

УРАЛЬСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ С. М. КИРОВА

*На правах рукописи
Для служебного пользования*

№ 000004

ГУЗАНОВ
Борис Николаевич

**МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ
ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СТОЙКОСТИ
ДЕТАЛЕЙ МАШИН И ИНСТРУМЕНТА
ПРИ НЕСТАЦИОНАРНОМ
ТЕПЛОМ И МЕХАНИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИЯХ**

**Специальность: 05.16.01 — Металловедение и термическая
обработка металлов**

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Свердловск — 1988

Работа выполнена в научно-исследовательском отделе технологии поверхностного упрочнения и защитных покрытий Центрального научно-исследовательского института металлургии и материалов ЦНИИМ.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, проф. **Ворошнин Л. Г.**

доктор технических наук, проф. **Грачев С. В.**

доктор технических наук, проф. **Жураковский В. М.**

Ведущее предприятие - Производственное объединение
„Турбомоторный завод“ имени
К. Е. Ворошилова.

I. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Стратегия ускорения в машиностроении требует коренного улучшения качества производимой продукции. Решить эту задачу практически невозможно без создания и широкого внедрения в производство новых ресурсо-экономных технологий и материалов. В материаловедении эти работы ведутся широким фронтом, однако наибольший эффект удастся достигнуть при поверхностном упрочнении сталей и сплавов. Во многих случаях, применение защитных покрытий различного класса позволяет значительно повысить надежность и долговечность выпускаемых машин, оборудования и инструмента. Это убедительно показано исследованиями Самсонова Г.В., Дубинина Г.Н., Ляховича Г.Н., Колосмыцева П.Т., Ворошнина Л.Г., Мовчана Б.А. и ряда других известных советских ученых.

В то же время для целого ряда тяжело нагруженных деталей значительного прогресса в поверхностном упрочнении достигнуто не было. Особо это проявилось в связи с резким ужесточением условий их эксплуатации из-за повышения статических и динамических нагрузок, рабочих температур, воздействия различных агрессивных внешних сред и реагентов. Одним из путей обеспечения надежности изделий в этом случае можно считать создание многокомпонентных систем защиты сложного химического состава. Однако целый ряд нерешенных проблем в практике и теории их создания обусловили в настоящее время значительный разрыв между существованием весьма большого количества разнообразных многокомпонентных покрытий и крайне слабым использованием их в промышленности.

Среди этих вопросов необходимо выделить проблему выяснения механизма влияния конкретного легирующего элемента на

процессы, происходящие в защитном слое во время нанесения и эксплуатации. О необходимости и перспективности такого подхода свидетельствует успешный опыт работ по совершенствованию алюминидных покрытий, выполненных в 70-ые годы сотрудниками Проблемной лаборатории металловедения УПИ им. С.М.Кирова под руководством профессора Богачева И.Н.

Не менее важной можно считать проблему создания надежных, проверенных практикой, экономичных промышленных технологий нанесения многокомпонентных защитных систем, обеспечивающих стабильность процессов, качество и воспроизводимость характеристик покрытий.

Для успешного решения поставленных задач должен быть принят глубокий комплексный подход к созданию многокомпонентных систем защиты. Он включает прежде всего исследование механизмов разрушения покрытий, научное обоснование целенаправленного легирования поверхности с целью получения требуемого комплекса свойств для конкретных условий нагружения деталей.

Настоящая работа служит развитию именно этих направлений в теории и практике создания покрытий для условий нестационарного теплового и механического нагружения. Расширение и углубление исследований в этих областях весьма перспективно и отвечает современным тенденциям развития научно-технического прогресса.

Цель работы. Основной целью настоящей работы явилось научное обоснование принципов создания многокомпонентных защитных покрытий для условий нестационарного теплового и механического нагружения с использованием систем на основе алюминия и бора, а также разработка научных и практических основ создания технологии их нанесения, обеспечивающих широ-

кое внедрение предлагаемых покрытий на предприятиях различных отраслей народного хозяйства.

Для этого были поставлены и решены следующие задачи:

1. На основе анализа повреждаемости и механизмов разрушения известных покрытий высокотемпературного назначения сформулировать требования к концентрационному соотношению основных элементов в защитном слое и разработать принцип микролегирования реакционно-активными элементами для обеспечения необходимого комплекса свойств в конкретных условиях нагружения.

2. Рассматривая диффузионный, плазменный и электронно-лучевой как наиболее перспективные методы формирования покрытий для условий нестационарного теплового и механического нагружения, разработать научные и практические принципы создания порошковых смесей и электродных материалов, обеспечивающих возможность получения контролируемого химического состава и структуры защитного слоя.

Научную новизну характеризуют следующие основные положения результатов диссертационной работы, выносимые на защиту:

1. Обоснование концентрационного соотношения алюминия и кремния в защитном слое в зависимости от химического состава жаропрочных сплавов и условий их эксплуатации.

2. Результаты комплексного исследования влияния кремния на структуру и свойства алюминидных покрытий и окисных пленок.

3. Разработка принципов модифицирования многокомпонентных покрытий микродобавками реакционно-активных элементов для придания защитному слою специально заданных свойств.

4. Термодинамические расчеты и технологические особенности насыщения в специально разработанных порошковых смесях и пастах, что позволило создать промышленные технологии, обеспечивающие получение легированных алюминидных и боридных покрытий требуемого состава и эксплуатационной стойкости.

5. Обоснование составов напыляемых композиций и технологии финишной обработки покрытий концентрированными источниками энергии с целью получения структур квазиэвтектического типа, наиболее эффективных в условиях контактного нагружения.

6. Разработанные методики для оценки комплекса эксплуатационных свойств металлов и защитных покрытий.

Практическая значимость работы определяется результатами ее реализации. Основные научные положения диссертации легли в основу разработанных составов порошковых смесей и промышленных технологий, обеспечивавших получение надежных систем защиты при нестационарном тепловом и механическом нагружении.

Реализация работы осуществлялась по следующим направлениям:

1. Разработанные составы порошковых смесей на основе ферросплавов и технология получения алюмосилицидных покрытий внедрены в энергомашиностроении для защиты лопаточного аппарата стационарной серийной газотурбинной установки ГТН-16.

2. Разработанные модифицированные алюмосилицидные покрытия, в т.ч. покрытия при насыщении из порошковых смесей на основе специально выплавляемых лигатур, внедрены на предприятиях авиа- и судостроения для защиты рабочих и сопловых лопаток транспортных ГТД.

3. На предприятиях Минтяжмаша и ряда других отраслей осуществлено широкое внедрение процесса термодиффузионного

борирования штамповой оснастки из металлотермически восстановленных порошковых смесей и специальных паст.

Суммарный экономический эффект от внедрения разработанных покрытий на предприятиях различных министерств составляет более 2,6 млн. рублей.

Соответствующие акты и справки, подтверждающие практическую значимость работы, помещены в приложении к диссертации.

Апробация работы. Результаты работы доложены и обсуждены на 40 Всесоюзных и Республиканских научно-технических симпозиумах, конференциях и совещаниях по металлосведению и химикотермической обработке, высокотемпературной металлографии, защитным покрытиям и механике разрушения в течении 1972-1987 гг. За высокотемпературное защитное покрытие присуждена серебряная медаль ВДНХ.

Публикации. По результатам выполненных исследований опубликовано свыше 90 печатных работ, получено 9 авторских свидетельств и 4 положительных решения на изобретения.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из восьми глав, заключения и приложения; объем диссертации 240 страниц машинописного текста (исключая рисунки, таблицы, приложение и список литературы); содержит 157 рисунков, 28 таблиц; список литературы 420 наименований; приложение на 170 страницах.

2. ОСОБЕННОСТИ СОЗДАНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ ПРИ НЕСТАЦИОНАРНОМ ТЕПЛОВОМ И МЕХАНИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ

Надежность и ресурс работы деталей в условиях контактного нарушения во многом определяются динамикой разрушения поверхностных слоев, причем это влияние значительно усиливается

ется при наличии агрессивной внешней среды. Поверхностные эффекты при нестационарном нагреве в большинстве своем близки и вызывают, как правило, развитие процессов окисления, коррозии, разгара, термической усталости. Совокупность этих явлений позволяет сформулировать общий подход к выбору метода нанесения защитного покрытия, однако условия эксплуатации требуют принципиально различную схему легирования поверхностных слоев. В то же время можно ожидать наличие в системах защиты индивидуального назначения одних и тех же элементов в различных концентрационных соотношениях, например, Al, B, Cr, Mg, Si, PЗМ, обеспечивающих необходимые специальные свойства.

