

С.А. Мубояджян¹, С.А. Будиновский¹, А.М. Гаямов¹, А.А. Смирнов¹

ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ РАБОЧИХ ЛОПАТОК ТУРБИН АВИАЦИОННЫХ ГТД МАГНЕТРОННЫМ МЕТОДОМ

Разработаны и исследованы теплозащитные покрытия с керамическим слоем на основе $ZrO_2-Y_2O_3$, формируемые магнетронным плазмохимическим методом. Керамический слой покрытий имеет столбчатую структуру и низкую теплопроводность, что делает их конкурентоспособными с зарубежными аналогами, получаемыми более дорогостоящим электронно-лучевым (EB-PVD) методом.

Ключевые слова: теплозащитные покрытия, рабочие лопатки, ренийсодержащие жаропрочные сплавы, магнетронное среднечастотное распыление, теплопроводность.

S.A. Muboyadjan¹, S.A. Budinovskiy¹, A.M. Gayamov¹, A.A. Smirnov¹

PRODUCTION OF CERAMIC THERMOPROTECTIVE COATINGS FOR AIRCRAFT GTE TURBINE BLADES BY THE MAGNETRONIC METHOD

Thermoprotective coatings with the ceramic layer on the base of $ZrO_2-Y_2O_3$, produced by the magnetron plasmochemical method were developed and studied. The coating ceramic layer has the columnar structure and low heat conductivity which makes them competitive with the foreign analogues produced by the more expensive electron-beam (EB-PVD) method.

Keywords: thermoprotective coatings, turbine blades, rhenium-containing superalloys, magnetron medium-frequency diffusion, heat conductivity.

¹ Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Наиболее эффективным средством защиты рабочих лопаток ГТД являются теплозащитные покрытия (ТЗП), поскольку их применение позволяет значительно (на 100°C и более) снизить рабочую температуру пера лопатки и, следовательно, повысить ее ресурс. ТЗП представляют собой комбинацию из внешнего керамического (собственно теплозащитного) слоя и внутреннего жаростойкого металлического слоя. В качестве материала керамического слоя применяют диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия (yttria stabilized zirconia – YSZ). Диоксид циркония по сравнению с другими оксидами имеет более низкую теплопроводность (<3 Вт/(м·К)), что обеспечивает высокий теплозащитный эффект изделия, а наличие Y_2O_3 необходимо для стабилизации наиболее устойчивой модификации диоксида циркония – кубической [1–3].

Первоначально такие покрытия и технологии их нанесения на основе атмосферного плазменного напыления (APS) были разработаны для деталей камер сгорания, сопловых лопаток турбин, но использование таких ТЗП на рабочих лопатках турбин неэффективно вследствие низкой термостойкости и скалывания керамического слоя в условиях интенсивных теплосмен. Только после разработки электронно-лучевой технологии нанесения покрытий (EB-PVD) со столбчатой структурой из керамических материалов [4] стало возможным эффективное применение ТЗП на рабочих лопатках турбин высокого давления авиационных ГТД и для промышленных турбин.

Применение ТЗП на ГТД гражданских самолетов ведущих зарубежных производителей, несмотря на его высокую стоимость и удорожание производства лопатки турбины на 10–12% [5], обеспечивает ресурс работы двигателей в течение 14000 ч и более без замены лопаток ТВД из жаропрочных никелевых сплавов. Например, фирма «Pratt and

Whitney» применяет на двигателях серии PW 2000 электронно-лучевое ТЗП (PWA 264) с жаростойким слоем системы Me–Cr–Al–Y (PWA286), который наносится либо также электронно-лучевым методом, либо плазменным порошковым напылением при пониженном давлении (LPPS). Фирма «General Electric» на двигателях серии CF6-80 применяет на рабочих лопатках турбины аналогичное покрытие с жаростойким платино-алюминидным (Pt–Al) металлическим слоем, который получают с использованием современных методов химического вакуумного осаждения. Для перспективных двигателей военной авиации типа F-119 или F-135 из-за экстремально высокого уровня рабочих температур применение ТЗП, по-видимому, является средством обеспечения их работоспособности. Указанные системы ТЗП: Me–Cr–Al–Y+YSZ и Pt–Al+YSZ – являются на сегодня основными для всех производителей ГТД и ГТУ за рубежом.

