлое поле — это интерметаллидная фаза на основе  $\alpha$ -Cr в материале лопатки. Диффузионная зона находится в координатах  $-12 \leq x \leq 12$  мкм, в которой отмечаются максимальное интегральное содержание Cr (15,8 вес. %) и значительное понижение весового содержания никеля.

**Развитие диффузионной модели процесса взаимного массопереноса элементов сплава и покрытия.** Моделирование массопереноса легирующих элементов в композиции «материал лопатки — слой диффузионного взаимодействия — жаростойкое покрытие», проведенное в [7-10], позволяет определить эволюцию распределения концентраций этих элементов в процессе эксплуатации этого изделия в условиях циклической тепловой нагрузки. Аналитические выражения для пространственного распределения легирующих элементов дают

возможность оптимизировать состав покрытия с целью повышения эффективности (увеличения ресурса, упрощения и автоматизации технологии изготовления и удешевления продукта).

Согласно этой модели, распределения концентраций элементов при заданной температуре в условиях длительной эксплуатации покрытия подчиняются второму закону Фика:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (1)$$

где  $C = C_{Ni}$ ,  $C_{Cr}$  — концентрация никеля или хрома,  $D = D_{Ni}$ ,  $D_{Cr}$  — соответствующие коэффициенты диффузии.

Решения, описывающие диффузию никеля из неограниченного источника (жаропрочного сплава) в полубесконечное тело (жаростойкое покрытие) и хрома из диффузионного слоя толщиной  $h$  в полубесконечное тело лопатки при постоянном  $D$ , выражаются через функцию ошибок:

$$C_{Ni}(x, t) = C_{Ni}^s + (C_{Ni}^0 - C_{Ni}^s) \operatorname{erf}(\lambda_0 x), \quad (2)$$

$$C_{Cr}(x, t) = C_{Cr}^0 [\operatorname{erf}(x + h) \lambda_1 - \operatorname{erf}(x - h) \lambda_1] / 2, \quad (3)$$

где  $C_{Ni}^s$  и  $C_{Ni}^0$  — соответственно концентрации никеля в лопатке и покрытии, удовлетворяющие граничному условию  $C_{Ni}^s = C_{Ni}(x = 0, t) = \text{const}$  и начальному условию  $C_{Ni}^0 = C_{Ni}(x, t = 0) = \text{const}$ ;  $C_{Cr}^0$  — концентрация хрома в покрытии, удовлетворяющая начальному условию  $C_{Cr}^0 = C_{Cr}(x, t = 0) = \text{const}$ ;  $\lambda_0 = 1/[2(D_{Ni} t)^{1/2}]$ ,  $\lambda_1 = 1/[2(D_{Cr} t)^{1/2}]$ .

Однако такая модель не удовлетворяет распределению никеля в конденсационном покрытии после отжига [10], где вместо начального условия  $C_{Ni}^0 = \text{const}$  имеет место немонотонная функция от  $x$ . Такая же немонотонность распределения концентрации никеля и хрома в диффузионной зоне обнаружена и в настоящем эксперименте с диффузионным покрытием (рис. 1).

Известно [3; 74], что при шликерном способе получения покрытия, как и при ионно-плазменном способе, образование диффузионного слоя на основе интерметаллидов системы  $NiAl$  происходит через жидкую фазу в результате химического взаимодействия алюминия с поверхностным слоем жаропрочного сплава лопатки и с последующим диффузионным взаимодействием между покрытием и основой. Таким образом, в результате химических реакций распределения концентраций элементов на границе сплав-покрытие после отжига имеют немонотонный вид, а затем при длительной эксплуатации эти распределения эволюционируют в процессе взаимной диффузии элементов. В таблице представлены результаты анализа послойного химического состава конденсационного покрытия и никелевого сплава, проведенного рентгеноспектральным методом в работе [10].

Таблица 1

Распределение  $Ni$  и  $Cr$  в покрытии ( $x > 0$ ) и никелевом сплаве ( $x < 0$ )

Время	t = 4 часа			t = 500 часов		
	x = 40	x = 0	x = -23	x = 40	x = 0	x = -73
Расстояние, мкм						
Весовое содерж. Ni, %	53,7	47,7	57,7	48,6	42,3	56
Весовое содерж. Cr, %	18,2	23	5,4	16,8	22	6

