

Д.А. Чубаров¹, П.В. Матвеев¹

НОВЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ РАБОЧИХ ЛОПАТОК ГТД

Рассмотрены керамические материалы, используемые в настоящее время в серийных теплозащитных покрытиях (ТЗП) для рабочих лопаток турбин газотурбинных двигателей. Приведены составы и некоторые свойства новых керамических материалов на основе оксидов циркония, гафния, церия с добавлением одного или более редкоземельных элементов и показана перспективность их применения для разработки ТЗП нового поколения.

Ключевые слова: теплозащитное покрытие (ТЗП), YSZ, газотурбинный двигатель.

D.A. Chubarov, P.V. Matveev

NEW CERAMIC MATERIALS FOR THERMAL BARRIER COATINGS USING IN GTE TURBINE BLADES

The ceramic materials using in thermal barrier coatings (TBC) for GTE turbine blades was investigated. The compositions and characteristics of new ceramic layers based on zirconium, hafnium or cerium, doped with one or more rare earth elements and perspective of their using in developing new generation TBC are also discussed.

Keywords: thermal barrier coating (TBC), YSZ, gas turbine engine.

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

Аппарат рабочих лопаток газотурбинных двигателей подвергается воздействию интенсивных тепловых и механических нагрузок в условиях высокотемпературного коррозионного разрушения поверхности агрессивной внешней средой [1]. В то же время необходимость повышения эффективности ГТД различного назначения требует увеличения рабочей температуры, которая ограничена температурой плавления жаропрочных сплавов на основе никеля [2]. 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, либо поднять температуру рабочего газа турбины.

С середины 1970-х годов началась разработка серийных двухслойных ТЗП, состоящих из пористой керамики на основе диоксидов циркония и иттрия ($ZrO_2-Y_2O_3$), нанесенной методом атмосферного плазменного напыления на жаростойкий соединительный слой системы Ni-Cr-Al-Y, типичная схема которой представлена на рис. 1.

Изначально ТЗП на основе оксида циркония ZrO_2 содержало от 12 до 20% оксида иттрия Y_2O_3 для предотвращения фазовых превращений в оксиде ZrO_2 с ростом температуры [3, 4]. Позже по результатам циклических испытаний было установлено, что оптимальными для работы ТЗП характеристиками обладает диоксид циркония, стабилизированный 6–8% оксида иттрия [5]. К началу 1980-х годов ТЗП использовали для защиты сопловых и рабочих лопаток серийных ГТД все ведущие двигателестроительные фирмы мира, что обеспечило ресурс работы двигателей гражданской авиации более 10000 ч [6].