В практике создания покрытий разработаны и довольно широко используются различные методы нанесения защитных слоев, обладающие своими технологическими возможностями. В то же время отмечается, что термодиффузионное насыщение в порошковых смесях или из специальных паст в силу своей универсальности, экономичности и хорошей воспроизводимости результатов все еще остается основным методом поверхностного упрочнения.

При использовании таких покрытий необходим строгий подход к выбору системы защиты для каждой конкретной детали, т.к. в ряде случаев необоснованно принятые решения оказались малоэффективными. Это обусловлено чаще всего тем, что при разработке новых насыщающих смесей для получения многокомпонентных покрытий и при оценке их защитных свойств упускаются из виду ряд важных с научной и практической точек зрения вопросов.

Решить проблему можно только в случае комплексного подхода к разработке систем легирования поверхности, начиная с

научно-обоснованного выбора легирующих элементов и рациональных составов насыщающих смесей и кончая всесторонним исследованием защитных, эксплуатационных и технологических характеристик разработанных покрытий. Такой подход необходим, с одной стороны, для развития общей теории легирования поверхностных слоев металла и с другой - для научно-обоснованного внедрения покрытий в производство.

Отмечая достижения в технике диффузионного насыщения, многие авторы выделяют большие возможности, заложенные в применении методов напыления. Для конкретных условий эксплуатации концентрационный состав напыляемой композиции можно рассчитать заранее и практически полностью воспроизвести в покрытии. Свойства таких покрытий не зависят от основы, что дает возможность изменять исходный состав практически в неограниченных пределах, причем с использованием очень чистых материалов. В зависимости от аппаратного оснащения для напыления используют как металлические материалы, так и керметные соединения. Последнее особенно важно при защите, например, высокотемпературных узлов трения. В то же время, можно отметить, что защитные свойства покрытий этого класса реализуются не полностью. Ресурс долговечности в данном случае следует искать как в разработке напыляемых композиций, так и технике последующей финишной обработки.

Проведенный в этой главе анализ применимости систем защиты для условий нестационарного теплового и механического нагружения определил подход к проблеме многокомпонентного поверхностного легирования и постановку задачи исследования.

Э. МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В соответствии с поставленными задачами материалы исследования включили в себя целую группу сплавов и сталей, выбранных в качестве объектов защиты, а также выплавленные и специально подготовленные многокомпонентные системы и химические соединения, с использованием которых осуществляли формирование защитных покрытий и исследовали их свойства.

Высокотемпературные покрытия разрабатывали с учетом химического состава и структуры жаропрочных никелевых сплавов, наиболее широко используемых в отечественном газотурбостроении. Для этих целей были выбраны сплавы ЖС6У, ВЖЛ12, ЖС16 (авиационные турбины); ЭП539ЛМ, ЧС70, ЭК9 (судовые турбины); ЖС6К, ЭИ929, ЭИ893, АНВ300 (стационарные турбины и турбокомпрессоры наддува мощных дизелей).

Боридные покрытия исследовали на промышленных инструментальных сталях У8, 5ХНМ, Х12М, 4Х5В2ФС, 3Х2В8Ф, 4Х4М2ВФС и др., широко распространенных в отрасли тяжелого, энергетического и транспортного машиностроения для изготовления штамповой оснастки.

Для исследования конденсируемых высокотемпературных покрытий, наносимых с использованием метода электронно-лучевого напыления, были выплавлены жаростойкие многокомпонентные композиции состава NiCoCrAlSiY . Всего было подготовлено 17 составов с концентрацией по никелю от 2,8 до 36 масс.%. .

Термодиффузионное насыщение в порошковых смесях проводили в контейнерах с плавким затвором. Для получения высокотемпературных защитных покрытий были использованы порошки промышленных ферросплавов Fe-50% Al, Fe-75%Si-4,5%La, а

также порошки специально выплавленных тройных сплавов Fe-Al-Si и карбид бора. В качестве активатора процесса в этом случае применяли хлористый аммоний (NH_4Cl), гексафторсиликат натрия (Na_2SiF_6) и магния (Mg_2SiF_6). Для сравнения в работе исследованы традиционное порошковое алюминидное покрытие, шликерные алюмосилицидные, нанесенные по стандартной технологии ВИАМ и фирмы Sermetel (США), а также шликерное покрытие Al-Nb-Si по ТУ ЦНИИ "Прометей".

Износостойкие боридсодержащие покрытия состава В-Al и В-Mg получали при использовании специально разработанных составов на основе продуктов металлотермического восстановления борного ангидрида (борной кислоты). Для активации в спёк после размола вводили фтористый натрий (NaF) или тетрафторборат натрия (NaBF_4). Кроме того, компаунд содержит криолит (Na_3AlF_6), борный ангидрид (B_2O_3), железную окалину и связующие в виде воды или водорастворимого пёка (ЕРП). Активным компонентом борлирующих паст являлся карбид бора B_4C .

Высокотемпературные износостойкие керметные композиции наносили плазменным методом в специальной рабочей камере на базе установки УПУ-Э. С учетом особенностей газотермического напыления разработана порошковая смесь, включающая в себя износостойкую составляющую из диборида хрома CrB_2 и моноборида хрома CrB , а также пластифицирующие связки в виде борида никеля Ni_3B , нихрома Х20Н80 и чистого никеля.

Исследована возможность повышения качества плазменных покрытий и материалов при обработке поверхности источниками концентрированной энергии. Для этих целей была применена промышленная установка ЛГН-702, представляющая собой газораз-

рядный углекислотный лазер с выходной мощностью 0,8 КВ и диаметром пятна 2 мм.

Лабораторные испытания включали оценку высокотемпературных свойств покрытий как на воздухе, так и в агрессивных средах на основе расплава солей и синтетических золь различного состава и исходной концентрации. Изучено влияние покрытий на изменение механических свойств защищаемых материалов, сопротивление усталости, термостойкости и износу. По оригинальным методикам исследованы пластичность, эрозионная стойкость, уровень и распределение остаточных напряжений в защитных слоях различного химического состава.

Полупромышленные испытания включали оценку свойств покрытий на специальных газодинамических стендах. После проведения лабораторных и стендовых испытаний разработанные покрытия были нанесены на различные детали и прошли ресурсные испытания в составе изделий.

Фазовый состав и структуру покрытий исследовали методами оптической металлографии, растровой электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа. Количественную оценку содержания элементов проводили методами микроспектрального анализа на рентгеновских и лазерном микроанализаторах. Количественный анализ частиц упрочняющих фаз выполнен на приборе "Квантитет-720" с привлечением просвечивающей электронной микроскопии и ЭВМ.

Для изучения процессов, происходящих в жаростойких материалах и жаропрочных сплавах при нагреве и охлаждении проведено измерение некоторых физических свойств с использованием dilatометрии, резистометрии и теплопроводности.

Структурные превращения в защитных окисных пленках были изучены с помощью метода термостимулированной эмиссии электронов с синхронной регистрацией термостимулированной люминесценции.

4. АЛЮМОСИЛИЦИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ РЕГЛАМЕНТИРОВАННОГО СОСТАВА ДЛЯ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

В промышленности для высокотемпературного применения наиболее широкое распространение получили покрытия алюминидного класса, повышение свойств которых достигается введением легирующих элементов, в том числе и кремния. В условиях стационарного нагрева алюмосилицидные покрытия показали довольно высокую жаростойкость, однако для деталей, работающих при нестационарном тепловом и механическом нагружении применение таких покрытий оказалось не столь успешным.

В настоящее время накоплен определенный опыт использования шликерных алюмосилицидных покрытий в газотурбостроении. При удовлетворительной жаростойкости такие покрытия независимо от состава оказываются малопластичными и легко разрушаются при знакопеременном нагружении.

В работе изучены особенности разрушения ряда отечественных и зарубежных алюмосилицидных покрытий после эксплуатационных испытаний вертолетных и судовых ГТД. Показано, что возникновение характерных дефектов, снижающих защитные свойства покрытий, связано, главным образом, с несовершенством их состава. Так, при высоком содержании алюминия (~ 35 масс.%) и малом запасе кремния (не более 1 масс.%) интенсивное диффузионное взаимодействие сплава и покрытия приводит к образованию малопластичной крупнозернистой прослойки β -фазы по границе между внешней и диффузионной зонами. Это облегчает

выкрашивание покрытия под действием скоростного потока и ускоряет коррозионное разъедание поверхности (покрытия из шликера, масс.% : 83Al7Nb10Si).

