



Высокотемпературные защитные покрытия авиационных сплавов

С.С. Солнцев

В.А. Розененкова

В.В. Швагирева

Г.В. Барышникова

Е.М. Мягкий

Январь 1982

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем 30 научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в 4 филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

Статья подготовлена для опубликования в журнале *«Авиационная промышленность»*, № 8, 1982 г.

Электронная версия доступна по адресу: www.viam.ru/public

Высокотемпературные защитные покрытия авиационных сплавов

С.С. Солнцев, В.А. Розененкова, В.В. Швагирева,
Г.В. Барышникова, Е.М. Мягкий

Защита авиационных сплавов от высокотемпературной газовой коррозии обеспечивается применением либо технологических покрытий в процессе горячей обработки металла с целью повышения качества, надежности изделий, либо покрытий, предохраняющих детали в процессе их эксплуатации.

ВИАМ является инициатором работ по созданию защитных технологических покрытий. Они обеспечивают возможность получения после высокотемпературных (до 2000°C) нагревов поверхности металла такого же высокого качества, как после обработки режущим инструментом. Покрытия формируются на поверхности металла в процессе его нагрева перед штамповкой, прокаткой, закалкой и т.п. в результате контакта с компонентами сплава и окружающей газовой среды.

Для титановых, тугоплавких и циркониевых сплавов разработаны покрытия: эмалевые ЭВТ-7, ЭВТ-8А, ЭВТ-24, ЭВТ-25, ЭВТ-26, ЭВТ-37, ЭВТ-68, стеклокерамические ЭВТ-24К, ЭВТ-100К, стеклометаллические ЭВТ-100М, ЭВТ-26М2, ЭВТ-24М и др. Они обеспечивают защиту промышленных титановых сплавов при температурах нагрева 650–1200°C, тугоплавких – при 900–1500°C, циркониевых – при 700–1200°C.

Применение покрытий ЭВТ-7 (650–750°C), ЭВТ-26М, ЭВТ-26М2 (750–850°C) при термической обработке титановых сплавов предохраняет их от окисления и позволяет получить такие же механические свойства, как при обработке в очищенном аргоне. При охлаждении покрытия самопроизвольно отслаиваются, что исключает необходимость дополнительной очистки поверхности деталей.

Покрытие ЭВТ-26М2 достаточно эффективно защищает титановые сплавы от окисления и газонасыщения при 650–850°C. Микротвердость

поверхностных слоев образцов сплава ВТ6С, термически обработанных с таким покрытием при 750 и 850°С в течение 1 ч, практически не изменяется и остается равной микротвердости сердцевины образцов (230–250 кгс/м²). Покрытие ЭВТ-24 позволяет при штамповке защищать титановые сплавы от окисления, снизить глубину газонасыщенного слоя в 2–3 раза, концентрацию кислорода в поверхностных слоях более чем в 10 раз. Долговечность штамповок повышается на 30–50%.

Разработка прогрессивных технологических процессов, связанных с формированием заготовок в условиях сверхпластичности и изотермии, обусловила новые требования к защитным технологическим покрытиям. Они должны иметь постоянную вязкость, чтобы служить температуроустойчивой технологической смазкой, обеспечивающей максимальное снижение усилий, обладать хорошим смачиванием, заданным поверхностным натяжением, быть стабильными, химически инертными к защищаемым сплавам и штамповой оснастке. В результате исследований разработано стеклометаллическое покрытие ЭВТ-25, обладающее более широким температурным интервалом работы (850–1050°С), чем ЭВТ-24. При изотермической штамповке сплавов ВТ9, ВТ3-1 с покрытием ЭВТ-25 глубина измененного поверхностного слоя составляет 0,01–0,04 мм. При степенях деформации 20–60% оно полностью сохраняется на поверхности штамповок. Коэффициент трения μ при изотермической штамповке кольцевых образцов при 900°С с деформацией 40–50% и скоростью 2 мм/с не превышает 0,03 (при использовании ЭВТ-24 $\mu=0,08$).

Для защиты титановых сплавов при 1150–1200°С были опробованы стеклообразные, стеклокерамические и стеклометаллические покрытия. Исследования кинетики окисления и газонасыщения сплавов ВТ3-1, ВТ9 показали, что покрытия защищают их от окисления при указанных температурах в течение 15 ч при нагреве как электрических, так и в газовых печах. Покрытие ЭВТ-100 позволяет уменьшить газонасыщенный слой в 3 раза, снизить микротвердость образцов сплава ВТ9 на глубине 0,1 мм от

поверхности с 1350 до 780 кгс/мм². Высокая жаростойкость объясняется, в частности, отсутствием в составе окислов щелочных металлов, образованием силиманита ($\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), количество кристаллов которого возрастает с увеличением времени выдержки. Стеклокерамическое покрытие ЭВТ-100К снижает глубину газонасыщенного слоя в 5–8 раз. Стеклометаллическое покрытие ЭВТ-100М практически полностью защищает титановые сплавы от газонасыщения.