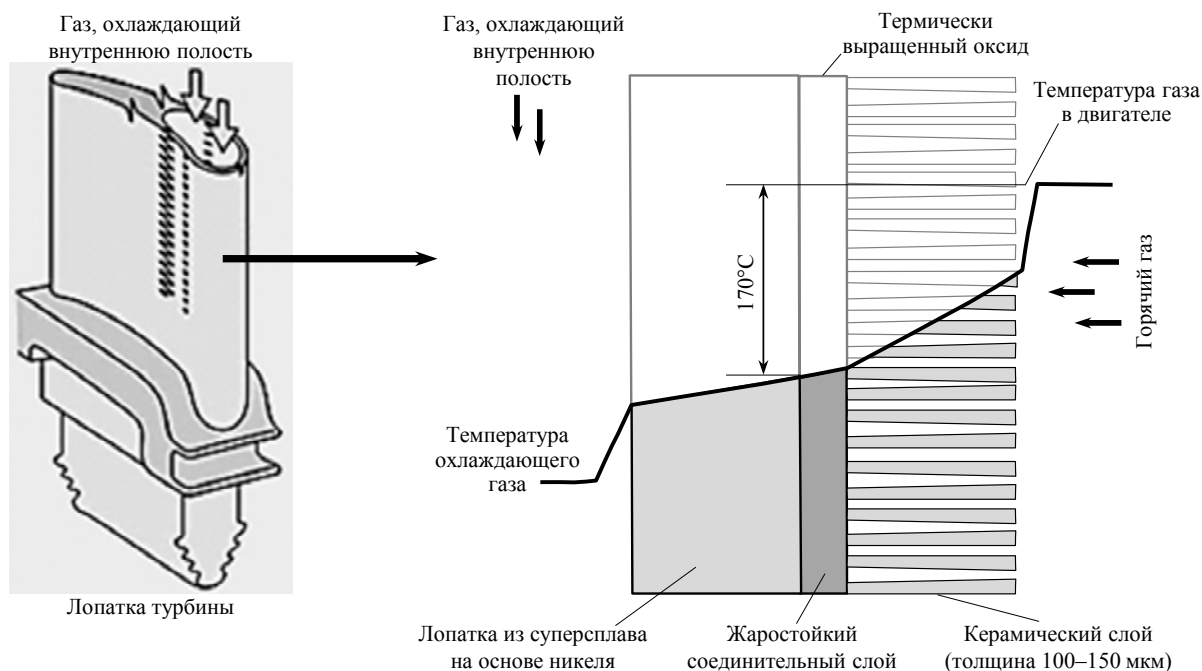


Рис. 1. Схема типичной системы теплозащитного покрытия (ТЗП), нанесенного на рабочую лопатку турбины высокого давления ГТД

В настоящее время ведется активный поиск новых материалов для керамического слоя, способных заменить систему $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ (YSZ). В статье рассмотрены преимущества и недостатки данной системы и дано описание и характеристики предлагаемых в отечественных и зарубежных источниках новых материалов для керамического слоя. Стоит отметить, что для достижения наилучших показателей системы ТЗП ведется поиск новых составов для жаростойкого соединительного слоя [7], а также разработка новых способов нанесения ТЗП и совершенствование существующих, однако в данной статье эти вопросы не рассматриваются.

Покрывтие на основе YSZ: его структура, преимущества и недостатки

Традиционные теплозащитные покрытия (YSZ) продолжают активно эксплуатироваться в аэрокосмической промышленности для увеличения срока службы и КПД двигателя, поскольку внедрение новых, альтернативных высокотемпературных конструкционных материалов – керамики, керамических композитов, интерметаллидных и жаропрочных металлических сплавов – до сих пор находится на стадии научных исследований [8].

Покрывтие на основе YSZ обладает комплексом свойств, которые в настоящее время делают этот материал наилучшим для нанесения керамического слоя ТПП. Покрывтие имеет один из самых низких из всех керамических материалов коэффициент удельной теплопроводности при повышенной температуре ($\lambda \leq 2,3$ Вт/(м·К) при 1000°C – для плавленого материала) из-за высокой концентрации точечных дефектов – вакансий кислорода и замещенных атомов растворенного вещества. Покрывтие YSZ также имеет относительно высокий температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР: $11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), что способствует снижению напряжений, являющихся результатом рассогласования термического расширения между керамическим покрытием и металлом лопатки [9].

Максимальная рабочая температура поверхности покрытия на основе YSZ при эксплуатации не должна длительно превышать 1200°C [10] для предотвращения спекания керамики, которое ведет к увеличению коэффициента удельной теплопроводности.

Необходимо также отметить, что для достижения теплозащитного эффекта в 100°C необходимо нанести слой керамики на основе YSZ толщиной ~ 150 мкм. При этом масса рабочих лопаток ТВД повышается: на ~ 1 кг на каждый м^2 тракторной поверхности. Снижения массы лопаток с ТЗП и увеличения проходного сечения газоздушного тракта двигателя по сечению ТВД можно достичь путем уменьшения толщины керамического слоя ТЗП, что возможно только лишь за счет снижения коэффициента теплопроводности керамического слоя ТЗП [11]. В связи с этим в настоящее время ведется активный поиск новых керамических материалов, которые могли бы заменить покрытие на основе YSZ в области высоких температур.

Новые керамические материалы

Большая часть исследований по материалам для керамического слоя ТЗП сосредоточена на дальнейшем снижении теплопроводности, совершенствовании микроструктуры, новых методах нанесения и увеличения стабильности при высоких температурах.

Так, в ВИАМ было исследовано покрытие системы Zr-Y-Gd-O , нанесенное методом магнетронного среднечастотного плазмохимического осаждения [12]. Полученное покрытие имеет толщину ~ 90 мкм и коэффициент теплопроводности ~ 1 Вт/(м·К), что в 2–3 раза меньше, чем для традиционных покрытий на основе YSZ [13].

