

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

07, июль 2013

DOI: **10.7463/0713.0583284**

Артеменко Н. И., Симонов В. Н., Трусов Б. Г.

УДК 544-971.63

Россия, МГТУ им. Н.Э. Баумана

nex7@yandex.ru

simonov_vh@mail.ru

trusov@iu7-head.bmstu.ru

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ имени Н. Э. БАУМАНА» (МГТУ им. Н. Э. Баумана) при финансовой поддержке Государственного контракта № 16.523.11.3010.

Введение

Создание газотурбинных двигателей 5 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 ВЖМ, ЖС 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 качестве элемента, тормозящего диффузию алюминия из покрытия, часто используют хром. В этой связи разработаны промышленные технологии хромоалитирования порошковым способом.

Для более высоких температур целесообразно создавать диффузионный барьер на основе тантала. Положительное влияние тантала установлено в работах отечественных и зарубежных исследователей. Тантал можно наносить физическими и химическими методами. Содержание тантала в покрытии не должно превышать величину 3-10% [1].

Основной задачей данной работы является определение рационального химического активатора для осаждения тантала из газовой фазы на поверхности деталей ГТД из никелевых жаропрочных сплавов для повышения диффузионной стабильности жаростойких алюминидных покрытий. В качестве активатора выбирается дихлорид никеля $NiCl_2$, так как этот активатор превосходно себя показал в процессе хромоалитирования. Для расчета термодинамики процесса использована программа «TERRA» [2].

1. Расчет равновесных концентраций компонентов

Исходными веществами в расчете являются 1 моль $NiCl_2$ (130г) и 1 моль Ta (180г). В качестве постоянного термодинамического параметра выбирается давление $P=0,1MPa$, а в качестве переменного – температура $T=1273...1423K$.

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

Таблица 1. Равновесные концентрации компонентов

T, K	Равновесные концентрации компонентов, массовые доли											
	$Cl, 10^{-7}$	$Cl_2, 10^{-9}$	$Ni_{конд}$	$Ni, 10^{-10}$	$NiCl, 10^{-7}$	$NiCl_2, 10^{-4}$	$TaCl, 10^{-11}$	$TaCl_{2конд}$	$TaCl_2, 10^{-3}$	$TaCl_3, 10^{-3}$	$TaCl_4$	$TaCl_5$
1273	0,216	0,329	0,226	0,076	0,296	0,684	0,009	0,483	0,394	0,114	0,112	0,178
1323	0,547	0,844	0,226	0,348	0,888	1,326	0,056	0,478	0,867	0,194	0,129	0,165
1373	1,295	2,016	0,226	1,433	2,453	2,439	0,294	0,472	1,790	0,316	0,146	0,153
1423	2,893	4,515	0,226	5,359	6,308	4,283	1,369	0,467	3,510	0,495	0,162	0,140

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

2. Влияние количества тантала на состав продуктов реакции

На этом этапе работы исходные вещества будут представлены в виде 1 моль $NiCl_2$ и переменного количества Ta от 0,1 до 1 моль, для того, чтобы проследить тенденцию образования тех или иных веществ в зависимости от количества последнего.

Равновесные концентрации компонентов (массовые доли) при $P=0,1MPa$, $T=1273K$ рассчитаны в программе «TERRA» и указаны в таблице 2:

Таблица 2. Равновесные концентрации компонентов при T=1273K

Ta, МОЛЬ	Равновесные концентрации компонентов, массовые доли											
	Cl, 10 ⁻⁶	Cl ₂ , 10 ⁻⁶	Ni _{конд}	Ni, 10 ⁻¹⁰	NiCl, 10 ⁻⁶	NiCl ₂	TaCl, 10 ⁻¹²	TaCl _{2конд}	TaCl ₂ , 10 ⁻³	TaCl ₃ , 10 ⁻³	TaCl ₄	TaCl ₅
0,1	6,129	3,594	0,073	0,559	8,413	0,747	0	0	0	0	0,003	0,177
0,208	0,456	2,506	0,139	0,443	6,255	0,521	0	0	0	0	0,006	0,334
0,298	0,343	1,737	0,185	0,362	4,705	0,361	0	0	0	0	0,008	0,445
0,406	0,222	0,946	0,233	0,278	3,043	0,197	0	0	0	0	0,013	0,558
0,496	0,124	0,379	0,267	0,218	1,705	0,079	0	0	0	0,001	0,020	0,634
0,604	0,616	0,001	0,282	0,185	0,084	0	0,134	0	0,654	0,220	0,251	0,465
0,694	0,045	0	0,267	0,158	0,062	0	0,195	0,124	0,829	0,239	0,234	0,373
0,802	0,036	0	0,251	0,126	0,049	0	0,156	0,264	0,655	0,190	0,186	0,297
0,892	0,029	0	0,239	0,102	0,040	0	0,126	0,369	0,530	0,154	0,151	0,240
1	0,021	0	0,226	0,076	0,029	0	0,094	0,483	0,394	0,114	0,112	0,178

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

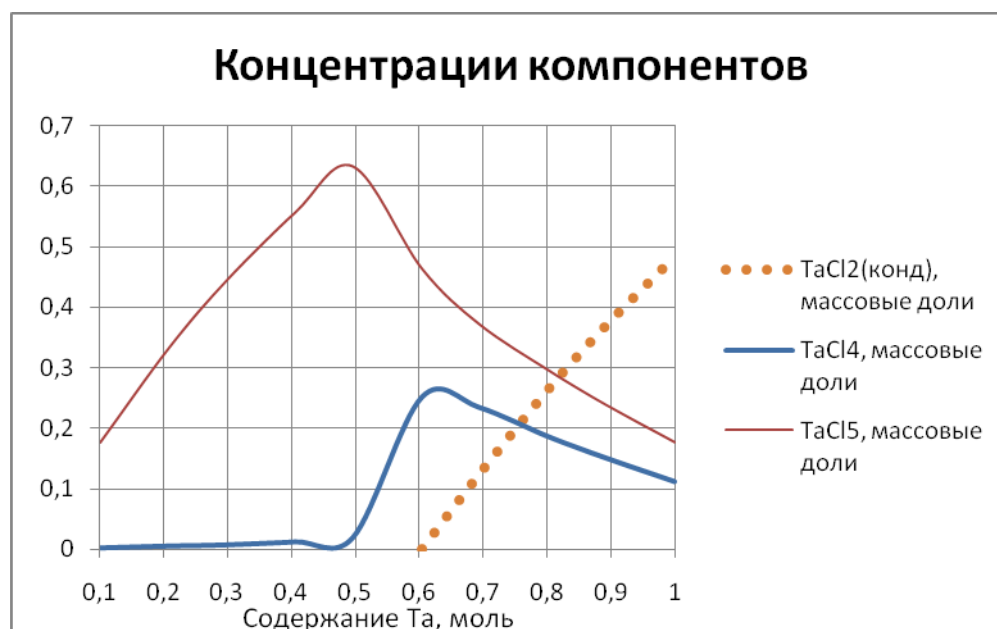


Рисунок 1. Концентрация хлоридов тантала в зависимости от содержания тантала при T=1273K

Равновесные концентрации компонентов (массовые доли) при P=0,1МПа, T=1323K рассчитаны в программе «TERRA» и указаны в таблице 3:

Таблица 3. Равновесные концентрации компонентов при T=1323K

Ta, МОЛЬ	Равновесные концентрации компонентов, массовые доли											
	Cl, 10 ⁻⁶	Cl ₂ , 10 ⁻⁶	Ni _{конд}	Ni, 10 ⁻¹⁰	NiCl, 10 ⁻⁶	NiCl ₂	TaCl, 10 ⁻¹²	TaCl _{2конд}	TaCl ₂ , 10 ⁻³	TaCl ₃ , 10 ⁻³	TaCl ₄	TaCl ₅
0,1	11,03	4,758	0,073	2,512	17,92	0,747	0	0	0	0	0,005	0,175
0,208	8,211	3,320	0,139	1,994	13,33	0,521	0	0	0	0	0,010	0,330
0,298	6,184	2,306	0,185	1,629	10,04	0,362	0	0	0	0	0,014	0,439
0,406	4,015	1,263	0,232	1,253	6,519	0,198	0	0	0	0,001	0,021	0,548
0,496	2,281	0,518	0,266	0,986	3,703	0,081	0	0	0,001	0,003	0,033	0,620
0,604	1,882	0,004	0,282	0,836	0,306	0	0,374	0	0,827	0,266	0,252	0,463
0,694	0,114	0,002	0,267	0,727	0,186	0	1,174	0,113	1,810	0,407	0,270	0,346
0,802	0,091	0,001	0,251	0,579	0,149	0	0,934	0,256	1,440	0,324	0,215	0,275
0,892	0,074	0,001	0,239	0,468	0,119	0	0,755	0,363	1,170	0,262	0,173	0,223
1	0,055	0	0,226	0,348	0,089	0	0,561	0,478	0,867	0,195	0,129	0,165

Концентрации хлоридов тантала, находящихся в значительном количестве, в зависимости от содержания тантала представлено на рис. 2:

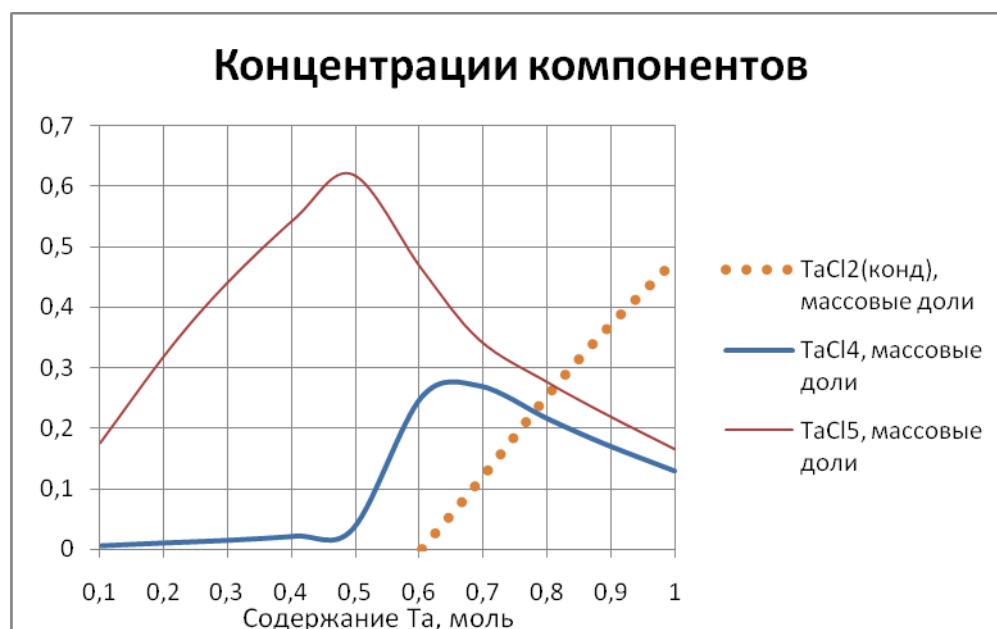
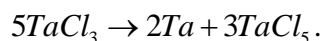
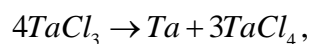
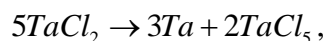
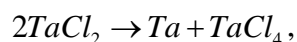
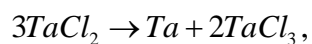
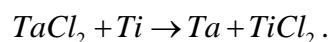
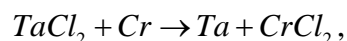
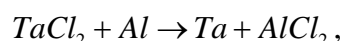


Рисунок 2. Концентрация хлоридов тантала в зависимости от содержания тантала при T=1323K

Из расчета следует, что в газовой фазе при температурах 1000-1050°C образуется достаточное количество газообразных хлоридов тантала TaCl₂, TaCl₃, TaCl₄, TaCl₅. Перенос тантала 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 тантал из хлоридов.