Однако тридцатилетний опыт эксплуатации электронно-лучевых ТЗП с использованием для керамического слоя оксидов YSZ обозначил ряд проблем, без решения которых дальнейшее развитие газотурбинной техники не представляется возможным. На границе керамического и металлического слоев при высоких температурах развиваются два конкурирующих процесса. Происходит окисление поверхности металлического слоя с образованием оксидов металлов, в основном алюминия, что ведет к росту отрывающих керамический слой напряжений, направленных по нормали к поверхности [6–9]. Одновременно происходит снижение прочности сцепления керамики с металлом как следствие изменения при высоких температурах ее химического состава и эрозийного повреждения набегающим газовым потоком [10]. При достижении некоторого критического значения толщины растущей оксидной пленки (обычно 8–10 мкм) на границе «керамика–металл» происходит скол керамического слоя. В работе [11] по результатам анализа значительного количества опубликованных экспериментальных данных по исследованию ТЗП типа Me–Cr–Al–Y+YSZ и Pt–Al+YSZ показано, что определяющим фактором для работоспособности ТЗП является максимальная температура испытаний. Для известных видов ТЗП скол керамического слоя и при циклическом, и при изотермическом нагреве при температуре 1200°C происходит за 100–150 ч испытаний, при 1050°C – через 400–500 ч и только при температурах <1000°C – за 1000 ч и более. Поэтому в последнее десятилетие значительные усилия специалистов были направлены на создание новых более высокотемпературных керамических материалов и металлических покрытий для ТЗП.

В качестве перспективных материалов для ТЗП рассматриваются керамики на основе цирконатов редкоземельных металлов типа Me₂Zr₂O₇ (где Me: Gd, Nd, Sm, La, Ce), имеющие теплопроводность <1,6 Вт/(м·К), рабочую температуру – до 2300°C и не склонные к спеканию [12–15]. Фундаментальные исследования в области новых материалов для ТЗП выполнены в течение последних лет агентством NASA (США), в результате предложено использовать для ТЗП материал системы (ZrO₂–Y₂O₃)–Nd₂O₃(Gd₂O₃, Sm₂O₃)–Yb₂O₃(Sc₂O₃) [16]. Теплозащитные материалы при температурах до 1300°C имеют уникально низкую теплопроводность: 0,6 Вт/(м·К) – для покрытия APS; ~1 Вт/(м·К) – для покрытия EB-PVD, которая слабо зависит от продолжительности высокотемпературной выдержки. Высокие свойства такой керамики авторы связывают с образованием в структуре керамического слоя наноразмерных кластеров оксидов Nd₂O₃–Yb₂O₃ или Gd₂O₃–Yb₂O₃.

Таким образом, в течение нескольких последних десятилетий в США и Западной Европе значительное внимание уделялось дальнейшему развитию систем ТЗП – как одному из основных путей повышения эффективности, экономичности и продления ресурса ГТД. В России исследования в области развития ТЗП имели крайне ограниченный характер, центром создания этих покрытий в предыдущие годы был Институт электросварки им. Е.О. Патона (Украина).

В настоящее время в ВИАМ разработана технология получения керамического слоя ТЗП на основе процессов магнетронного распыления, ранее используемого исключительно для формирования тонких (2–3 мкм) оксидных пленок [17, 18]. Данный метод основан на плазмохимическом синтезе оксидов в процессе напыления и обеспечивает ряд преимуществ (в сравнении с EB-PVD-методом): снижение энергопотребле-

ния в 15–20 раз, уменьшение массы и габаритов установки более чем в 20 раз (в сравнении с немецкой установкой фирмы ALD).