Фирмой General Electric Corp. предлагается применять при создании ТЗП два керамических слоя [14]. Причем внутренний слой имеет меньшую пористость, чем внешний (до 15%), а также меньшее содержание оксида иттрия (до 10%). Такое решение позволяет увеличить прочность ТЗП. Однако высокая пористость покрытия снижает не только удельную теплопроводность керамического слоя, но и прочностные и эрозионные характеристики теплозащитного слоя, повышает его хрупкость, а значит, увеличивает риск разрушения ТЗП.

Такое же решение предложено в работе [15]. Авторы предлагают наносить двух- или многослойные покрытия, где слой YSZ с удовлетворительными механическими свойствами находится в контакте с металлическим основанием, тогда как верхний слой нового состава (например, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, SrZrO_3 или $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$) защищает покрытие на основе YSZ от высокой температуры. Указано [15], что такие покрытия показали значительно более высокую долговечность, чем покрытие на основе YSZ при термоциклировании с температурой $> 1300^{\circ}\text{C}$.

В работе [16] описаны составы $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{LaSmZr}_2\text{O}_7$ и проведены исследования их характеристик. В частности, показано, что соединение $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ имеет коэффициент теплопроводности на 30% ниже, чем покрытие YSZ ($\lambda = 1,56$ Вт/(м·К) при 1000°C), более высокую фазовую стабильность и более низкий модуль упругости (175 ГПа).

В работе [17] предлагается состав $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$, нанесенный плазменным напылением, имеющий коэффициент теплопроводности $\lambda = 1,6$ Вт/(м·К) при 1000°C . Состав стабилен 240 ч во время термических испытаний при температуре 1400°C .

В работе [18] сравниваются коэффициенты теплопроводности керамических слоев стандартного состава 7YSZ и новых составов $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Dy}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Результаты показывают, что наиболее низким $\lambda = 0,88$ Вт/(м·К) при 800°C обладает состав $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Остальные составы имеют теплопроводность от 1,15 до 1,5 Вт/(м·К). Зависимость коэффициента теплопроводности от температуры для данных материалов представлена на рис. 2, а.

В работе [19] сравниваются традиционное покрытие YSZ с покрытиями на основе гафния систем (в % по массе): HfO_2 –27% Y_2O_3 и HfO_2 –40% ZrO_2 –20% Y_2O_3 , нанесенные электронно-лучевым методом (EB-PVD) при 1000°C . Показано, что покрытия данных систем имеют λ : 1,1 и 1,3 Вт/(м·К) соответственно. В работе также представлен

фазовый анализ покрытий на основе гафния, который показывает кристаллографическую текстуру при высоких температурах нанесения.