На молибдено-вольфрамовых и ниобиевых сплавах лучшую температуроустойчивость показало стеклометаллокерамическое покрытие ЭВТ-78. Синтезированы эффективные стеклометаллические покрытия ЭВТ-29М, ЭВТ-304, ЭВТ-309, обеспечивающие защиту циркониевых сплавов от окисления в интервале температур 750–1200°C. Они снижают удельные давления при деформации циркония на 10–30%, коэффициент трения с 0,15 до 0,06–0,08.

Покрyтия ЭВТ-7, ЭВТ-26, ЭВТ-26М, ЭВТ-26М2, ЭВТ-24, ЭВТ-25, ЭВТ-100К внедрены на 40 предприятиях при термической обработке, штамповке и ковке титановых сплавов. ЭВТ-7, ЭВТ-26М, ЭВТ-26М2 применяют при отжиге деталей, листов, панелей, сварных швов шар-баллонов из сплавов ОТ4, ВТ6, ВТ14. Они защищают детали от окисления, при охлаждении самопроизвольно отслаиваются и обеспечивают получение светлой неокисленной поверхности. Внедрение покрытий позволило проводить термическую обработку деталей в обычных печах, сократить продолжительность процесса, получить экономию аргона, электроэнергии. Экономический эффект от их применения при термообработке на одном заводе составил 300000 руб.

ЭВТ-24, ЭВТ-25, ЭВТ-26 внедрены при листовой, объемной и изотермической штамповке титановых заготовок, лопаток, дисков, кронштейнов, крышек, шар-баллонов и других деталей. Покрытие ЭВТ-26, используемое при листовой штамповке полусфер из сплавов ВТ6С, ВТ14, позволило получать их за один нагрев вместо двух, повысить

производительность процесса, качество и надежность изделий, обеспечило экономию металла.

С покрытием ЭВТ-25 отштампована в изотермических условиях партия деталей типа стакана диаметром 110 мм и высотой 230 мм при толщине стенки 10 мм. Пленка покрытия сохранялась по всей поверхности заготовки и обеспечивала легкий съем детали со штампа. Усилие штамповки составляло 280 тс, при использовании же других покрытий получить детали на прессе усилием 630 тс за один переход не удавалось. Покрытие ЭВТ-25 позволило осуществить процесс изотермического деформирования лопаток из сплавов ВТЗ-1, ВТ9, ВТ20. Газонасыщение снизилось в 2–3 раза, трудоемкость изготовления деталей – в 2 раза, КИМ повысился с 0,13 до 0,4–0,5, стойкость штампа – в 1,5 раза, припуск уменьшился с 5 до 1,25 мм, масса штамповки – в 2 раза. Стало возможным получить каждую третью лопатку из сэкономленного металла.

Применение покрытия ЭВТ-24 при штамповке титановых сплавов снизило припуск из-за недоштамповки на 50%, трудоемкость механической обработки на 30–40%, повысило КИМ до 0,8, выход годных штамповок на 5–25%, стойкость штампов в 2–3 раза, стойкость инструмента на 50%, производительность труда на 30%, дало возможность использовать оборудование меньшей мощности и перевести штамповку с 2–3 нагревов на один нагрев.

Впервые освоена новая технологияковки кольцевых заготовок бандажных колец турбогенератора с наружным диаметром 900–1500 мм, внутренним 700–1350 мм и длиной 800–1500 мм из слитков сплава ВТЗ-1 массой 2000–4200 кг со стеклокерамическим покрытием ЭВТ-100К2. Оно защищает металл от окисления в процессе нагрева при 1150–1180°С в течение 15–20 ч, что позволяет повысить качество поверхности колец, снизить трудоемкость механической обработки на 15%, получить экономию металла 6–8%.

Покрытия ЭВТ-37, ЭВТ-69, ЭВТ-78 предназначены для защиты

тугоплавких сплавов на основе Nb, Mo, W от окисления. Стойкость матриц при прессовании повышается в 5–7 раз, улучшаются условия труда. Покрытия выпускаются серийно по ТУ 21 УССР–70.