Повышенное содержание кремния (до 10 масс.%) в алюмосилицидных покрытиях существенно охрупчивает защитный слой даже при содержании алюминия (18...20 масс.%). Это выражается в образовании термоусталостных трещин, облегчающих эрозионное выкрашивание такого слоя. Кроме того, повышенное содержание кремния приводит к интенсивному "рассооиванию" покрытий, особенно в условиях локальных перегревов лопаток ГТД (покрытия из шликеров, масс.% 50Al50Si и Vermetloy "J").

Проведенный анализ позволил установить основной механизм повреждения известных алюмосилицидных покрытий, на основании которого их вряд ли можно рассматривать в качестве надежной замены традиционного алитирования при нестационарном нагреве. Все это еще раз подтверждает, что успеха нельзя добиться, применяя то или иное покрытие как универсальный способ защиты в высокотемпературных условиях без учета особенностей нагружения защищаемой детали.

Можно с уверенностью сказать, что возникновение характерных дефектов, снижающих служебные свойства исследованных покрытий алюмосилицидного класса связано, главным образом, с несовершенством их состава. Однако это ни в коей мере не означает бесперспективность применения системы Al-Si для рассматриваемых условий эксплуатации. В этом случае определяющим следует считать не присутствие кремния, а четкое определение концентрационных соотношений между алюминием и кремнием в защитном слое для конкретных условий эксплуатации и состава защищаемого сплава.

На основе такого подхода в диссертации разработаны основные принципы создания покрытий и технологий их нанесения для деталей высокотемпературного назначения, дифференцируя условия их нагружения.

На наш взгляд, резерв долговечности алюмосилицидных покрытий заключен в создании защитных слоев с таким соотношением концентраций алюминия и кремния, при котором высокие жаро- и коррозионная стойкость сочетаются с максимальной возможной пластичностью. И в этом смысле шликерный метод вряд ли оправдан, т.к. использование чистых металлов и высокоактивный механизм формирования неизбежно приводят к многим негативным эффектам (прослойка β -фазы на границе раздела, узкий диапазон варьирования концентрациями диффузанта в слое, выраженная разнотолщинность и т.д.).

В работе для совместного алюмосилицирования выбрано насыщение из порошков по механизму средней активности, когда диффузанти находятся в связанном виде. Однако организовать такой процесс с использованием традиционных активаторов оказалось практически невозможно.

Термодиффузионное насыщение в порошковых смесях происходит, в основном, через газовую фазу за счет реакций диспропорционирования соответствующих галогенидов. При многокомпонентном насыщении с использованием галогидных активаторов условия переноса для всех насыщающих элементов должны быть близки. Другими словами, необходимо, чтобы парциальные давления основных транспортеров были одного порядка. На основе модели равновесного состояния выполнен термодинамический расчет состава газовой фазы при термодиффузионном алюмосилицировании в интервале температур (1100...1300) К при исполь-

зовании двух видов галогенов-транспортеров (хлора и фтора) и двух видов источников диффузанта (чистые металлы и ферросплавы).

Расчеты показали, что только в тройной системе Al-Si-F давление дигалогенидов алюминия и кремния являются величинами одного порядка, а в случае применения соответствующих ферросплавов - практически равны.

В результате проведенного анализа для совместного термодиффузионного алумосилицирования были выбраны порошковые смеси на основе соответствующих ферросплавов и кремнийфторид натрия в качестве активатора. К началу выполнения настоящей работы в литературе отсутствовали какие-либо данные о применении таких составов для многокомпонентного насыщения жаропрочных никелевых сплавов алюминием и кремнием.

Систематические исследования процессов термодиффузионного алумосилицирования на большой группе жаропрочных сплавов различного класса позволили определить оптимальный состав порошковых смесей для совместного насыщения поверхности алюминием и кремнием (в масс.%):

Ферроалюминий (50 масс.% Al)	- 45...55;
Гексафторосиликат натрия (Na_2SiF_6)	- 1...4;
Ферросилиций (75 масс.% Si)	- остальное.

Разработанный состав по скорости насыщения, возможности многократного использования и стабильности результатов не уступает традиционной алитирующей смеси. В алумосилицидных покрытиях, полученных в указанных смесях при 900°C , содержится в среднем (28...30) масс.% алюминия и (4...6) масс.% кремния. Основная фазовая составляющая - β -твердый раствор на основе NiAl с микротвердостью $H_v = 0,05$ (900...

...1000). Кремний присутствует в виде силицидов тугоплавких элементов основного сплава, а также входит в состав β -фазы.

Особо следует отметить, что разработанные порошковые смеси при соблюдении технологии насыщения позволяют получать покрытия регламентированного состава, т.е. концентрационный состав по алюминию и кремнию практически полностью воспроизводится в защитном слое независимо от кратности использования в указанном интервале.

Для получения покрытий с более низкой концентрацией по алюминию и кремнию на основе анализа диаграммы состояния Fe-Al-Si был разработан состав порошковой смеси на основе тройного сплава Fe-Al-Si состава (масс.%):

Сплав 55Fe30Al15Si	- 96...99;
Гексафторсиликат натрия	- 1...4.

Кинетика формирования покрытий в порошковой смеси на основе тройного сплава сравнима с кинетикой алюмосилицирования в ферросплавах, однако скорость процесса несколько ниже. В то же время применение таких составов позволило резко расширить температурный интервал использования порошковых смесей вплоть до 1050°C.

Основной фазовой составляющей покрытий из тройного сплава также является β -фаза, но она имеет другое соотношение по элементам-диффузантам. Алюминий при температуре насыщения 900°C присутствует в защитном слое в количестве (24...26) масс.%, а содержание кремния не превышает (1,5...2) масс.%. Необходимо также отметить, что в этом составе только за счет изменения параметров насыщения удается довольно в широких пределах варьировать содержанием алюминия в защит-

ном слое (22...28 масс.%) при практически неизменном содержании кремния.

Применение различных составов разработанных порошковых смесей позволяет получать алюмосилицидные покрытия в довольно широком концентрационном интервале содержания как алюминия (22...30) масс.%, так и кремния (1,5...6) масс.%. Это дает возможность управлять составом покрытий в зависимости от конкретных условий эксплуатации и химического состава защищаемого сплава.

При термодиффузионном насыщении в формировании покрытия активное участие принимают легирующие элементы основы. В связи с этим обнаружены различия в кинетике насыщения и химическом составе алюмосилицидных слоев на никелевых сплавах разного состава. На сплавах с повышенным содержанием хрома за одинаковое время при одной температуре формируется защитный слой меньшей толщины по сравнению со сплавами типа ЖС и ЭИ. Этот факт необходимо безусловно учитывать при выборе температурно-временных параметров химико-термической обработки. В зависимости от состава насыщаемого сплава меняется, главным образом, состав вторичных фаз в покрытии.

Определенное негативное влияние на свойства формирующихся покрытий на некоторых литейных жаропрочных сплавах могут оказать крупные выделения карбидных фаз (главным образом MeC), поэтому структуру поверхностных слоев в этом случае перед диффузионным насыщением для использования в условиях интенсивной коррозии необходимо готовить. В частности, карбиды можно измельчить при лазерной обработке поверхности, причем полученная структура термически стабильна и даже дли-

тельные нагревы не ведут к реставрации исходной морфологии карбидных фаз.

По результатам комплексных исследований разработанных алумосилицидных покрытий, а также на основе литературных представлений в диссертации предложен механизм положительно-го влияния кремния на защитные свойства алюминидных покрытий:

1. В процессе насыщения кремний концентрируется во внешней зоне покрытия, вступая во взаимодействие с тугоплавкими элементами сплава, выделяющимися из алюминидов никеля вследствие ограниченной растворимости. Непрореагировавший кремний входит в виде твердого раствора замещения в состав β -фазы, где его концентрация после насыщения достигает (2...6) масс.%.

2. При последующих тепловых выдержках кремний, входящий в состав моноалюмида никеля, диффундирует из внешней зоны покрытия в сторону сплава. На границе раздела, обогащенной тугоплавкими элементами, образуется естественный диффузионный барьер из сложных фаз силицидного типа, резко тормозящих диффузионное взаимодействие сплава с покрытием. Если запас кремния в исходном покрытии превышает количество, необходимое для связывания тугоплавких элементов, он может диффундировать в сплав, в основном, по границам зерен, снижая жаропрочные свойства сплава. Это вызывает необходимость ограничения содержания кремния в покрытии.

3. Оставшийся в β -фазе кремний в количестве I масс.% при окислении этой фазы входит в состав окисла α - Al_2O_3 в качестве микролегирующей добавки, повышая его защитные свойства.

4. Кремний, ускоряя диффузионные процессы в β -фазе, замедляет образование во внешней зоне покрытия поверхностной прослойки γ' -фазы, что несомненно способствует увеличению жаростойкости покрытия.