Также эти элементы восстанавливают тантал из соединений $TaCl_3, TaCl_4$, за счет большего, чем у тантала, химического сродства с хлором [1]. Хлорид тантала $TaCl_5$ можно восстановить только водородом, поэтому, как источник тантала, он не интересен.

3. Расчет процесса хромотанталирования

Из расчета видно, что максимальное количество основного носителя тантала $TaCl_4$ образуется при содержании тантала 0,65 моль. Конденсированные фазы типа $TaCl_{2\text{конд}}$ нас не интересуют, хотя тантал из них может быть получен реакциями диспропорционирования, но сами по себе конденсированные фазы более термодинамически устойчивы, чем газовые, поэтому процесс восстановления тантала из них затруднен.

Выполнен расчет состава соединений хрома и тантала при температуре 1050°C , образующихся в среде активатора $NiCl_2$.

Исходный состав системы: $Ta - 0,65$ моль, $NiCl_2 - 1$ моль, $Cr -$ переменная величина, варьирующаяся от 0,001 до 0,4 моль.

Равновесные концентрации компонентов (массовые доли), которые находятся в достаточном количестве, при $P=0,1$ МПа, $T=1323$ К рассчитаны в программе «TERRA» и указаны в таблице 4:

Таблица 4. Равновесные концентрации компонентов при T=1323K

Cr, моль	Равновесные концентрации компонентов, массовые доли					
	$N_{\text{конд}}$	$Ta_{\text{конд}}$	$TaCl_{2\text{конд}}$	$CrCl_{2\text{конд}}$	$TaCl_4$	$TaCl_5$
0,001	0,274	0	0,053	0	0,293	0,375
0,04	0,267	0	0,152	0,042	0,231	0,287
0,08	0,262	0	0,234	0,099	0,173	0,216
0,12	0,255	0	0,313	0,153	0,119	0,148
0,16	0,250	0	0,389	0,205	0,067	0,083
0,2	0,244	0	0,461	0,255	0,017	0,021
0,24	0,240	0,047	0,412	0,301	0	0
0,28	0,235	0,119	0,303	0,343	0	0
0,32	0,230	0,187	0,199	0,384	0	0
0,36	0,225	0,252	0,099	0,423	0	0
0,40	0,221	0,315	0,003	0,461	0	0

Конденсированные компоненты оседают на поверхность детали из никеля, тем самым блокируя доступ газообразных хлоридов тантала к поверхности, не давая насытить поверхность танталом. Поэтому, необходимое количество хрома определяется не только из соображения максимального количества $TaCl_4$, а также минимального количества конденсированных компонентов.

На рис. 3 изображены зависимости суммарного количества конденсированных фаз и $TaCl_4$ от количества хрома:

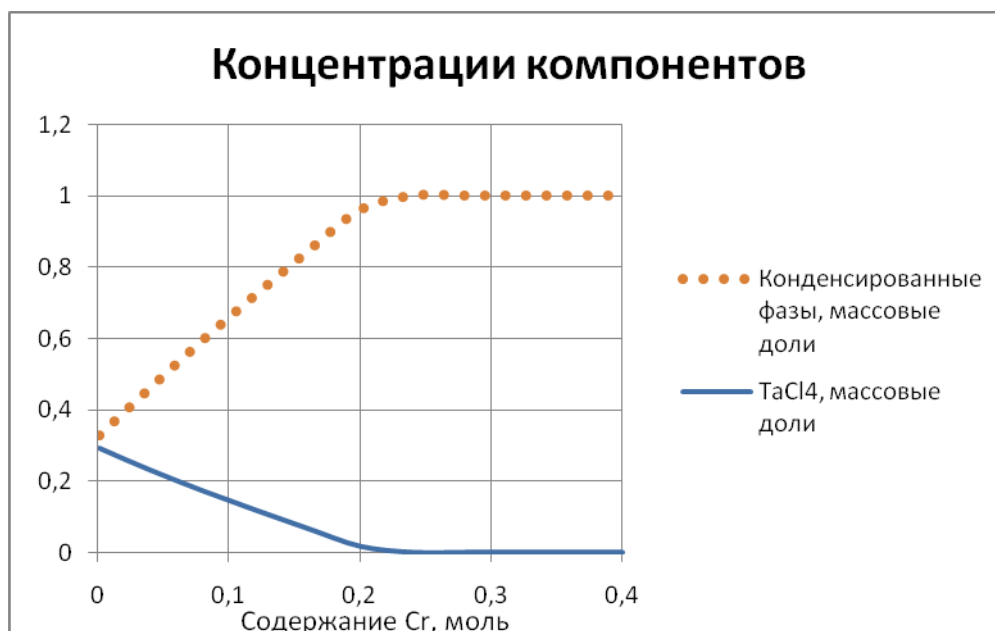


Рисунок 3. Концентрации компонентов в зависимости от содержания хрома при $T=1323\text{K}$

Расчет показал, что преимущественный перенос тантала при одновременном танталохромировании возможен при содержании хрома не более 10% от массы тантала.

Заключение

В ходе работы было установлено, что использование активатора NiCl_2 для процесса танталохромирования возможно. При выборе активатора ставились следующие задачи: перенос тантала 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 ($900\text{-}1200^\circ\text{C}$); атмосфера должна взрывобезопасной и не содержать водород и водородосодержащие соединения. Активатор не должен содержать побочные элементы, например, азот, охрупчивающий покрытие.

Также термодинамическими расчетами было установлено, что при совместном танталохромировании количество хрома, вносимого в качестве исходного вещества, должно лежать в строго определенных пределах – не более 10% от массы тантала.

Список литературы

1. Борисенок Г.В., Васильев Л.А., Ворошнин Л.Г., Горбунов Н.С., Дубинин Г.Н., Жунковский Г.Л., Крукович М.Г., Кухарев Б.С., Лахтин Ю.М., Левченко Г.М., Минкевич А.Н., Панич Г.Г., Проскуркин Е.В., Пучков Э.П., Самсонов Г.В., Туров Ю.В., Щербаков Э.Д. Химико-термическая обработка металлов и сплавов : Справочник / Под редакцией Л.С. Ляховича. М.: Металлургия, 1981. 424 с.
2. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994. 352 с.

Thermodynamic analysis of covering blades of gas-turbine engines made of heatproof nickel alloys with protection diffusion coatings with tantalum undercoat

07, July 2013

DOI: 10.7463/0713.0583284

Artemenko N.I., Simonov V.N., Trusov B.G.

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

nex7@yandex.rusimonov_vh@mail.rutrusov@iu7-head.bmstu.ru

This work presents results of thermodynamic studies and searching for a rational chemical activation dopant for deposition of tantalum from the gaseous phase onto surfaces of parts of gas-turbine engines made of heatproof nickel alloys in order to increase the diffusion stability of heatproof aluminide coatings. Calculations showed a possibility of using nickel dichloride for tantalum and tantalum-chromium coating of nickel alloys. During this investigation several restrictions on the number of additional alloying elements in the saturating mixture were discovered. An effective amount of chromium for the combined process of tantalum-chromium coating was also determined.

Publications with keywords: [tantalum coating](#), [chromium coating](#), [tantalum-chromium coating](#), [thermodynamics](#)

Publications with words: [tantalum coating](#), [chromium coating](#), [tantalum-chromium coating](#), [thermodynamics](#)

References

1. Borisenok G.V., Vasil'ev L.A., Voroshnin L.G., Gorbunov N.S., Dubinin G.N., Zhunkovskiy G.L., Krukovich M.G., Kukharev B.S., Lakhtin Yu.M., Levchenko G.M., Minkevich A.N., Panich G.G., Proskurkin E.V., Puchkov E.P., Samsonov G.V., Turov Yu.V., Shcherbakov E.D. *Khimiko-termicheskaya obrabotka metallov i splavov. Spravochnik* [Chemical and thermal treatment of metals and alloys : Handbook]. Moscow, Metallurgiya, 1981. 424 p.
2. 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.