Одной из актуальных задач является защита сталей с высоким содержанием углерода (30ХГСНА, 30ХГСА, 5ХНВ) от высокотемпературной газовой коррозии. Эксперименты показали, что композиции с грунтовым гальваническим слоем хрома и эмалью ЭВТ-100 в качестве покровного слоя обеспечивают полную защиту образцов от окалинообразования, исключают образование очагов коррозии в течение 2 и более часов при 1180–1200°С. Защитные свойства покрытий оценивали по результатам исследования окисления и изменения химического состава поверхности, структуры и механических свойств стали.

На рис. 1 представлена микроструктура стали 30ХГСН2А после нагрева с гальваношликерным покрытием ЭВТ-100Х10. Обезуглероженный слой и окалина отсутствуют. На поверхности образцов обнаружены две зоны: одна – на основе гальванического хрома, другая – диффузионная. Выгоранию углерода препятствует плотный грунтовый слой гальванического хрома (до оплавления покровного слоя), диффузионный и эмалевый покровный слои. Микрорентгеноспектральный анализ, проведенный на установке MAP-1, показал, что в тонком поверхностном слое содержание хрома повышается до 14% в результате его диффузии из грунтового гальванического слоя.

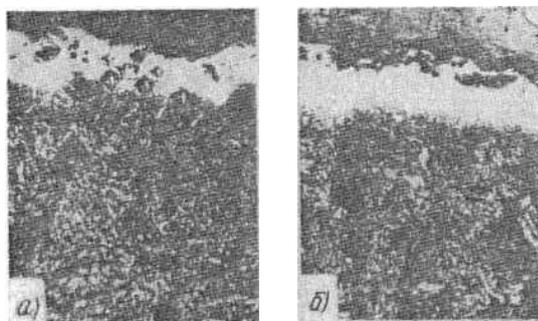


Рисунок 1. Микроструктура стали 30ХГСН2А после нагрева при 1180°С с покрытием ЭВТ-100Х10: а – выдержка 1 ч; б – 2 ч

На рис. 2 показано изменение микротвердости образцов стали 30ХГСН2А после нагрева с покрытием ЭВТ-100Х при 1180°С в течение 1 ч и

последующей закалки с 900°C. Характер изменения микротвердости аналогичен ходу кривой изменения углерода в стали по сечению металла.



Рисунок 2. Микротвердость поверхностного слоя образцов стали 30ХГСН2А после нагрева при 1180°C, 1 ч и закалки с 900°C:

1 – с покрытием; 2 – без покрытия

Испытаниями образцов на малоцикловую усталость установлено, что число циклов до разрушения образцов с покрытием ЭВТ-100Х10 в 1,5 раза больше, чем без покрытия. Многослойная защитная композиция из металлического хрома, диффузионного слоя, окиси хрома и эмали ЭВТ-100 обеспечивает надежную защиту некоррозионнстойких сталей от окисления и обезуглероживания при высокотемпературном нагреве (до 1180–1250°C). Общая толщина защитного покрытия не превышает 80–100 мкм. Это дает возможность применять его при нагревах под деформацию.

Гальваношликерное покрытие ЭВТ-100Х прошло производственное освоение на заводах отрасли. Используя его, получают точные штамповки с качественной поверхностью. Сокращение потерь металла, уменьшение трудоемкости обработки заготовок, увеличение срока службы штамповой оснастки обеспечивают значительный экономический эффект.

Для защиты сталей типа 30ХГСА, 5ХНВ от окисления и обезуглероживания при термообработке (840–900°C) в течение 1,5–2 ч разработано покрытие ЭВТ-13. Характер микроструктуры и распределение микротвердости по сечению образцов после нагрева с покрытием свидетельствуют о том, что обезуглероживание отсутствует. Покрытие наносят краскораспылителем в два приема с промежуточной сушкой 15–20 мин; толщина не менее 160–200 мкм. Предварительно поверхность металла очищают от грязи и жира. Применение покрытия ЭВТ-13 при термической обработке позволило осуществлять

безокислительный нагрев фигуры крупногабаритных штампов, сократить расход дорогостоящего режущего инструмента, снизить трудоемкость механической обработки, повысить стойкость штамповой оснастки в 1,5–2 раза, снизить запыленность рабочего места.

Для защиты жаропрочных сплавов от высокотемпературного окисления и выгорания легирующих элементов разработаны технологические покрытия на основе силикатных и тугоплавких соединений. Эффективность защиты определяется температурой и продолжительностью нагрева, зависит от состава покрытия и сплава, взаимодействия контактирующих фаз в системе газовая среда–покрытие–сплав.