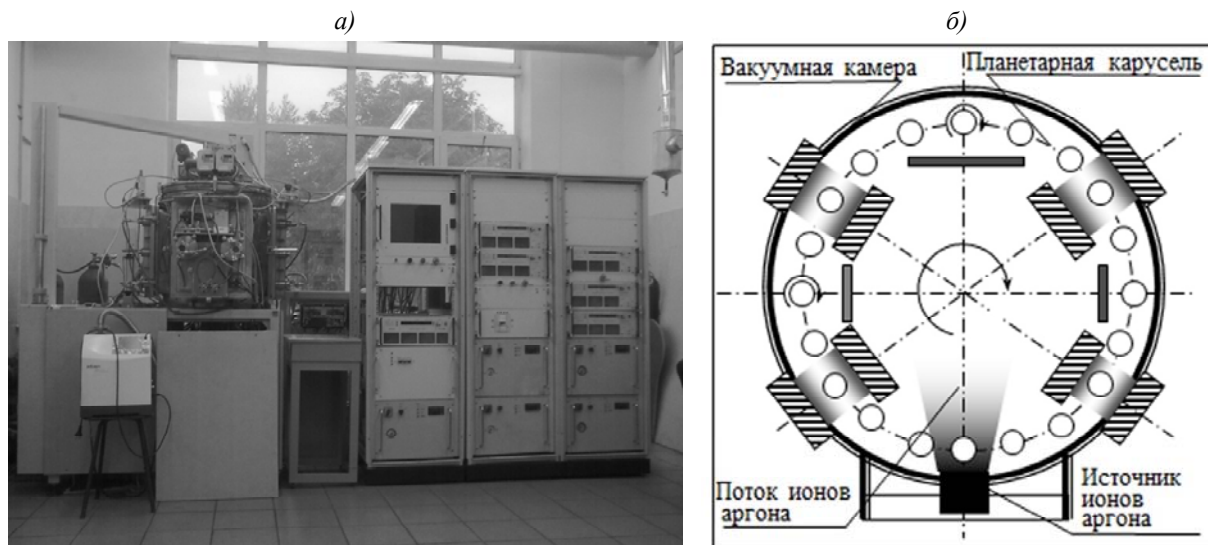


Рис. 1. Внешний вид (а) и схема рабочей камеры (б) установки УОКС-2:

○ – обрабатываемые изделия; ■ – нагреватель; ▨ – магнетронный распылитель

Внешний вид и принципиальная схема установки магнетронного распыления УОКС-2 для получения керамических слоев ТЗП показаны на рис. 1. Установка содержит 4 пары планарных магнетронов с размерами мишени 100×440 мм. Для окончательной очистки поверхности обрабатываемых изделий в установке УОКС-2 предусмотрен газоразрядный источник ионов холловского типа. Для термоактивации поверхности изделий в камере установки предусмотрены нагреватели, обеспечивающие радиационный нагрев изделий перед началом процесса осаждения керамического слоя. Для подачи технологических газов (аргона и кислорода) в рабочий объем установки предусмотрен газовый блок, обеспечивающий регулируемую подачу газов в газоразрядный источник ионов и в область расположения каждой пары магнетронных испарителей. Планетарный привод перемещения изделий с двумя степенями свободы обеспечивает вращение изделий на осях их размещения и вокруг оси вакуумной камеры установки. Электрическое питание каждой пары магнетронных испарителей осуществляется от инверторного источника питания (напряжение 600 В, ток 30 А) и дуального электрического ключа, переключающего полярность питающего напряжения от одного магнетрона к противоположному с частотой до 40 кГц. Такое переключение обеспечивает стабильную работу магнетронов, поверхность которых в процессе распыления в смеси кислород–аргон подвержена окислению.

