

Термодинамический анализ нанесения защитных диффузионных покрытий с гафниевым подслоем на лопатки ГТД из жаропрочных никелевых сплавов

06, июнь 2013

DOI: 10.7463/0613.0577291

Артеменко Н. И., Симонов В. Н., Мубояджян С. А.

УДК 544-971.63

Россия, МГТУ им. Н.Э. Баумана
ФГУП «ВИАМ»

nex7@yandex.ru
simonov_vh@mail.ru
mubo@mail.ru

Введение

Создание газотурбинных двигателей пятого и последующих поколений с более высокой температурой газов на входе в турбину потребовало разработки новых жаропрочных материалов как никелевой основе. Созданы новые никелевые сплавы типа ЖС, ВЖМ и ВКНА. Они превосходят известные сплавы ЖС6У, ЖС6Ф, ВЖЛ-12У, и др. по длительной прочности, пределу ползучести при температурах 1050-1150°C. Разработаны новые технологии литья монокристаллических лопаток, которые дополнительно повышают ресурс изделий.

Однако повышение температуры газов, содержащих кислород и другие окислители, вызывает усиление газовой коррозии материалов и требует нанесения защитных покрытий, как на внешние, так и внутренние поверхности охлаждаемых лопаток. Рост температуры ускоряет и скорость коррозии, и диффузионное рассасывание алюминия из покрытий в основу материалов, что снижает срок службы покрытия.

Для торможения процессов диффузии предложены различные варианты нанесения барьера, снижающего скорость диффузии алюминия в матрицу. В данной работе предлагается рассмотреть возможность нанесения барьерного диффузионного слоя на основе гафния, однако этот вопрос весьма слабо изучен и в отечественной литературе отсутствуют какие-либо статьи и публикации на эту тему.

Основной задачей данной работы является определение рационального химического активатора для осаждения гафния из газовой фазы на поверхности деталей ГТД из никелевых жаропрочных сплавов для повышения диффузионной стабильности жаростойких алюминидных

покрытий. В качестве активатора пробуются дихлорид никеля NiCl_2 , так как этот активатор превосходно себя показал в процессе хромоалитирования и танталохромирования. Для расчета термодинамики процесса использована программа «TERRA» [1].

1. Расчет равновесных концентраций компонентов в присутствии активатора NiCl_2

Исходными веществами в расчете являются 1 моль NiCl_2 (130г) и 1 моль Hf (178,5г). В качестве постоянного термодинамического параметра выбирается давление $P=0,1\text{МПа}$, а в качестве переменного – температура $T=1273...2073\text{К}$.

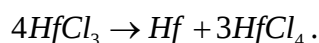
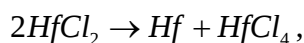
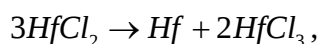
Равновесные концентрации компонентов (массовые доли) при $P=0,1\text{МПа}$ рассчитаны в программе «TERRA» и указаны в таблице 1:

Таблица 1. Равновесные концентрации компонентов

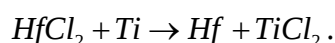
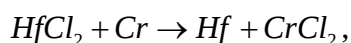
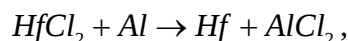
T, К	Равновесные концентрации компонентов, массовые доли					
	$\text{Ni}_{\text{конд}}$	$\text{Hf}_{\text{конд}}$	HfCl	HfCl_2	$\text{HfCl}_{3\text{конд}}$	HfCl_3
1273	0,226	0,041	0	0	0,733	0
1473	0,226	0,041	0	0	0,733	0
1673	0,226	0,041	0	0	0,733	0
1873	0,226	0,041	0	0	0,733	0
2073	0,226	0	0,007	0,156	0,467	0,144

Из расчета видно, какие вещества образуются в процессе химических реакций при данных условиях.

Перенос гафния возможен по реакциям диспропорционирования:



При насыщении никелевых сплавов, содержащих алюминий, титан, хром, вольфрам, молибден, кобальт, вероятными являются реакции обмена с алюминием, хромом и титаном. Другие элементы не восстанавливают гафний из хлоридов.



Также эти элементы восстанавливают гафний из соединений HfCl_3 , HfCl_4 , за счет большего, чем у гафния, химического сродства с хлором [2].