5. Кремний подавляет мартенситное превращение в β -фазе и повышает ее твердость.

В общем случае, при алюмосилицировании никелевых жаропрочных сплавов в разработанных составах порошковых сред в процессе насыщения и высокотемпературного окисления при испытаниях и эксплуатации формируется комбинированное покрытие с диффузионным барьером. Оно состоит из алюминидного, микролегированного кремнием и из силицидной прослойки на границе раздела сплав-покрытие.

Легирование кремнием значительно повысило коррозионную стойкость термодиффузионных алюминидных покрытий, что в сочетании с высокой жаростойкостью и долговечностью явилось предпосылкой успешного применения таких покрытий в высоконагруженных ГТУ. Повышенная твердость таких покрытий не снизила пластичность ниже допустимого уровня и оказалась весьма полезной с точки зрения эрозионной стойкости. Разработанное концентрационное соотношение алюминия и кремния ($\sim 30:6$) наиболее удачно для стационарного газотурбостроения. В то же время специфика работы разных установок требует индивидуального подхода не только к выбору жаропрочных сплавов, но и возможных систем защиты лопаточного аппарата высокотемпературных ступеней. Здесь необходима разработка серии высокоэффективных покрытий на основе базового состава (в частности алюмосилицирования), в которых за счет дополни-

тельного легирования защитному слою придаются специально заданные свойства.

5. МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ ТЕРМОДИФфуЗИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ЛОПАТОЧНОГО АППАРАТА ГАЗОВЫХ ТУРБИН

Защитные покрытия высокотемпературного назначения должны обеспечивать, как минимум, несколько служебных свойств, наилучшее сочетание которых может быть получено только при многокомпонентном насыщении. В этом случае, используя различное сочетание диффузантов, удается получить в поверхностном слое определенную гамму фаз, наиболее эффективную для тех или иных эксплуатационных условий.

В работе предложен и экспериментально подтвержден принцип модифицирования, основанный на введении в защитный слой добавок реакционно-активных элементов в строго заданных, ограниченных количествах. Такое микролегирование позволяет не только повысить определенные защитные свойства, но и в ряде случаев компенсировать потери по основным диффузантам.

Для исследования были выбраны элементы, которые при введении в жаростойкую композицию способны обеспечивать свой собственный эффект повышения служебных свойств алумосилицидных покрытий. Так, влияние лантана (РЗМ) носит преимущественно поверхностный характер и проявляется на свойствах и состав окисных пленок, значительно повышая их адгезию. Обладая большим атомным радиусом он присутствует в покрытии на глубине (5...10) мкм и собственных соединений не образует. В то же время, располагаясь на границе раздела между окислами и покрытием лантан активно влияет на физико-химические процессы в приповерхностных слоях.

Бор, наоборот, может изменить свойства всего покрытия в целом. За счет высокой диффузионной подвижности, он проникает на всю толщину покрытия и образует бориды хрома типа Me_2B как во внешней, так и диффузионной зонах, т.е. по своим возможностям является аналогом кремния и участвует в формировании диффузионного барьера. Магний способен усилить защитные свойства оксида $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ за счет участия в образовании сложных шпинелей типа Al_2MgO_4 и Cr_2MgO_4 с высокими коррозионными свойствами.

С учетом выполненных исследований проведено обоснование выбора концентрационного соотношения диффузанта в алумосилицидных покрытиях в зависимости от конкретных условий эксплуатации защищаемого сплава.

Для стационарного газотурбостроения рекомендовано покрытие с содержанием кремния ~ 6 масс.% и алюминия ~ 30 масс.%, получаемое в смеси ферросплавов.

В условиях воздействия высоких и многократно изменяющихся температур при относительно низких суммарных действующих напряжениях (сопловые аппараты авиационных ГТД) необходимая долговечность также была достигнута применением покрытия с весьма высоким (в установленном для стационарных ГТУ) содержанием алюминия и кремния. В таком соотношении они обеспечивают необходимую жаро- и коррозионную стойкость, а также структурно-фазовую стабильность. В то же время дополнительное легирование лантаном в количестве до 1 масс.% позволило резко повысить адгезию окисных пленок, что ограничило их скалывание и осыпание при нестационарном тепловом воздействии.

Рабочие лопатки таких турбин испытывают значительные механические нагрузки и покрытия для них, при необходимых высокотемпературных свойствах, должны обладать повышенной пластичностью. Для таких условий работы концентрация алюминия и кремния в защитном слое была понижена до соотношения (26:2), а за счет легирования бором в количестве (1...2) масс.% компенсирована потеря высокотемпературных свойств алюмосилицидного покрытия.

Для получения покрытия $AlSiLa$ разработана порошковая смесь ферросплавов следующего состава (масс.%):

Ферроалюминий (50% Al)	- 45...55;
Гексафторсиликат натрия	- 1...4;
Ферросилиций с РЗМ (75% Si + 4,5% La)	- остальное.

Совместное насыщение $AlSiB$ реализовано в специально разработанном составе, в котором часть тройного сплава $FeAlSi$ заменена на карбид бора (масс.%):

Сплав 55Fe30Al15Si	- 83...88
Карбид бора	- 10...15.

Система защиты лопаточного аппарата корабельных ГТД должна сочетать высокую коррозионную стойкость с максимально возможной пластичностью покрытия. Причем сохранение пластичности может оказаться решающим фактором, т.к. возникновение трещин в защитном слое неминуемо вызовет усиление коррозионного повреждения и разрушение детали.

Для таких условий разработано покрытие состава $AlCrSiLa$, в которое Al, Si и La поступают из насыщающей смеси, а Cr обеспечивается технологией насыщения из сплава. В порошковой смеси сплава $FeAlSi$, где часть железа заменена лантаном с активатором (в масс.%):

50Fe30Al15Si5La - 96...99;

Гексафторсиликат натрия - остальное

формируется защитный слой, содержащий (24...26) масс.% Al, (1,5...2) масс.% Si, (4...6) масс.% Cr и ~ 1 масс.% La.

Пониженная концентрация кремния в данном случае оправдана и компенсируется присутствием в покрытии хрома. Кроме того, как уже отмечалось, указанное соотношение алюминия и кремния обеспечивает повышенную пластичность алюмосилицидного слоя, что очень важно при эксплуатации в высокоагрессивных средах.

Для каждой группы исследованных сплавов разработан и экспериментально обоснован собственный температурно-временной режим насыщения, позволяющий сохранять высокую жаропрочность основы. Оценочные испытания показали, что алюмосилицидные покрытия не изменяют, а в ряде случаев повышают основные эксплуатационные характеристики защищаемых сплавов, в частности, кратковременную и длительную прочность, термостойкость, многоцикловую усталость. Кроме того, разработанные алюмосилицидные покрытия обнаруживают склонность к самопассивации в расплавах солей сульфата и хлорида натрия, что замедляет коррозионное разъедание самого сплава в случае пробоя покрытия. При сравнительном анализе высокотемпературных свойств модифицированные алюмосилицидные термодиффузионные покрытия весьма близко соответствуют электронно-лучевым сплавам Co70Cr22Al19Y.

Термоусталостные испытания на специальных газодинамических стендах в условиях, приближенных к эксплуатационным, подтвердили полученное в лабораторных условиях положительное влияние модифицированных алюминидных покрытий на долговеч-

ность никелевых сплавов. Это влияние проявилось, главным образом, в повышении коррозионной стойкости поверхности и замедлении роста магистральных трещин.

6. КОМПЛЕКСНЫЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ НАПЫЛЯЕМЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТВЕТСТВЕННЫХ ДЕТАЛЕЙ ГАЗОТУРБОСТРОЕНИЯ

Научно-обоснованное назначение покрытий для определенных условий эксплуатации требует четкого представления о возможностях рассматриваемых систем защиты. Накопленный экспериментальный и производственный опыт показали, что оптимизировав состав системы Al-Si и применив модифицирование, удалось достигнуть предельных значений высокотемпературных свойств для покрытий термодиффузионного класса. Дальнейший рост долговечности алюминиевых покрытий следует искать не только в совершенствовании состава защитного слоя, но и в замене техники нанесения. Широкое распространение в настоящее время получили напыляемые покрытия контролируемого состава.

На примере известной композиции CoCrAlY рассмотрены основные дефекты и повреждаемость конденсированных покрытий после наработки в ГТД. Показано, что свойства таких покрытий даже при одинаковом химическом составе во многом зависят от качества и исходной структуры электродного материала. Разрушение конденсируемых покрытий обусловлено развитием в поверхностных слоях процессов внутреннего окисления. В результате скалывания металлооксидного обедненного слоя происходит послойное разрушение покрытия, и его работоспособность определяется как химическим составом, структурой, так и толщиной.