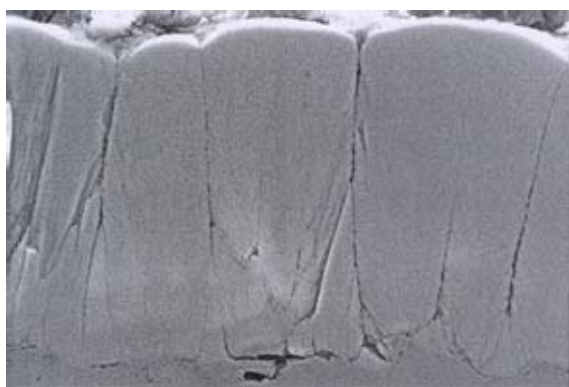


Рис. 2. Микроструктура (×1500) магнетронного керамического покрытия Zr–Y–Gd–O в исходном состоянии

рагональную модификации оксида циркония ZrO_2 , а также кубическую модификацию оксида иттрия Y_2O_3 . Металлографические исследования методом растровой электронной микроскопии показали, что полученные покрытия имеют столбчатую структуру (рис. 2), наименее подверженную спеканию и скалыванию в условиях частых тепло-

Формируемые магнетронным методом керамические покрытия Zr–Y–Gd–O в соответствии с результатами рентгеноструктурного фазового анализа имеют в своем составе кубическую и тетрагональную модификации оксида циркония ZrO_2 , а также кубическую модификацию оксида иттрия Y_2O_3 . Металлографические исследования методом растровой электронной микроскопии показали, что полученные покрытия имеют столбчатую структуру (рис. 2), наименее подверженную спеканию и скалыванию в условиях частых тепло-

смен. При этом толщина покрытия практически одинакова по всему профилю пера рабочей лопатки турбины (рис. 3), в том числе на входной и выходной кромках (точки 1 и 3). Незначительное снижение толщины наблюдается лишь в теневой зоне «корыта» лопатки (точка 2).