Покрытия ЭВТ-52, ЭВТ-53, ЭВТ-109, ЭВТ-108 и др. обеспечивают защиту жаропрочных сплавов при технологических операциях производства заготовок и деталей ГТД. ЭВТ-52, ЭВТ-53 предназначены для защиты сплавов на железоникелевой и никелевой основах при нагреве заготовок перед штамповкой до 1000–1180°C. Они исключают окисление, снижают величину дефектного слоя с 0,1 до 0,01–0,03 мм. Изучение механических свойств сплава ЭИ718 после нагрева по режиму деформации без покрытия и с покрытием позволило установить, что предел прочности не изменяется, пластичность в последнем случае повышается на 5–10%, а выносливость при температурах до 600°C – на 10–12 кгс/мм². Выполняя роль смазки, покрытие ЭВТ-53 снижает удельное давление деформации на 20–25%.

Проблема безокислительного нагрева деталей из жаропрочных никелевых сплавов при термообработке решается путем применения покрытий ЭВТ-109Х, ЭВТ-107, ЭВТ-108. Они представляют собой гетерогенную систему из стекла и тугоплавких наполнителей (ZrO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 и др.). Поверхностные слои сплавов ВЖЛ14, ЭП-109, ЖСЗДК при нагреве с покрытием не окисляются, имеют дефектный слой не более 0,01 мм, а механические свойства – на уровне ТУ. В жаропрочном сплаве ЖСЗДК при термообработке на воздухе полностью отсутствует упрочняющая γ' -фаза, при нагреве в среде аргона она частично сохраняется, при нагреве с покрытием структура поверхности такая

же, как у сердцевины.

Особое значение покрытия приобрели в связи с развитием технологии горячего изостатического прессования лопаток и других деталей. Покрытие ЭВТ-106 защищает поверхность жаропрочного сплава ВЖЛ12У при высоких температурах в газостате. Повышается качество поверхности, надежность работы деталей и выход годного на 10%.

С внедрением защитных технологических покрытий устраняются безвозвратные потери металла в окалину, обеспечивается безокислительный нагрев сплавов в отсутствие специальных устройств и печей с контролируемой атмосферой. В результате повышается надежность деталей, работающих в условиях агрессивных сред, качество и точность заготовок, стойкость инструмента, снижаются трудоемкость и материалоемкость технологических процессов.

Для защиты деталей ГТД из никелевых и высокохромистых жаропрочных сплавов наибольшее распространение получили жаростойкие стеклокерамические и стеклокристаллические покрытия, представляющие собой многофазную систему, каждая фаза которой выполняет определенную функцию. Используемые до настоящего времени стеклоэмалевые покрытия работоспособны до 900°C. При длительном воздействии высоких температур они размягчаются, переходя в вязкотекучее состояние. Повышается их химическая активность и понижается эффективность защитного действия. Опыт применения стеклокристаллических покрытий ЭВК-103, ЭВК-75 показал явное преимущество их по сравнению с эмалевыми. Они синтезированы в системах $\text{SiO}_2\text{-BaO-ZrO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$, формируются при температурах 1180–1220°C с образованием плотного газонепроницаемого слоя. Необходимые свойства обеспечиваются в результате оптимизации химического состава, регулирования соотношения кристаллической и стекловидной составляющих, а также за счет повышения содержания фаз с высокой термодинамической устойчивостью. Новые стеклокристаллические покрытия отличаются хорошей технологичностью и высокой жаростойкостью, эффективно защищают сплавы

при 1000–1100°C (рис. 3).

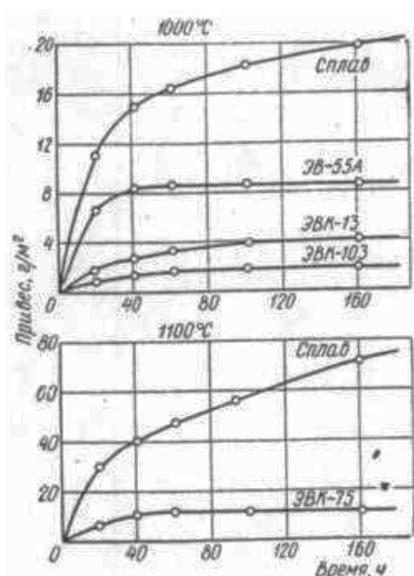


Рисунок 3. Кинетика окисления жаропрочного сплава без покрытия и с покрытием

Данные о жаростойкости никелевых сплавов с покрытиями ЭВК-103 и ЭВК-75 согласуются с результатами изменений концентрации и распределения изотопа кислорода в покрытиях методом активационной автордиографии. В отличие от стеклоэмалевых покрытий они имеют многоцелевое назначение, обеспечивают защиту сплавов от высокотемпературной газовой коррозии при термообработке, защиту деталей от возгорания и взаимодействия с высокоагрессивной средой. ЭВК-103 и ЭВК-75 устойчивы к действию низких температур, выдерживают резкий тепловой удар и коррозионные циклические воздействия без разрушения, повышают механические свойства сплавов. Они внедрены практически на всех серийных ГТД. Надежность и ресурс работы деталей изделий повысился в 1,5–2 раза.