Долговечность электронно-лучевых покрытий можно значительно повысить за счет рационального легирования испаряемых электродных материалов и совершенствования методов их выплавки.

Представлены результаты исследований серии (13 составов) экпериментально выплавленных сплавов NiCoCrAlSiY в литом состоянии и после различных режимов термообработки. Рассмотрено влияние содержания никеля и кобальта на структуру и фазовый состав композиций. При этом отмечается, что количество и морфология определяющей защитные свойства фаз β (Ni_3C и Al) зависят не только от концентрации алюминия, но и от количественного соотношения остальных элементов.

Проведены систематические исследования процессов, протекающих при нагреве и охлаждении композиций с помощью изучения резисто- и дилатометрических свойств, теплоемкости, тепло- и температуропроводности. При нагреве установлены температурные области доупорядочения, необратимого выделения фаз по типу старения и растворения χ' -фаз. При охлаждении зафиксированы процессы упорядочения и протекания фазовых превращений, характерных для этих сплавов.

Процессы распада пересыщенных β и χ' -фаз обуславливают сложную зависимость величины коэффициента термического расширения (КТР) от температуры. Для большинства исследуемых композиций наблюдается существенное различие в величинах КТР по сравнению с жаропрочными сплавами, в частности ЧС70, что недопустимо. В этом смысле наилучшей совместимостью обладает состав при соотношении $\text{Ni:Co} = 1:2$.

В то же время, свойства таких конденсатов даже при одинаковом химическом составе во многом зависят от качества и

исходной структуры электродного материала. С использованием различных металлофизических методов исследования (металлография, дюрметрия, дилатометрия, рентгеноструктурный и микрорентгеноспектральный анализы, измерение плотности, газонасыщенности и механических свойств) изучена наиболее перспективная по значениям КТР композиция в сравнении с известной на основе кобальта ($\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}\text{Cr}_{17}\text{Al}_{19}\text{Y}$).

Показано, что для образования плотной защитной окисной пленки желательна дисперсная квазиэвтектическая структура покрытия, которая формируется в составах с никелем при соотношении $\text{Ni}_{20}\text{Co}_{42}$. Кроме того, введение никеля расширяет β -область и одновременно несколько пластифицирует покрытие. Перспективно введение в покрытие наряду с иттрием и других реакционноактивных элементов, в частности, кремния. Большие возможности скрыты и в металлургии электродных слитков, а именно в снижении концентрации газов, вредных примесей и в повышении плотности слитка при выплавке. Все это позволило разработать и рекомендовать к внедрению композицию $\text{Ni}_{20}\text{Co}_{42}\text{Cr}_{25}\text{Al}_{11}\text{Si}_{1,9}\text{Y}_{0,5}$, выплавленную с использованием дополнительного гарнисажного переплава для электронно-лучевого напыления на лопатки газовых турбин.

В указанной системе возможное снижение коррозионной стойкости кобальтовых электродных сплавов при введении в них никеля удалось успешно компенсировать при модифицировании таких покрытий кремнием в пределах (1...2) масс.%. Термическая стабильность структур, высокая коррозионная стойкость, удачное сочетание теплофизических и механических свойств способствуют сохранению сплошности покрытия при нестационар-

ных нагрузках, что особенно важно при работе в коррозионной среде.

Для ряда ответственных деталей ГТД необходимо индивидуальное или дополнительное упрочнение отдельных участков поверхности для придания им особых служебных свойств.

Традиционными способами решить эту проблему весьма затруднительно, что требует нового подхода к методам поверхностного упрочнения.

В работе для формирования многокомпонентных покрытий на жаропрочных сплавах использовано лазерное проплавление предварительно напыленных порошков. В зависимости от возможных условий эксплуатации были разработаны и получены для напыления порошковые композиции типа NiCrAl и $\text{CrB}_2 + (\text{Ni} - \text{Cr})$ разного химического и гранулометрического состава.

Сравнительные испытания различных композиций с содержанием алюминия от 5 до 15%, проведенные на сульфидную коррозию и пластичность, позволили оптимизировать для напыления состав в виде смеси порошков ПН85Ю15 + 20...40ПХ40Н60. Весьма полезным с точки зрения увеличения коррозионной стойкости оказалось введение в состав напыляемого порошка микродобавок таких элементов как Y , Zr . Причем для разных условий эксплуатации модифицирование должно быть строго индивидуальным. В результате в обобщенном виде порошковую смесь для напыления коррозионностойкого покрытия можно представить в виде композиций NiCrAlMe , где $\text{Me} - \text{Y}, \text{Zr}$.

Покрытие на основе боридов хрома предложено для защиты высокотемпературных узлов трения и как эрозиянностойкое. Напыляли механическую смесь порошков, содержащую диборид хрома (CrB_2) с использованием в качестве металлической пластифици-

цирующей связки хрома и никеля ($\text{Cr:Ni} = 7:3$). Количество металлической связки меняли от 0 до 50 объемных процентов. Исследование механических свойств, износо- и жаростойкости дало возможность предложить состав керметного покрытия в виде композиции $\text{CrB}_2+40...50\%(\text{Cr-Ni})$.

Анализ строения и оценка покрытий после плазменного напыления показали, что характерные дефекты, всегда присутствующие в плазменных покрытиях, не позволяют полностью реализовать защитные свойства разрабатываемых высокотемпературных композиций, особенно в агрессивных средах.

Для таких покрытий предложена финишная обработка концентрированным источником энергии. При этом лазерное оплавление позволяет устранить гетерогенность и полностью ликвидировать пористость плазменных покрытий. В сложном металлокерамическом покрытии после скоростного переплава изменяется не только структура, но и морфология упрочняющих фаз. Происходит формирование структуры квазиэвтектического типа, в которой высокопрочные боридные фазы игольчатой геометрии довольно равномерно распределяются в пластичной жаростойкой никромовой матрице. За счет возникновения металлических связей покрытие резко повышает свою адгезию, что очень важно при нестационарном нагружении.

7. ИЗНОСОСТОЙКИЕ БОРСОДЕРЖАЩИЕ ТЕРМОДИФфуЗИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ

При умеренных температурах и нестационарном механическом нагружении высокую износостойкость показывает термодиффузионные боридные покрытия. В работе впервые в масштабах отрасли тяжелого машиностроения с учетом геометрии и размеров штампового инструмента горячего деформирования раз-

работаны экономичные составы борлирующих паст с использованием в качестве диффузионного источника карбида бора, фторидного активатора, наполнителей и связующих в виде воды или водорастворимого пёка (ВРП). Применение различных связующих позволяет упрочнять как горизонтальные, так и вертикальные поверхности гравюры штампа путем нанесения тонкого слоя обмазки толщиной (5...8) мм и последующей химико-термической обработке в печи без использования дополнительного оборудования и оснастки. Проведенные исследования показывают, что обмазку необходимо готовить при следующем соотношении ингредиентов (в масс. %):

вода, водный раствор ВРП - 25...40;

борлирующая смесь - остальное.

В этом случае за 8 часов при температуре наощения 900°C на стали 5ХНМ формируется боридный слой толщиной (100...110) мкм. Изменяя концентрацию карбида бора и активатора в пасте, можно получать в защитном слое требуемый фазовый состав и микротвердость.

Большое влияние на морфологию боридных слоев оказывает химический состав защищаемой стали. С увеличением степени легирования в слое возрастает объемная доля высокобористой фазы FeB, и он приобретает характерное трехзонное строение. За счет разной растворимости в бориде железа легирующие элементы стали либо полностью оттесняются в переходную зону, либо частично остаются в составе покрытия. При этом разная диффузионная подвижность атомов приводит к расслоению диффузионной зоны. В ней сразу под слоем боридов Fe₂B образуется узкая прослойка кремнистого феррита с пониженной микротвердостью. Углерод уходит глубже и образует зону выделений кар-

боборидов железа типа $(Fe, Cr)_3(B, G)$. Никель, также как углерод и кремний, практически не растворяется в боридов и синхронно копирует распределение кремния. Молибден, хром, ванадий и вольфрам размещены как в слое боридов, так и в переходной зоне. Бор скачкообразно меняет свою концентрацию по толщине слоя в зависимости от состава фазы и монотонно падает до нуля в переходной зоне. Наличие в боридном покрытии при указанных условиях насыщения тонкой и относительно мягкой прослойки оказывается весьма полезным и тормозит усталостное разрушение защитного слоя при нестационарном механическом нагружении.