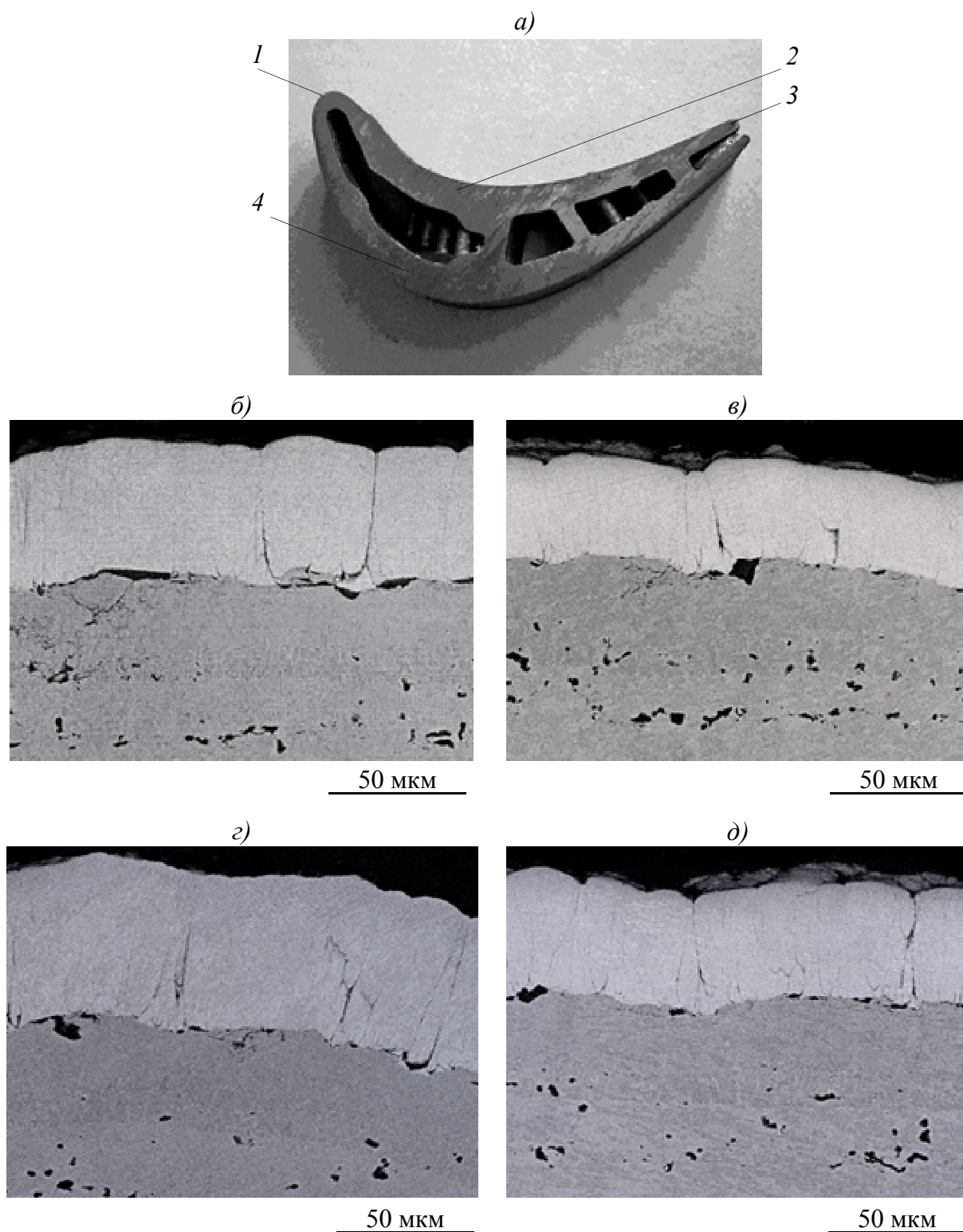


Рис. 3. Внешний вид пера рабочей лопатки в разрезе (а) и микроструктуры ($\times 500$) покрытия Zr-Y-Gd-O в точках 1 (б), 2 (в), 3 (з), 4 (д)

На рис. 4 представлены результаты определения величины коэффициента теплопроводности магнетронного керамического покрытия $Zr-Y-Gd-O$ при различных температурах. При этом коэффициент теплопроводности рассчитывался по формуле:

$$H = \chi \cdot c_p \cdot \rho,$$

где H , χ , c_p – коэффициенты теплопроводности, температуропроводности и удельной теплоемкости соответственно; ρ – плотность.

Коэффициенты температуропроводности и удельной теплоемкости определялись экспериментально, максимальные относительные погрешности измерений составили 4 и 7% соответственно.

Значение коэффициента теплопроводности магнетронного покрытия $Zr-Y-Gd-O$ незначительно изменяется с ростом температуры и при 1000–1150°C составляет всего ~1 Вт/(м·К), что соответствует перспективным теплозащитным покрытиям, получаемым EB-PVD-методом.

Разработанные керамические теплозащитные покрытия $Zr-Y-Gd-O$ являются конкурентоспособными по сравнению с зарубежными аналогами, при этом магнетронный метод формирования таких покрытий обеспечивает высокое энергосбережение и экономическую эффективность в отличие от нашего широкого применения за рубежом EB-PVD-метода.

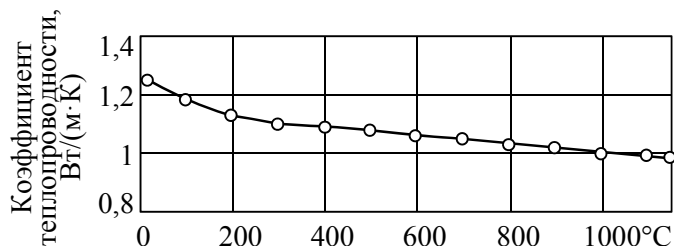


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности магнетронного керамического покрытия $Zr-Y-Gd-O$