В то же время кривая концентрации для никеля хорошо описывается решением уравнения диффузии с постоянным коэффициентом, если принять начальное распределение в виде прямоугольной ямы:  $C_{Ni}^s = const$  при  $x < 0$ ,  $C_{Ni}^c = const$  при  $x > h$ ,  $C_{Ni}^o = const$  при  $0 < x < h$ , где  $h$  — толщина диффузионной зоны (барьерного слоя). Причем начало координат  $x = 0$  для удобства смещено в сторону лопатки, т.е. вглубь диффузионной зоны на 7 мкм, где имеем половину высоты параболы, определяющей распределение концентрации никеля (рис. 1). Это решение по аналогии с [12] имеет вид:

$$C_{Ni}(x, t) = C_{Ni}^{so}(1 + erf \lambda_0 |x|) + C_{Ni}^{co}[1 - erf \lambda_0 (h + |x|)] + C_{Ni}^0, \quad x < 0,$$

$$C_{Ni}(x, t) = C_{Ni}^{so}(1 - erf \lambda_0 x) + C_{Ni}^{co}[1 - erf \lambda_0 (h - x)] + C_{Ni}^0, \quad 0 < x < h,$$

$$C_{Ni}(x, t) = C_{Ni}^{so}(1 - erf \lambda_0 x) + C_{Ni}^{co}[1 + erf \lambda_0 (x - h)] + C_{Ni}^0, \quad x > h,$$

где  $C_{Ni}^{so} = (C_{Ni}^s - C_{Ni}^o)/2$ ;  $C_{Ni}^{co} = (C_{Ni}^c - C_{Ni}^o)/2$ .

Задавая начальное распределение концентрации хрома в виде прямоугольной ступеньки, найдем уравнения для эволюции этого элемента в теле лопатки и покрытия в результате длительной тепловой нагрузки. Удобно начало координат  $x = 0$  поместить в центре ступеньки, тогда получим симметричное решение относительно  $x$ . При начальной концентрации  $C_{Cr}^0$  в диффузионной зоне ( $-h/2 < x < h/2$ ) и  $C_{Cr}^0 = 0$  за ее пределами решение имеет вид:

$$C_{Cr}(x, t) = \frac{C_{Cr}^0}{2} [erf \lambda_1 |x| - erf \lambda_1 (|x| - h/2)], \quad x < h/2,$$

$$C_{Cr}(x, t) = \frac{C_{Cr}^0}{2} (erf \lambda_1 |h/2 - x| + erf \lambda_1 |h/2 + x|), \quad -h/2 < x < h/2,$$

$$C_{Cr}(x, t) = \frac{C_{Cr}^0}{2} [erf \lambda_1 x - erf \lambda_1 (x - h/2)], \quad x > h/2.$$

**Заключение.** Получено и с помощью растрового электронного микроскопа исследовано диффузионное жаростойкое покрытие, предназначенное для защиты наружной поверхности пера и внутренней полости лопаток газотурбинных двигателей от сульфидной коррозии и высокотемпературного окисления.

Развита диффузионная модель эволюции распределения концентраций легирующих элементов в зоне диффузионного взаимодействия на границе лопатка-покрытие и во внешней зоне покрытия. Сравнения расчетных кривых и экспериментальных данных показывают: применяя начальное распределение концентрации легирующих элементов в виде прямоугольной ямы для никеля и прямоугольной ступеньки для хрома (вместо ступенек), можно достаточно точно описать эволюцию распределения концентраций легирующих элементов в условиях длительной тепловой нагрузки.

Результаты работы могут быть использованы для более точного определения ресурса лопатки при ее эксплуатации в условиях циклических тепловых нагрузок.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коломыцев П.Т. Жаростойкие диффузионные покрытия. М.: Металлургия, 1979. 272 с.
2. Абраимов Н.В. Высокотемпературные материалы и покрытия для газовых турбин. М.: Машиностроение, 1993. 336 с.
3. Мубояджян С.А., Лесников В.П., Кузнецов В.П. Комплексные защитные покрытия турбинных лопаток авиационных ГТД. Екатеринбург: Квист, 2008. 208 с.
4. Тамарин Ю.А. Жаростойкие диффузионные покрытия лопаток ГТД. М.: Машиностроение, 1978. 133 с.
5. Коломыцев П.Т. Высокотемпературные защитные покрытия для никелевых сплавов. М.: Металлургия, 1991. 236 с.
6. Мубояджян С.А., Будиновский С.А., Терехова В.В. Ионно-плазменные диффузионные алюминидные покрытия лопаток газовых турбин // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2003. № 1. С.14-21.
7. Бокштейн Б. С., Ярославцев А. Б. Диффузия атомов и ионов в твердых телах. М.: МИСИС, 2005. 362 с.
8. Герцрикен С.Д., Дехтяр И.Я. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе. М.: Гос. изд-во физико-математической литературы, 1960. 564 с.
9. Зайцев Н.А., Логунов А.В., Шатульский А.А., Шмотин Ю.Н. Разработка методики расчета состава жаростойких покрытий на лопатки ГТД из жаропрочных никелевых сплавов // *Вестник Рыбинской государственной авиационной технологической академии*. 2011. № 1 (19). С. 96-103.
10. Зайцев Н.А., Логунов А.В., Самойленко В.М., Шатульский А.А. Прогнозирование ресурса комплекса «жаропрочный сплав — жаростойкое покрытие» на основе оценки структурной стабильности // *Вестник Московского государственного открытого университета*. 2012. № 2 (8). С. 5-17.
11. Vasilenok, L.B., Kablov, E.N., Razumovskii, I.M. Nickel self-diffusion along grain boundaries in nial intermetallic compound // *Doklady Akademii Nauk*. 1998. V. 360. № 5. Pp. 622-625.
12. Кислицын А.А., Косырев Ф.К., Морящев С.Ф. Оптимизация параметров процесса закалки стали излучением CO<sub>2</sub>-лазера // *Физика и химия обработки металлов*. 1984. №1. С.94-98.