С целью расширения сырьевой базы и увеличения эффективности от внедрения разработаны новые составы борлирующих смесей, получаемые с использованием метода металлотермии кислородсодержащих соединений бора. Как показали исследования, выбор восстановителя (алюминий или магний) практически не влияет на выход борсодержащего продукта в спёке, что позволяет рассматривать оба процесса в качестве промышленной технологии.

Проведенные термодинамические расчеты позволили для каждой из рассматриваемых систем В-Al и В-Mg выбрать необходимый тип активатора и определить параметры насыщения. Это обеспечило благоприятные условия для газофазного переноса бора и легирующих элементов и получения модифицированных покрытий заданного состава. Расчеты проведены по программному комплексу "АСГРА-3" с использованием ЭВМ ЕС-1033 в рамках модели равновесного состояния для систем, включающих некоторые соединения бора, алюминия и магния, а также ряд фторидных активаторов.

Независимо от типа восстановителя (алюминий или магний) концентрационное соотношение в составе спёка и активатора было выбрано одинаковым и составляло (масс.%):

металлотермический спёк - 90...92
тетрафторборат натрия - остальное.

Большое количество факторов, влияющих на конечные свойства покрытий, позволяют в широких пределах варьировать составом и готовить систему защиты для определенных, конкретных условий. Особенности структуры и фазового состава таких покрытий определяют характер распределения микротвердости по толщине слоя.

Разработанные боридные покрытия не снижают прочностных свойств штамповых сталей, а за счет стабильного и низкого коэффициента трения имеют хорошие антифрикционные свойства, что обеспечивает значительное повышение износостойкости. Модифицирование повысило жаростойкость и сопротивление износу при больших скоростях относительного проскальзывания. Кроме того, в присутствии алюминия боридный слой приобрел пониженную смачиваемость в расплавах металлов, а магний обеспечил коррозионную стойкость в растворах кислот. Разработанное многокомпонентное борирование позволило расширить возможности традиционных боридных покрытий и применить их в различных отраслях народного хозяйства для защиты быстроизнашивающихся деталей, в т.ч. и в агрессивных средах.

8. ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ И ВНЕДРЕНИЕ РАЗРАБОТАННЫХ ПОКРЫТИЙ

Разработанные в диссертации основные принципы легирования и модифицирования алюминидных и боридных покрытий, направленные на создание высокоэффективных систем защиты для

условий нестационарного теплового и механического нагружения, легли в основу целой серии промышленных технологий поверхностного упрочнения ответственных деталей машин различного назначения. На стадии внедрения они прошли всестороннюю проверку на заводских стендах и в составе изделий при ресурсных эквивалентных испытаниях. Это позволило оценить работоспособность предлагаемых систем защиты в реальных условиях эксплуатации и внести определенные коррективы как в состав, так и технологию нанесения покрытий. Результатом испытаний явилось широкое внедрение предлагаемых разработок на различных предприятиях Минэнергогтямаш, Минавиапрома, Минсудпрома, а также ряда других отраслей. Работы проводятся в соответствии с утвержденными комплексными программами повышения качества и надежности выпускаемой машиностроительной продукции.

Все разработанные составы покрытий защищены 13 авторскими свидетельствами, а технология нанесения регламентирована в соответствующих отраслевых инструкциях, руководящих документах и ОСТах.

9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненное в работе комплексное исследование механизмов повреждения и разрушения покрытий, выбор критериев оценки их служебных свойств, а также разработка принципов легирования и модифицирования поверхностных слоев с целью повышения стойкости деталей машин и инструмента при нестационарном тепловом и механическом нагружении позволило сделать следующее заключение, характеризующее научную и практическую значимость диссертационной работы:

I. Введение кремния в алюминидное покрытие не является достаточным условием высокой долговечности и коррозионной

стойкости получаемого многокомпонентного покрытия. Главным здесь следует считать не присутствие, а концентрационное соотношение алюминия и кремния в защитном слое, которое должно определяться как условиями эксплуатации, так и химическим составом защищаемого сплава. При этом велика роль предельных концентраций диффузантов, выход за границы которых резко снижает защитные свойства покрытий. Необходимо также учитывать технологические особенности насыщения, и с этих позиций наиболее перспективна разработка составов порошковых смесей, позволяющих в широких пределах варьировать концентрацию алюминия и кремния в защитном слое.

На основе полученных представлений впервые предложено и экспериментально подтверждено новое направление в практике создания покрытий высокотемпературного назначения - разработка модифицированных алюминидных покрытий контролируемого состава, где требуемые служебные свойства определяются особым соотношением ряда реакционно-активных элементов в строго ограниченных количествах.

2. Изучены особенности и научно обоснован механизм положительного влияния кремния на защитные свойства алюминидных покрытий. Во-первых, при легировании кремнием самопроизвольно создается стабильный диффузионный барьер между покрытием и защищаемым сплавом, значительно увеличивающим долговечность покрытия.

Во-вторых, кремний, микролегируя основной защитный окисел $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, понижает концентрацию точечных дефектов в окисной пленке, что сопровождается понижением ее диффузионной проницаемости.

В-третьих, образуя силицидные фазы с оставшимися в покрытии тугоплавкими элементами сплава, кремний уменьшает вредное влияние последних на жаро- и, особенно, коррозионную стойкость покрытий.

В-четвертых, кремний способствует образованию дисперсной $\beta + \gamma'$ структуры алюминидного покрытия, что благоприятно с точки зрения жаростойкости.

3. Изучены основные закономерности влияния модифицирования на защитные свойства алюмосилицидных покрытий. Установлено, что, присутствуя в количестве до (1...2) масс.%, реакционно-активные элементы могут значительно повысить определенные служебные свойства покрытий, причем, в ряде случаев, компенсируя потери защитного слоя по основным диффузантам. Влияние лантана, главным образом, проявляется на свойства и состав окисных пленок, значительно повышая их адгезию, в то время как бор может изменить свойства всего покрытия в целом. Обладая высокой диффузионной подвижностью, он проникает на всю толщину покрытия и образует бориды хрома типа Me_2B во внешней и диффузионных зонах. Лантан не проникает глубже (5...10) мкм от поверхности и собственных соединений не образует. При сравнительном лабораторном анализе высокотемпературных свойств модифицированные алюмосилицидные покрытия близко соответствуют известным электронно-лучевым сплавам $Co_70Cr_{22}Al_{19}Y$.

4. Проведено научное обоснование выбора концентрационного соотношения диффузантов в алюмосилицидных покрытиях в зависимости от конкретных условий эксплуатации защищаемого сплава:

4.1. В стационарном газотурбостроении рекомендуются покрытия с содержанием кремния (4...6) масс.% и алюминия (26...28) масс.%, но не более 30 масс.%. Такое покрытие формируется в порошковой смеси ферросплавов алюминия и кремния при 900°С в течении (6...8) часов. Довольно высокая концентрация диффузантов в защитном слое постоянна для различных турболопаточных сплавов и контролируется технологией насыщения при многократном использовании.

4.2. Для сопловых аппаратов авиационных ГТД можно также допустить весьма высокие (в установленных для стационарных ГТУ пределах) значения по содержанию алюминия и кремния. Однако в этом случае необходимо резко повысить термостойкость покрытия, главным образом, за счет адгезии окисных пленок. Задача была решена разработкой модифицированного алюмосилицидного покрытия с концентрацией алюминия (26...28) масс.%, кремния (4...6) масс.%, легированного лантаном в количестве до 1 масс.%. Трехкомпонентное покрытие получено путем замены в разработанных алюмосилицирующих смесях простого ферросилиция (75% Si) на ферросилиций с лантаном (75% Si + 4,5% La).

4.3. Защитное покрытие для рабочих лопаток авиационных ГТД при заданных высокотемпературных свойствах должно обладать повышенной пластичностью. В этом случае концентрацию алюминия и кремния в защитном слое необходимо понизить, а за счет соответствующего дополнительного легирования компенсировать потери высокотемпературных свойств алюмосилицидного покрытия. С этой целью разработано трехкомпонентное покрытие с содержанием алюминия (24...26) масс.%, кремния (1,5...2) масс.%, модифицированное бором в количестве (1...2)

масс.%. Совместное трехкомпонентное насыщение организовано в составе, содержащем тройной сплав FeAlSi и карбид бора.

4.4. С учетом выполненных исследований для никелевых высокохромистых сплавов применительно к корабельным ГТД необходимо рассматривать комплексное диффузионное покрытие состава CrAlSiLa , в которое Al, Si и La должны поступать из насыщающей смеси, а Cr обеспечиваться технологией насыщения из сплава. Для этих целей разработан состав на основе тройного сплава FeAlSi , в котором часть железа замещена лантаном в количестве (4...5) масс.%. При насыщении в этой смеси при 950°C в течении 6 часов формируется многокомпонентное покрытие, содержащее (24...26) масс.% алюминия, (1,5...2) масс.% кремния, (4...6) масс.% хрома и I масс.% лантана.