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Жаростойкие и теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 60–70.
2. Мубояджян С.А., Галоян А.Г. Комплексные термодиффузионные жаростойкие покрытия для безуглеродистых жаропрочных сплавов на никелевой основе //Авиационные материалы и технологии. 2012. №3. С. 25–30.
3. Goward G.W. Progress in coatings for gas turbine airfoils //Surface and Coatings Technology. 1998. №108–109. P. 73–79.
4. Shafrik R., Sprague R. Superalloy technology – a perspective on critical innovations for turbine engines //Key Engineering Materials. 2008. V. 380. P. 113–134.
5. Terry S.G., Litty J.R., Levi C.G. Evolution of porosity and texture in thermal barrier coatings grown by EB-PVD /Elevated Temperature Coatings: Science and Technology III edited by J.M. Hampikian and N.B. Dahotre //The Minerals, Metals and Materials Society. 1999. P. 13–26.
6. Arnault V., Mevrel R., Alperine S., Jasler Y. TBC for aircraft turbine airfoils: thermal challenge and materials //Le Revue de Metallurgie – CIT /Science et Genie des Materiaux. 1999. P. 585–597.
7. Schlichting K.W., Padture N.P., Jordan E.H., Gell M. Failure modes in plasma-sprayed thermal barrier coatings //Materials Science and Engineering. 2003. V. A342. P. 120–130.
8. Hsueh C.H., Fuller E.R. Analytical modeling of oxide thickness effects on residual stresses in thermal barrier coatings //Scripta materials. 2000. V. 42. P. 781–787.
9. Gell M., Vaidyanathan K., Barber B. Mechanism of spallation in platinum aluminide/electron beam physical vapor-deposited thermal barrier coatings //Metallurgical and materials transactions A. 1999. V. 30A. P. 427.

10. Evans A.G. Failure mechanisms associated with the thermally grown oxide in plasma-sprayed thermal barrier coatings // *Acta materials*. 2000. V. 48. P. 3963–3976.
11. Будиновский С.А., Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Применение аналитической модели определения упругих напряжений в многослойной системе при решении задач по созданию высокотемпературных жаростойких покрытий для рабочих лопаток авиационных турбин // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана*. 2011. №SP2. С. 26–27.
12. Wellman R.G., Deakin M.J., Nicholls J.R. The effect of TBC morphology on the erosion rate of EB PVD TBCs // *Wear*. 2005. №258. P. 349–356.
13. Evans H.E., Taylor M.P. Delamination Processes in Thermal Barrier Coating Systems // *Journal of corrosion science and engineering*. 2003. P. 1–28.
14. Nicholls J.R., Lawson K.J., Johnstone A., Rickerby D.S. Methods to reduce the thermal conductivity of EB-PVD TBCs // *Surface and Coatings Technology*. 2002. №151–152. P. 383–391.
15. Wu J., Wei X., Padture N.P. Low-thermal-conductivity rare-earth zirconates for potential thermal-barrier-coating applications // *J. Am. Ceram. Soc.* 2002. V. 85. №12. P. 3031–3035.
16. Rebollo N.R., Gandhi A.S., Levi C.G. Phase stability issues in emerging TBC systems // *Electrochemical Society Proceedings*. 2003. V. 16. P. 431–442.
17. Viatsumoto V. Development of plasma-sprayed thermal barrier coatings with low thermal conductivity and high oxidation resistance // *Journal of Ceramic Society of Japan*. 2007. V. 115 (2). P. 118–123.
18. Zhu D., Miller R.A. Thermal conductivity and sintering behavior of advanced thermal barrier coatings // *NASA/TM 2002-211481*. 2002. 15 p.