Необходимые газообразные хлориды гафния образуются при температурах порядка 1700-1800°C, а нагревательных устройств для таких температур не существует. Следовательно, необходимо подобрать другой активатор, в результате химической реакции с которым будут образовываться газообразные хлориды гафния в достаточном количестве (от 1% массовых долей) [2]. В качестве такого активатора предлагается хлорид аммония NH_4Cl , известный как нашатырь, который является доступным и дешевым веществом.

2. Расчет равновесных концентраций компонентов в присутствии активатора NH_4Cl

Исходными веществами в расчете являются 1 моль NH_4Cl (53,5 г) и 1 моль Hf (178,5 г). В качестве постоянного термодинамического параметра выбирается давление $P=0,1$ МПа, а в качестве переменного – температура $T=1273...1473\text{K}$.

Равновесные концентрации компонентов (массовые доли) при $P=0,1$ МПа рассчитаны в программе «TERRA» и указаны в таблице 2:

Таблица 2. Равновесные концентрации компонентов

T, K	Равновесные концентрации компонентов, массовые доли						
	H_2	HCl	N_2	$\text{HfCl}_{3\text{конд}}$	HfCl_3	HfCl_4	$\text{HfN}_{\text{конд}}$
1273	0,037	0,034	0,131	0,788	0,004	0,006	0
1323	0,037	0,034	0,131	0,783	0,008	0,007	0
1373	0,037	0,033	0,131	0,774	0,016	0,009	0
1423	0,037	0,034	0,131	0,756	0,029	0,011	0,002
1473	0,037	0,041	0,130	0,712	0,051	0,015	0,014

Из расчета видно, что оптимальной температурой для процесса гафнирования является 1150-1200°C, и этот температурный режим поддерживает современное термическое оборудование.

3. Расчет равновесных концентраций компонентов в зависимости от содержания гафния

На этом этапе работы исходные вещества будут представлены в виде 1 моль NH_4Cl и переменного количества Hf от 0,01 до 1 моль, для того, чтобы проследить тенденцию образования тех или иных веществ в зависимости от количества последнего.

Равновесные концентрации компонентов (массовые доли) при $P=0,1$ МПа, $T=1473$ К рассчитаны в программе «TERRA» и указаны в таблице 3:

Таблица 3. Равновесные концентрации компонентов при $T=1473$ К

Hf, моль	Равновесные концентрации компонентов, массовые доли					
	H_2	HCl	N_2	$HfCl_{3\text{конд}}$	$HfCl_3$	$HfCl_4$
0,01	0,056	0,680	0,262	0	0	0,001
0,1	0,053	0,550	0,238	0	0,048	0,110
0,2	0,051	0,443	0,218	0	0,097	0,191
0,3	0,048	0,365	0,201	0,144	0,088	0,154
0,4	0,046	0,297	0,187	0,267	0,080	0,123
0,5	0,044	0,239	0,174	0,372	0,074	0,097
0,6	0,041	0,188	0,164	0,464	0,068	0,075
0,7	0,040	0,142	0,154	0,545	0,063	0,055
0,8	0,039	0,102	0,145	0,616	0,058	0,039
0,9	0,038	0,066	0,138	0,680	0,054	0,025
1	0,037	0,041	0,130	0,712	0,051	0,015

Концентрации хлоридов гафния, находящихся в значительном количестве, в зависимости от содержания гафния представлено на рис. 1:

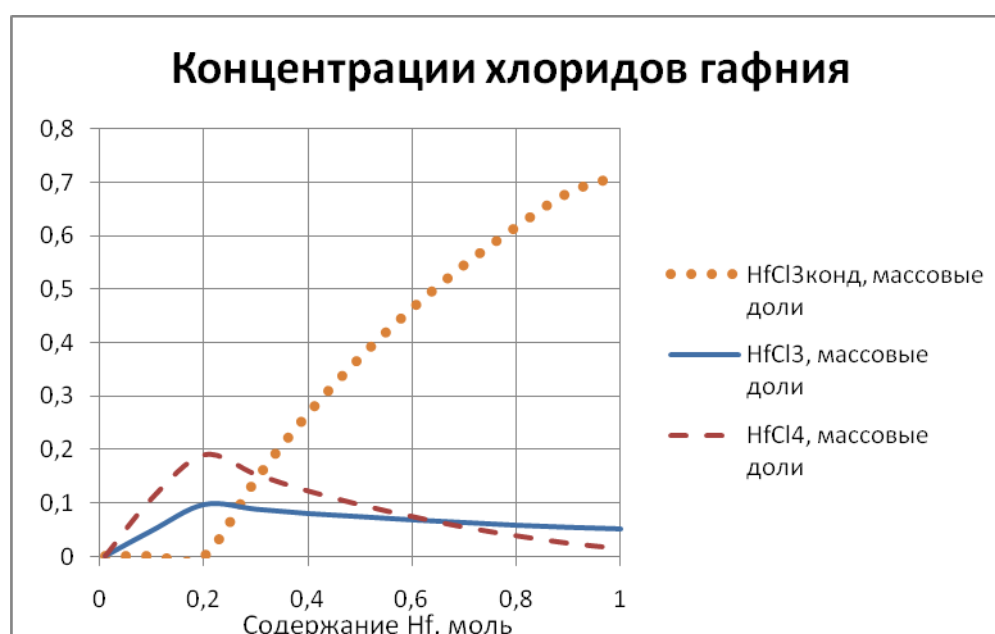


Рисунок 1. Концентрация хлоридов гафния в зависимости от содержания гафния при $T=1473$ К

Из расчета следует, что в газовой фазе при температуре 1200°C образуется достаточное количество газообразных хлоридов гафния $\text{HfCl}_3, \text{HfCl}_4$.

Конденсированные компоненты оседают на поверхность детали из никеля, тем самым блокируя доступ газообразных хлоридов гафния к поверхности, не давая насытить поверхность гафнием. Поэтому, необходимое количество гафния определяется не только из соображения максимального количества HfCl_3 и HfCl_4 , а также минимального количества конденсированных компонентов, что соответствует содержанию Hf 0,2 моль.

Заключение

В ходе работы было установлено, что использование стандартного активатора NiCl_2 для процесса гафнирования невозможно, следует использовать в качестве активатора хлорид аммония NH_4Cl . При выборе активатора ставились следующие задачи: перенос гафния и его осаждение должно проводиться из газовой фазы: активатор должен быть негигроскопичным, во избежание попадания влаги в реакционное пространство оборудования и окисления покрытия, температуры нанесения покрытия должны лежать в пределах возможностей оборудования, применяемого для ХТО.(900-1200°C).

Также термодинамическими расчетами было установлено, что при гафнировании количество гафния, вносимого в качестве исходного вещества, должно быть 0,2 от количества активатора.

Список литературы

1. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994. 352 с.
2. Борисенок Г.В., Васильев Л.А., Ворошнин Л.Г. и др. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. Справочник / Под ред. Л.С. Ляховича. М.: Металлургия, 1981. 424 с.

Thermodynamic analysis of covering blades of a gas-turbine engine made of heatproof nickel alloys with protection diffusion coatings with hafnium undercoat

06, June 2013

DOI: 10.7463/0613.0577291

Artemenko N.I., Simonov V.N., Muboyadjyan S.A.

Bauman Moscow State Technical University, 105005, Moscow, Russian Federation

Federal State Unitary Enterprise

«ALL-RUSSIAN SCIENTIFIC RESEARCH INSTITUTE OF AVIATION MATERIALS»

nex7@yandex.rusimonov_vh@mail.rumubo@mail.ru

This work presents results of thermodynamic studies and searching for a rational chemical activation dopant for deposition of hafnium from the gaseous phase onto the surface of gas-turbine engine's parts made of heatproof nickel alloys in order to increase diffusion stability of heatproof aluminide coatings. Calculations showed impossibility of using a traditional activation dopant, that is nickel dichloride, for hafnium coating because liberation of gaseous hafnium compounds occurs at temperatures which are beyond reach for modern equipment for thermochemical treatment. During this investigation it was established that ammonium chloride could be used as an activation dopant. If hafnium consists one fifth of ammonium chloride in the saturating mixture, amount of gaseous hafnium chloride reaches its maximum.

Publications with keywords: [hafnium coating](#), [activation dopant](#), [ammonium chloride](#)**Publications with words:** [hafnium coating](#), [activation dopant](#), [ammonium chloride](#)

References

1. Vatolin N.A., Moiseev G.K., Trusov B.G. *Termodinamicheskoe modelirovanie v vysokotemperaturnykh neorganicheskikh sistemakh* [Thermodynamic modeling in high-temperature inorganic systems]. Moscow, Metallurgiya, 1994. 352 p.
2. Borisenok G.V., Vasil'ev L.A., Voroshnin L.G., et al. *Khimiko-termicheskaya obrabotka metallov i splavov. Spravochnik* [Chemical heat treatment of metals and alloys. Handbook]. Moscow, Metallurgiya, 1981. 424 p.