5. Исследован механизм повреждаемости и разрушения электронно-лучевых покрытий состава CoCrAlY , и на основе этого сформулированы основные пути повышения служебных свойств таких покрытий. Показано, что резерв долговечности и в этом случае может быть реализован за счет рационального легирования формирующегося покрытия. В качестве коррозионно-стойкой рекомендована композиция NiCoCrAlY с соотношением $\text{Ni:Co} = 1:2$, дополнительно модифицированная кремнием, выплавленная с использованием гарнисажного перепада. Она имеет характерное квазиэвтектическое строение, которое обеспечивает термическую стабильность структуры, требуемые высокотемпературные свойства при удачном сочетании теплофизических и механических свойств.

Модифицирование кремнием в количестве (1...2) масс.% позволило компенсировать возможное снижение коррозионной стой-

кости кобальтовых электродных сплавов при введении в состав композиции никеля.

6. Предложен и реализован новый подход к созданию индивидуальной защиты отдельных быстроизнашивающихся участков ответственных деталей газотурбоостроения. Технология предполагает проведение ряда последовательных операций, включающих подготовку специальных порошковых смесей, плазменного напыления в динамическом вакууме и лазерного оплавления с целью формирования необходимой структуры поверхностного слоя. Для напыления разработаны и методом конгломерирования получены металлокерамические соединения на основе боридов хрома с использованием в качестве металлической связки хрома, никеля и их сплавов. При лазерной обработке изменяется не только структура напыленного покрытия, но и морфология упрочняющих фаз. В зоне переплава образуется структура квазиэвтектического типа, в которой высокопрочные боридные фазы игольчатой геометрии весьма равномерно распределяются в пластичной жаростойкой нихромовой матрице. За счет возникновения металлических связей покрытие резко повышает свою адгезию, что очень важно при нестационарном нагружении.

7. В работе впервые в масштабах Минтяжмаш с учетом геометрии и размеров штампового инструмента горячего деформирования разработаны экономичные составы борлирующих смесей и технология упрочняющей обработки.

а. Для крупногабаритных штампов предложены составы борлирующих паст с использованием в качестве диффузионного источника карбида бора, наполнителей и связующих в виде воды или водорастворимого пёка.

6. Для малогабаритных штампов и крупносерийного производства разработаны новые составы борлирующих смесей, получаемые с использованием метода металлотермии кислородсодержащих соединений бора. Показано, что принцип модифицирования и в случае износостойких покрытий играет определяющую роль. Микролегирование боридного покрытия в количестве (1...2) масс.% элементами-восстановителями позволяет получать многокомпонентные покрытия состава BAl и BMg с разными служебными свойствами. Помимо высокой износостойкости, боридный слой в присутствии алюминия приобрел пониженную смачиваемость в расплавах металлов, а в присутствии магния - коррозионную стойкость в растворах кислот. Это предопределило области использования таких покрытий.

8. Изучено влияние состава защищаемых сталей на морфологию и механические свойства боридных покрытий при насыщении в разработанных составах. Показано, что с увеличением степени легирования в слое возрастает объемная доля высокобористой фазы Fe_3B , и он приобретает характерное трехзонное строение. Распределение элементов в слое носит нерегулярный характер, причем углерод, кремний и никель полностью оттесняются в диффузионную зону. В ней сразу под слоем боридов Fe_2B формируется узкая прослойка кремнистого феррита с пониженной микротвердостью. Это оказывается весьма полезно при нестационарном механическом нагружении и способствует сохранению сплошности боридного слоя.

9. Народнохозяйственное значение результатов внедрения обусловлено повышением надежности и долговечности деталей газового тракта энергетических и транспортных газотурбинных установок, штамповой оснастки и других определяющих деталей

в таких отраслях техники, как тяжелое и энергетическое машиностроение, авиа- и судостроение. Практический выход нашли следующие основные разработки:

а. Разработанные составы порошковых смесей на основе ферросплавов и технология получения алюмосилицидных покрытий внедрены в энергомашиностроении для защиты лопаточного аппарата первых ступеней стационарной газотурбинной установки ГТН-16 с суммарным экономическим эффектом, полученным при изготовлении 65 турбин, 709 тыс.руб.

б. Разработанные модифицированные алюмосилицидные покрытия, в т.ч. покрытия при насыщении из порошков смесей на основе специально выплавляемых лигатур внедрены на предприятиях авиа- и судостроения с суммарным экономическим эффектом свыше 550 тыс.руб. Эти покрытия приняты к внедрению для защиты лопаточного аппарата стационарной газотурбинной установки ГТН-25.

в. На предприятиях Минэнерготяжмаша и ряда других отраслей осуществлено широкое внедрение процесса термодиффузионного борирования штамповой оснастки из разработанных порошковых смесей и паст с экономическим эффектом более 600 тыс.руб.

Общий экономический эффект от внедрения результатов настоящей работы, подтвержденный документами промышленных предприятий и отрасли тяжелого, энергетического и транспортного машиностроения составил 2,6 млн.руб.

Таким образом, выполненное в диссертационной работе исследование следует рассматривать как решение крупной научной проблемы, имеющей народнохозяйственное значение.

Основные результаты работы опубликованы в статьях:

1. Векслер Ю.Г., Сорокин В.Г., Гузанов Б.Н. Кратковременная ползучесть металлов в вакууме, на воздухе и в скоростном воздушном потоке // Физика и химия обработки материалов. - 1972.-№ 6.-С.133-135.

2. Влияние термообработки на структуру и механические свойства сплава ЖС6У / Векслер Ю.Г., Сорокин В.Г., Куприянов И.Л., Гузанов Б.Н. // Прогрессивные методы получения заготовок и материалов.- Пермь: изд.ППИ,1973.-В.131.-С.191-195.

3. Сорокин В.Г., Гузанов Б.Н. Методика определения механических свойств металлических материалов в условиях динамического контакта с потоком воздуха // Труды ВУЗов. Термическая обработка и физика металлов.- Свердловск: УПИ,1973. - В.1.-С.110-112.

4. Влияние защитных покрытий на свойства сплава ВН-3 при статическом и динамическом контакте с воздушной средой / Векслер Ю.Г., Сорокин В.Г., Гузанов Б.Н., Палеева С.Я. // Пути повышения качества высокопрочных сталей.- Свердловск,1973.-С.48-50.

5. Исследование прочности турболопаточных сплавов в сверхзвуковых газовых потоках / Богачев И.Н., Векслер Ю.Г., Сорокин В.Г., Гузанов Б.Н. // Проблемы прочности.-1974.-№ 2. - С.85-87.

6. Исследование механических свойств титана и его сплавов при статическом и динамическом контакте с потоком воздуха / Гузанов Б.Н., Богачев И.Н., Векслер Ю.Г., Сорокин В.Г. // Известия ВУЗов. Цветная металлургия.-1974.-№ 1.-С.142-146.

7. Влияние масштабного фактора на механические свойства металлов и сплавов при испытаниях в неподвижном воздухе и в скоростном потоке / Богачев И.Н., Векслер Ю.Г., Сорокин В.Г., Гузанов Б.Н. // Труды ВУЗов. Термическая обработка и физика металлов.-Свердловск:УПИ,1976.-В.2.-С.73-77.

8. Векслер Ю.Г., Гузанов Б.Н., Сорокин В.Г. / Зависимость механических свойств металлов, подвергаемых испытаниям растяжением в скоростных газовых потоках // Проблемы прочности.-1976.-№ 6.-С.83-85.

9. Газодинамический стенд для испытания жаропрочных материалов в продуктах сгорания жидкого топлива / Векслер Ю.Г., Сорокин В.Г., Лесников В.П., Гузанов Б.Н. и др. // Проблемы прочности.-1978.-№ 4.-С.118-123.

10. Сорокин В.Г., Гузанов Б.Н. Влияние технологических факторов на сопротивление разрушению жаропрочных материалов в СВП // Проблемы прочности.-1978.-№ 7.-С.76-79.

11. Векслер Ю.Г., Гузанов Б.Н., Сорокин В.Г. Влияние воздушного потока на состояние поверхности жаропрочных сплавов // Металловедение и термическая обработка металлов.-1979.- № 5.-С.43-45.

12. Повышение эксплуатационной надежности рабочих лопаток стационарных газовых турбин / Сорокин В.Г., Гузанов Б.Н., Косицын С.В. и др. // Труды ВУЗов. Термическая обработка и физика металлов.-Свердловск:УПИ,1979.-В.5.-С.96-100.