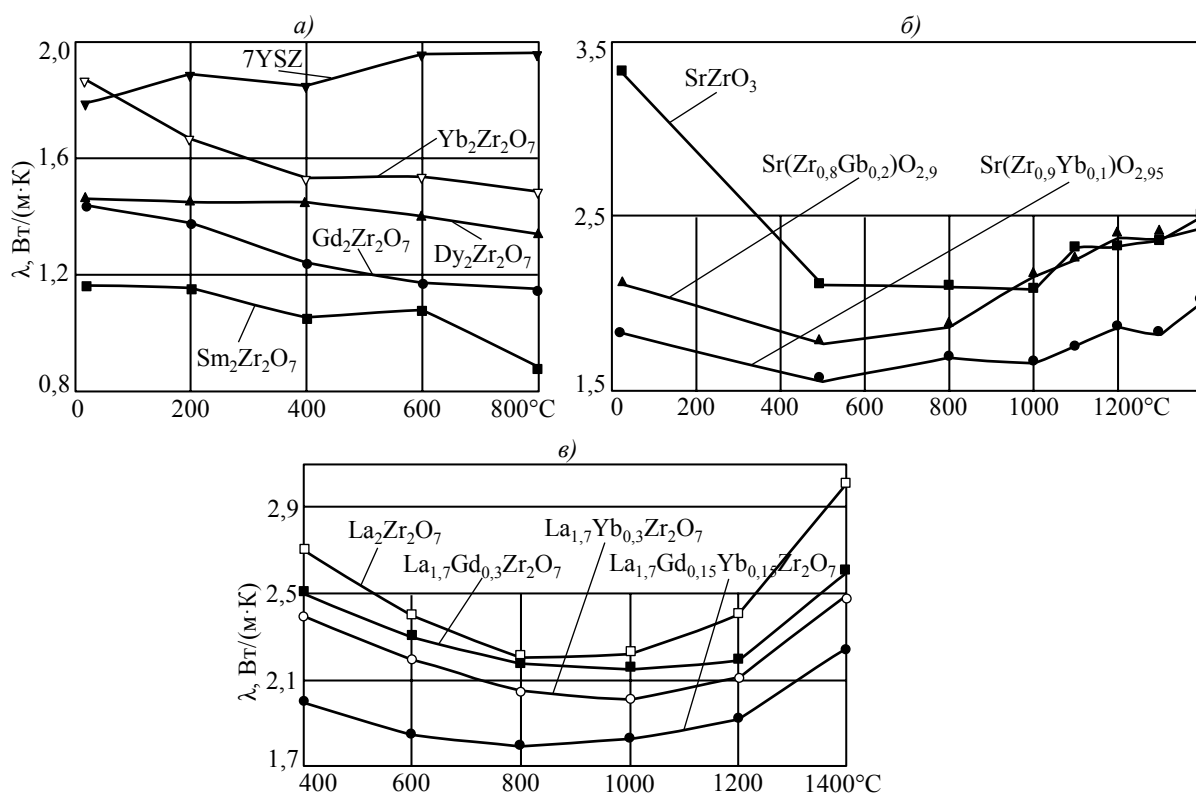


Рис. 2. Зависимость коэффициента теплопроводности (λ) керамических материалов различного состава от температуры

В работе [20] рассматриваются составы SrZrO_3 , $\text{Sr}(\text{Zr}_{0.9}\text{Yb}_{0.1})\text{O}_{2.95}$ и $\text{Sr}(\text{Zr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})\text{O}_{2.9}$, нанесенные методом плазменного напыления как непосредственно на жаростойкий слой, так и при нанесении двухслойной керамики (первый слой – YSZ). По данным авторов [20], наиболее низкий коэффициент теплопроводности λ показал состав $\text{Sr}(\text{Zr}_{0.9}\text{Yb}_{0.1})\text{O}_{2.95}$ (результаты измерений λ представлены на рис. 2, б). Данный состав выдержал 806 циклов во время термоциклических испытаний при температуре 1240°C.

В работе [21] авторы рассматривают состав $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, а также данный состав с добавлением редкоземельных элементов $\text{La}_{1.7}\text{Gd}_{0.3}\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{La}_{1.7}\text{Yb}_{0.3}\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{La}_{1.7}\text{Gd}_{0.15}\text{Yb}_{0.15}\text{Zr}_2\text{O}_7$. Результаты измерения теплопроводности этих составов представлены на рис. 2, в.

Из представленных материалов видно, что в последние годы за рубежом активно исследуются новые керамические материалы для снижения теплопроводности и увеличения рабочей температуры теплозащитных покрытий. На данный момент существуют два направления в поиске новых материалов для керамического слоя:

1. Совершенствование существующей системы покрытия на основе YSZ путем добавления одного и более редкоземельных элементов, что позволяет снизить коэффициент теплопроводности λ до значений 1,1–1,5 Вт/(м·К) и увеличить рабочую температуру до ~1300°C.

2. Разработка покрытий на основе гафния или церия, что в перспективе позволит увеличить рабочую температуру до 1500°C и более, и снизить значение λ до 0,9–1,2 Вт/(м·К).