## REFERENCES

1. Kolomytsev, P.T. *Zharostoikie diffuzionnye pokrytiia* [Heat-proof diffusion coatings]. Moscow, 1979. 272 p. (in Russian).
2. Abraimov, N.V. *Vysokotemperaturnye materialy i pokrytiia dlia gazovykh turbin* [High-temperature materials and coatings for gas turbines]. Moscow, 1993. 336 p. (in Russian).
3. Muboiadzhian, S.A., Lesnikov, V.P., Kuznetsov, V.P. *Kompleksnye zashchitnye pokrytiia turbinnykh lopatok aviatsionnykh GTD* [Integrated protective coating of turbine blades of aircraft GTE]. Ekaterinburg, 2008. 208 p. (in Russian).
4. Tamarin, Iu.A. *Zharostoikie diffuzionnye pokrytiia lopatok GTD* [Heat-proof diffusion coatings of GTE blades]. Moscow, 1978. 133 p. (in Russian).
5. Kolomytsev, P.T. *Vysokotemperaturnye zashchitnye pokrytiia dlia nikelovykh spлавov* [High-temperature protective coatings for nickel alloys]. Moscow, 1991. 236 p. (in Russian).
6. Muboiadzhian, S.A., Budinovskii, S.A., Terekhova, V.V. Ion-plasma diffusion aluminate coatings of gas turbine blades. *Metallovedenie i termicheskaiia obrabotka metallov — Physical metallurgy and heat treatment of metals*. 2003. № 1. Pp. 14-21. (in Russian).

7. Bokshstein, B.S., Iaroslavtsev, A.B. *Diffuziia atomov i ionov v tverdykh telakh* [Diffusion of atoms and ions in solids]. Moscow, 2005. 362 p. (in Russian).
8. Gertsriken, S.D., Dekhtiar, I.Ia. *Diffuziia v metallakh i splavakh v tverdoi faze* [Diffusion in metals and alloys in the solid phase]. Moscow, 1960. 564 p. (in Russian).
9. Zaitsev, N.A., Logunov, A.V., Shatul'skii, A.A., Shmotin, Iu.N. Development of design procedure for heat-proof coatings composition of heat-resistant nickel alloy GTE blades. *Vestnik Rybinskoi gosudarstvennoi aviatsionnoi tekhnologicheskoi akademii — Journal of Rybinsk State Aviation Technological Academy*. 2011. № 1(19). Pp. 96-103. (in Russian).
10. Zaitsev, N.A., Logunov, A.V., Samoilenko, V.M., Shatul'skii, A.A. Forecasting of lifetime of heat-proof alloy-heat-resistant coating complex based on the evaluation of structural stability. *Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo otkrytogo universiteta — Moscow State Open University Herald*. 2012. № 2 (8). Pp. 5-17. (in Russian).
11. Vasilenok, L.B., Kablov, E.N., Razumovskii, I.M. Nickel self-diffusion along grain boundaries in nial intermetallic compound // *Doklady Akademii Nauk*. 1998. V. 360. № 5. Pp. 622-625.
12. Kislitsyn, A.A., Kosyrev, F.K., Moriashchev, S.F. Optimization of parameters of the steel hardening process by CO<sub>2</sub>-laser radiation. *Fizika i khimiia obrabotki metallov — Physics and chemistry of metal processing*. 1984. № 1. Pp. 94-98. (in Russian).

#### Авторы публикации

**Ачимов Андрей Александрович** — аспирант кафедры микро- и нанотехнологий Института физики и химии Тюменского государственного университета

**Толмачев Игорь Михайлович** — ведущий инженер лаборатории ремонтных технологий ПИИ ОАО «Газтурбосервис» (Тюмень)

**Удовиченко Сергей Юрьевич** — руководитель НОЦ «Нанотехнологии» Тюменского государственного университета, доктор физико-математических наук

#### Authors of the publication

**Andrey A. Achimov** — Post-graduate student, Department of Micro and Nanotechnology, Tyumen State University

**Igor M. Tolmachev** — Chief Engineer, Laboratory of Repair Technologies, FDI JSC «Gazturboservis» (Tyumen)

**Sergey Yu. Udovichenko** — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Head of Nanotechnology REC, Tyumen State University