13. Исследование алумосилицидных покрытий для сплавов на никелевой основе / Сорокин В.Г., Гузанов Б.Н., Косицын С.В., Литвинов В.С. // Защитные покрытия на металле.-Киев: Наукова думка,1980.-В.14.-С.72-74.

14. Исследование рабочих лопаток из сплава ЭИ893 после длительной эксплуатации в газотурбинной установке / Сорокин В.Г., Гузанов Б.Н., Косицын С.В., Онохин В.Ф. // Энергомашиностроение.-1980.-№ 3.-С.26-27,29.

15. Особенности применения композиционных покрытий высокотемпературного назначения / Бекетов А.Р., Обабков Н.В., Гузанов Б.Н. и др. // Технология, организация и механизация процессов термической и ХТО и покрытия металлов.-М.:ЦНИИТЭИтяжмаш, 1980.-Сер.13.-В.16.-С.

16. Установка для плазменно-дугового напыления в разреженной газовой среде / Бекетов А.Р., Обабков Н.В., Гузанов Б.Н. и др. // Технология, организация и механизация процессов термической и ХТО и покрытия металлов.-М.:ЦНИИТЭИтяжмаш,1980.-Сер.13.-В.16.-С.10-12.

17. Температурустойчивые износостойкие покрытия, содержащие бориды хрома / Обабков Н.В., Гузанов Б.Н., Бекетов А.Р. и др. // Высокотемпературная защита материалов.-Д.:Наука, 1981.-С.159-163.

18. Термодиффузионные защитные покрытия / Сорокин В.Г., Гузанов Б.Н., Литвинов В.С. и др. // Защитные покрытия и методы борьбы с коррозией.-Л.:ЛДИП,1981.-С.44-47.

19. Свистунов В.В., Гузанов Б.Н., Обабков Н.В. Особенности применения композиционных покрытий высокотемпературного назначения // Применение композиционных материалов в машиностроении.-М.:ЦНИИТЭИтяжмаш,1980.-Сер.14.-В.14.-С.1-3.

20. Кузнецов В.П., Косицын С.В., Гузанов Б.Н. Применение метода термостимулированной экзоэлектронной эмиссии для исследования защитных свойств жаростойких покрытий // Эмиссионная электроника.-М.:Наука,1981.-С.384-386.

21. Гузанов Б.Н., Косицын С.В., Кузнецов В.П. Исследование структуры и свойств алюминидных покрытий, легированных кремнием // Химико-термическая обработка металлов и сплавов.-Минск,1981.-С.98-100.

22. О влиянии кремния на защитные свойства алюминидных покрытий / Гузанов Б.Н., Кузнецов В.П., Косицын С.В. и др. // Защита металлов.-1982.-Т.ХУШ.-№ 1.-С.157-159.

23. Гузанов Б.Н., Бекетов А.Р. Механические свойства никелевого сплава с плазменными защитными покрытиями // Теоретические исследования и практическое применение плазменных износостойких покрытий.-Свердловск:Наука,1983.-С.70-74.

24. Обабков Н.В., Гузанов Б.Н., Семериков В.Б. Влияние термообработки на состав и строение боридсодержащих плазменных покрытий для никелевых сплавов // Теоретические исследования и практическое применение плазменных износостойких покрытий.-Свердловск:Наука,1983.-С.50-55.

25. Исследование структурно-фазовых превращений при формировании и окислении диффузионных алюминидных покрытий / Бабьякин А.Н., Гузанов Б.Н., Гуц А.В. и др. // Вопросы судостроения.-1983.-В.38.-С.21-27.

26. Гузанов Б.Н., Кубасова Э.Н., Пуртова В.Н. Термодиффузионное бороалитирование стальных изделий // Прогрессивные методы поверхностного и объемного упрочнения ответственных деталей машин. - М.:ЦНИИТЭИтяжмаш,1983.-Сер.13.-В.10.С.1-7.

27. Гузанов Б.Н., Бекетов А.Р., Обабков Н.В. Разработка и исследование плазменных керметных покрытий // Опыт и перспективы применения газотермических способов нанесения покрытий для упрочнения и восстановления деталей.-М.:ЦНИИТЭИтяжмаш, 1983.-Сер.10.-В.7.-С.15-20.

28. Коррозионная стойкость легированных алюминидных покрытий / Гузанов Б.Н., Косицын С.В., Сорокин В.Г. и др. // Энергомашиностроение. -1984.-№ 1.-С.24-26.

29. Гузанов Б.Н., Сорокин В.Г., Косицын С.В. Влияние защитных покрытий на механические свойства жаропрочных сплавов // Проблемы прочности.-1984.-№ 1.-С.100-103.

30. Производство и применение изделий с газотермическими покрытиями в тяжелом машиностроении / Гузанов Б.Н., Обабков Н.В., Бякин П.И. и др.-М.:ЦНИИТЭИтяжмаш, 1984.-42 с., ил.

31. Модифицированное алюмосилицидное покрытие для жаропрочных никелевых сплавов / Гузанов Б.Н., Косицын С.В., Кузнецов В.П. и др. // Металловедение и термическая обработка металлов.-1985.-№ 1.-С.21-23.

32. Термодинамический анализ газовой фазы при термодиффузионном алюмосилицировании / Косицын С.В., Гузанов Б.Н., Вандышева Н.Б. и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы.-1985.-Т.21.-№ 9.-С.145-148.

33. Применение диффузионных покрытий для защиты высокохромистых никелевых сплавов от воздействия агрессивных газовых сред / Сорокин В.Г., Гузанов Б.Н., Косицын С.В. и др. // Температуроустойчивые покрытия.-Л.:Наука, 1985.-С.171-177.

34. Влияние термической обработки на формирование упрочняющей фазы и механические свойства высокохромистого никелевого сплава / Сорокин В.Г., Вандышева Н.Б., Гузанов Б.Н. и др. // Структура и прочность материалов в широком диапазоне температур.-М., 1986.-С.185-186.

35. Строение и свойства плазменных покрытий состава NiCrAl для жаропрочных никелевых сплавов / Гузанов Б.Н., Обабков Н.В., Белянкина Н.Г. и др. // Физика и химия обработки материалов.-1986.-№ 1.-С.69-73.

36. Структура и фазовые превращения в сплавах системы NiCoCrAlY / Гузанов Б.Н., Косицын С.В., Вандышева Н.Б. и др.

др. // Труды ВУЗов. Термическая обработка и физика металлов.-
-Свердловск: УПИ, 1986.-В. II.-С. 106-112.

37. Разработка и перспективы использования высокотемпературных термодиффузионных покрытий в тяжелом и транспортном машиностроении / Сорокин В.Г., Гузанов Б.Н., Косицын С.В. и др.-
-М.: ЦНИИТЭИтяжмаш, 1986.-32 с., ил.

38. Композиции NiCrAl для плазменного напыления / Гузанов Б.Н., Обабков Н.В., Белянкин Н.Г. и др. // Защитные покрытия на металлах.-Киев: Наукова думка, 1987.-В. 21.-С. 38-41.

39. Влияние состава и структуры жаропрочных никелевых сплавов на строение и свойства диффузионных аломосилицидных покрытий / Косицын С.В., Вандышева Н.Б., Гузанов Б.Н. и др. // Защитные покрытия на металлах.-Киев: Наукова Думка, 1987.-В. 21.-С. 20-24.

40. Оптимизация химического состава и структуры поверхности деталей машин высокотемпературного назначения / Сорокин В.Г., Гузанов Б.Н., Косицын С.В. и др. // Оптимизация структуры и свойств сталей и сплавов.-Л.: ЛДНП.-1987.-С. 59-62.

41. Перспективы применения термодиффузионного борирования в тяжелом машиностроении / Гузанов Б.Н., Дедюхин С.Ф., Косицын С.В. и др.-М.: ЦНИИТЭИтяжмаш, 1987.-36 с., ил.

42. Исследование повреждаемостишликерных аломосилицидных покрытий в процессе эксплуатации лопаток авиационных ГТД / Смирнов Ю.Г., Лебедева М.А., Гузанов Б.Н. и др. / Авиационная промышленность.-1988.-# 1.-С. 68-71.

43. Гузанов Б.Н., Саламатова Е.С., Косицын С.В. Упрочнение поверхности деталей при лазерном многокомпонентном легировании / Технология и оборудование для новых прогрессивных методов ХТД деталей тракторов и сельхозмашин.-Волгоград, 1988.-С. 136-139.

Материалы диссертации защищены авторскими свидетельствами: 839304, 1001698, 1059923, 207708, 1349323, 985140, 1316290, 1321110, 1088401, 1358200.