ЛИТЕРАТУРА

1. Будиновский С.А., Мубояджян С.А., Гаямов А.М. Современное состояние и основные тенденции развития высокотемпературных теплозащитных покрытий для рабочих лопаток турбин авиационных ГТД //Авиационная промышленность. 2008. №4. С. 33–37.
2. Мубояджян С.А., Будиновский С.А., Гаямов А.М., Матвеев П.В. Высокотемпературные жаростойкие покрытия и жаростойкие слои для теплозащитных покрытий //Авиационные материалы и технологии. 2013. №1. С. 17–20.
3. Bisson J.-F., Fournier D., Poulain M., Lavigne O., Mevrel R. Thermal conductivity of yttria-zirconia single crystals, determined with spatially resolved infrared thermography //Journal American Ceramic Society. 2000. V. 83. №8. P. 1993–1998.
4. Mevrel R., Laizet J.C., Azzopardi A., Leclercq B., Poulain M., Lavigne O., Demange D. Thermal diffusivity and conductivity of $Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ ($x=0; 0,084$ and $0,179$) single crystals //J. Eur. Ceram. Soc. 2004. V. 24. №10–11. P. 3081–3089.
5. Shiladitya P. Pore Architecture in ceramic thermal barrier coatings. University of Cambridge. 2007. P. 1–30.
6. Miller R.A. Thermal Barrier Coatings for Aircraft Engines: History and Directions //Journal of Thermal Spray Technology. 1997. V. 6(1). P. 36–42.
7. Матвеев П.В., Будиновский С.А., Мубояджян С.А., Косьмин А.А. Защитные жаростойкие покрытия для сплавов на основе интерметаллидов никеля //Авиационные материалы и технологии. 2013. №2. С. 12–25.
8. Tsipas S. Thermophysical properties of Plasma Sprayed thermal Barrier Coatings. University of Cambridge. 2005. P. 1–25.
9. Мерчев С. Термобарьерные покрытия. ЗАО «Плакарт». 2011. <http://www.rusnanonet.ru/articles/53958/>.
10. Miller R.A., Smialek J.L., Garlick R.G. Phase stability in plasmasprayed, partially stabilized zirconia–yttria /In: Science and technology of zirconia. Advances in ceramics. The American Ceramic Society. 1981. V. 3. P. 241–253.
11. Мубояджян С.А., Будиновский С.А., Гаямов А.М., Смирнов А.А. Получение керамических теплозащитных покрытий для рабочих лопаток турбин авиационных ГТД магнетронным методом //Авиационные материалы и технологии. 2012. №4. С. 3–8.
12. 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.
13. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Теплозащитные покрытия для лопаток турбин высокого давления перспективных ГТД //Металлы. 2012. №1. С. 1–9.
14. Thermal Barrier Coatings With High Fracture Toughness Underlayer For Improved Impact Resistance: pat. 7255940 US. 26.06.2004.
15. Vaben R., Mack D.-E. New Thermal Barrier Coatings (TBC), Forschungszentrum Jülich Online. 10.11.2006 URL: <http://www.fz-juelich.de/ief/ief-1/>
16. Xu Qiang, Pan Wei, Wan Chunlei, Qi Longhao, Miao Hezhuo, Wang Fuchi. Promising $LaSmZr_2O_7$ Ceramic with Pyrochlore Structure for Thermal Barrier Coatings //Key Engineering Materials Vols. 2008. V. 368–372. P. 1328–1330.
17. Wen Ma, Yue Ma, Shengkai Gong, Huibin Xu and Xueqiang Cao. Thermal Cycling Behavior of Lanthanum-Cerium Oxide Thermal Barrier Coatings Prepared by Air Plasma Spraying //Key Engineering Materials Vols. 2007. V. 336–338. P. 1759–1761.
18. Jingdong Wang, Wei Pan, Qiang Xu, Kazutaka Mori, Taiji Torigoe. Thermal Conductivity of the New Candidate Materials for Thermal Barrier Coatings //Key Engineering Materials Vols. 2005. V. 280–283. P. 1503–1506.
19. Jogender Singh, Douglas E. Wolfe, Robert Miller, Jeff Eldridge, Dong-Ming Zhu. Thermal Conductivity and Thermal Stability of Zirconia and Hafnia Based Thermal barrier Coatings by EB-PVD For High Temperature Applications //Materials Science Forum Vols. 2004. V. 455–456. P. 579–586.
20. Ma W., Mack D., Malzbender J., Vaßen R., Stöver D. Yb_2O_3 and Gd_2O_3 doped strontium zirconate for thermal barrier coatings //Journal of the European Ceramic Society. 2008. V. 28. P. 3071–3081.

21. Bansal N.P., Dongming Zhu, Maryam Eslamloo-Grami. Effects of Doping on Thermal Conductivity of Pyrochlore Oxides for Advanced Thermal Barrier Coatings. NASA/TM-2006-214483.