Особый интерес представляют впервые разработанные реакционно-термические покрытия из порошковых смесей. Получение их основано на реакции между кислородом, металлическими и неметаллическими компонентами при формировании (800–1000°C) шликерного слоя из порошковых смесей системы $\text{Si-Cr-B-Me}_m\text{O}_n$. Компоненты покрытия окисляются, взаимодействуют между собой, а также диффундируют в

защищаемую поверхность. Покрытия ЭВК-77, ЭВМ-2 практически не подвержены газовой коррозии. Защитные свойства их выше, чем у стеклокристаллических покрытий. Они обеспечивают защиту сплавов до 1100°C длительно и 1150°C кратковременно (термостойкость по режиму 1150±20°C для покрытия ЭВМ-2 более 100 циклов). Испытание реакционно-термических покрытий в качестве защиты деталей ГТД показало их высокую эффективность.

В промышленности широко применяются сложнолегированные коррозионностойкие стали X15H5Д2Т (ВНС2), 1X15H4АМЗ (ВНС5), ВЖ102, ВНЛЗ, 12X18H10Т и др. В процессе неоднократных высокотемпературных нагревов в печах с окислительной атмосферой поверхность их окисляется. Как следствие, снижаются физико-механические свойства и эксплуатационная надежность деталей, увеличивается трудоемкость их изготовления, потери металла в окалину (привес в интервале 1100–1200°C составляет 0,15–0,4 кг/м²·ч). Кроме того, нагрев сталей в печах с воздушной атмосферой сопровождается выгоранием легирующих элементов.

Для снижения потерь металла и повышения качества полуфабрикатов их поверхность защищают покрытиями. Для хромоникелевых сталей X15H5Д2Т, 1X15H4АМЗ, ВНЛЗ, 2X13 используют покрытия ЭВТ-100, ЭВТ-101, способные образовывать с подложкой и ее окисной пленкой промежуточные защитные слои из соединений хрома и никеля. Интервал рабочих температур – 950–1200°C. При охлаждении деталей покрытия самопроизвольно осыпаются с их поверхности.

Для сталей типа ВЖ102 и ВЖ105 с высоким содержанием молибдена и вольфрама разработано покрытие ЭВТ-80 с температурой размягчения ниже температуры окисления подложки и образования летучих окислов МоО₃ и WО₃; для стали 9Г28Ю9МВБ, которая в процессе нагрева легко окисляется с образованием окалины из окислов железа и марганца, – ЭВТ-81 с рабочей температурой до 1160°C.

Указанные покрытия внедрены на многих заводах. Их применение

позволило получить значительный технико-экономический эффект в результате сокращения потерь металла, уменьшения трудоемкости обработки заготовок и повышения их качества.

В качестве электроизоляционного покрытия широкое применение нашла эмаль ЭВ-300-60М, испытанная на элементах конструкции входного и выходного участков МГД-генератора. Применение ее в приборостроении позволило увеличить ресурс работы блоков детектирования. Эта эмаль полностью удовлетворяет условиям работы блока ($P=1,5 \cdot 10^5$ Па, $t=393$ К) и имеет достаточно высокое сопротивление изоляции ($R_{ш}>10^7$ Ом). Она предохраняет высокотемпературные датчики от солевой коррозии. Корпуса датчиков выдерживают электросопротивление 20 МОм и имеют достаточную прочность изоляции при напряжении 140 В переменного тока промышленной частоты. Для получения качественного покрытия деталей шликер наносят краскораспылителем под давлением 4,5–5 ат. Толщина одного слоя эмали составляет 80 мкм. Практика показала, что лучшая электроизоляция достигается при применении 2–3 слоев покрытия. На некоторых заводах из-за сложности конфигурации деталей покрытие наносят окунанием. При вязкости 13–14 с по ВЗ-4 обеспечивается хорошая адгезия эмали к металлу.

Современное состояние разработок высокотемпературных покрытий на полиоксидной основе для защиты авиационных сплавов соответствует мировому уровню. Основной тенденцией дальнейшего развития этих работ является создание покрытий на основе тугоплавких соединений с повышенной рабочей температурой, защитным действием, надежностью и ресурсом.