REFERENCES LIST

1. Kablov E.N., Mubojadzhan S.A. Zharostojkie i teplozashhitnye pokrytija dlja lopatok turbiny vysokogo davlenija perspektivnyh GTD [Heat-resistant and heat-protective coatings for high-pressure turbine blades looking GTE] // *Aviacionnye materialy i tehnologi*. 2012. №S. S. 60–70.
2. Mubojadzhan S.A., Galojan A.G. Kompleksnye termodiffuzionnye zharostojkie pokrytija dlja bezuglerodistyh zharoprochnyh splavov na nikeljevoj osnove [Integrated heat-resistant coatings for thermal diffusion of carbon-free heat-resistant nickel-based alloys] // *Aviacionnye materialy i tehnologii*. 2012. №3. S. 25–30.
3. Goward G.W. Progress in coatings for gas turbine airfoils // *Surface and Coatings Technology*. 1998. №108–109. P. 73–79.
4. Shafrik R., Sprague R. Superalloy technology – a perspective on critical innovations for turbine engines // *Key Engineering Materials*. 2008. V. 380. P. 113–134.
5. Terry S.G., Litty J.R., Levi C.G. Evolution of porosity and texture in thermal barrier coatings grown by EB-PVD // *Elevated Temperature Coatings: Science and Technology III* edited by J.M. Hampikian and N.B. Dahotre // *The Minerals, Metals and Materials Society*. 1999. P. 13–26.
6. Arnault V., Mevrel R., Alperine S., Jasler Y. TBC for aircraft turbine airfoils: thermal challenge and materials // *Le Revue de Metallurgie – CIT / Science et Genie des Materiaux*. 1999. P. 585–597.
7. Schlichting K.W., Padture N.P., Jordan E.H., Gell M. Failure modes in plasma-sprayed thermal barrier coatings // *Materials Science and Engineering*. 2003. V. A342. P. 120–130.
8. Hsueh C.H., Fuller E.R. Analytical modeling of oxide thickness effects on residual stresses in thermal barrier coatings // *Scripta materials*. 2000. V. 42. P. 781–787.
9. Gell M., Vaidyanathan K., Barber B. Mechanism of spallation in platinum aluminide/electron beam physical vapor-deposited thermal barrier coatings // *Metallurgical and materials transactions A*. 1999. V. 30A. P. 427.
10. Evans A.G. Failure mechanisms associated with the thermally grown oxide in plasma-sprayed thermal barrier coatings // *Acta materials*. 2000. V. 48. P. 3963–3976.
11. Budinovskij S.A., Kablov E.N., Mubojadzhan S.A. Primenenie analiticheskoj modeli opredelenija uprugih naprjazhenij v mnogoslojnoj sisteme pri reshenii zadach po sozdaniju vysokotemperaturnyh zharostojkih pokrytij dlja rabochih lopatok aviacionnyh turbin [Application of the analytical model of elastic stresses in a multilayer system with the task of building high-

- temperature coatings for aviation turbine blades workers] //Vestnik MGTU im. N.Je. Baumana. 2011. №SP2. S. 26–27.
12. Wellman R.G., Deakin M.J., Nicholls J.R. The effect of TBC morphology on the erosion rate of EB PVD TBCs //Wear. 2005. №258. P. 349–356.
 13. Evans H.E., Taylor M.P. Delamination Processes in Thermal Barrier Coating Systems //Journal of corrosion science and engineering. 2003. P. 1–28.
 14. Nicholls J.R., Lawson K.J., Johnstone A., Rickerby D.S. Methods to reduce the thermal conductivity of EB-PVD TBCs //Surface and Coatings Technology. 2002. №151–152. P. 383–391.
 15. Wu J., Wei X., Padture N.P. Low-thermal-conductivity rare-earth zirconates for potential thermal-barrier-coating applications //J. Am. Ceram. Soc. 2002. V. 85. №12. P. 3031–3035.
 16. Rebollo N.R., Gandhi A.S., Levi C.G. Phase stability issues in emerging TBC systems //Electrochemical Society Proceedings. 2003. V. 16. P. 431–442.
 17. Viatsumoto V. Development of plasma-sprayed thermal barrier coatings with low thermal conductivity and high oxidation resistance //Journal of Ceramic Society of Japan. 2007. V. 115 (2). P. 118–123.
 18. Zhu D., Miller R.A. Thermal conductivity and sintering behavior of advanced thermal barrier coatings //NASA/TM 2002-211481. 2002. 15 p.