REFERENS LIST

1. Budinovskij S.A., Mubojadzhan S.A., Gajamov A.M. Sovremennoe sostojanie i osnovnye tendencii razvitija vysokotemperaturnyh teplozashhitnyh pokrytij dlja rabochih lopatok turbin aviacionnyh GTD [Current state and the main tendencies of development of high-temperature heat-shielding coverings for working shovels of turbines of aviation GTD] //Aviacionnaja promyshlennost'. 2008. №4. S. 33–37.
2. Mubojadzhan S.A., Budinovskij S.A., Gajamov A.M., Matveev P.V. Vysokotemperaturnye zharostojkie pokrytija i zharostojkie sloi dlja teplozashhitnyh pokrytij [High-temperature heat-resistant coverings and heat-resistant layers for heat-shielding coverings] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2013. №1. S. 17–20.
3. Bisson J.-F., Fournier D., Poulain M., Lavigne O., Mevrel R. Thermal conductivity of yttria-zirconia single crystals, determined with spatially resolved infrared thermography //Journal American Ceramic Society. 2000. V. 83. №8. R. 1993–1998.
4. Mevrel R., Laizet J.C., Azzopardi A., Leclercq B., Poulain M., Lavigne O., Demange D. Thermal diffusivity and conductivity of $Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ ($x=0; 0,084$ and $0,179$) single crystals //J. Eur. Ceram. Soc. 2004. V. 24. №10–11. P. 3081–3089.
5. Shiladitya P. Pore Architecture in ceramic thermal barrier coatings. University of Cambridge. 2007. P. 1–30.
6. Miller R.A. Thermal Barrier Coatings for Aircraft Engines: History and Directions //Journal of Thermal Spray Technology. 1997. V. 6(1). P. 36–42.
7. Matveev P.V., Budinovskij S.A., Mubojadzhan S.A., Kos'min A.A. Zashhitnye zharostojkie pokrytija dlja splavov na osnove intermetallidov nikelja [Protective heat-resistant coverings for alloys based on intermetallic nickel] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2013. №2. S. 12–25.
8. Tsipas S. Thermophysical properties of Plasma Sprayed thermal Barrier Coatings. University of Cambridge. 2005. P. 1–25.
9. Merchev S. Termobar'ernye pokrytija. [Thermal barrier coatings] ZAO «Plakart». 2011. <http://www.rusnanonet.ru/articles/53958/>.
10. Miller R.A., Smialek J.L., Garlick R.G. Phase stability in plasmasprayed, partially stabilized zirconia-yttria /In: Science and technology of zirconia. Advances in ceramics. The American Ceramic Society. 1981. V. 3. P. 241–253.
11. Mubojadzhan S.A., Budinovskij S.A., Gajamov A.M., Smirnov A.A. Poluchenie keramicheskikh teplozashhitnyh pokrytij dlja rabochih lopatok turbin aviacionnyh GTD magnetronnym metodom [Receiving ceramic heat-shielding coverings for working shovels of turbines of aviation GTD a magnetron method] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №4. S. 3–8.
12. Kablov E.N., Mubojadzhan S.A. Zharostojkie i teplozashhitnye pokrytija dlja lopatok turbiny vysokogo davlenija perspektivnyh GTD [Heat-resistant and heat-shielding coverings for shovels of the turbine of a high pressure of perspective GTD] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №5. S. 60–70.
13. Kablov E.N., Mubojadzhan S.A. Teplozashhitnye pokrytija dlja lopatok turbin vysokogo davlenija perspektivnyh GTD [Heat-shielding coverings for shovels of turbines of a high pressure of perspective GTD] //Metally. 2012. №1. S. 1–9.
14. Thermal Barrier Coatings With High Fracture Toughness Underlayer For Improved Impact Resistance: rat. 7255940 US. 26.06.2004.
15. Vaben R., Mack D.-E. New Thermal Barrier Coatings (TBC), Forschungszentrum Jülich Online. 10.11.2006 URL: <http://www.fz-juelich.de/ief/ief-1/>
16. Xu Qiang, Pan Wei, Wan Chunlei, Qi Longhao, Miao Hezhao, Wang Fuchi. Promising LaSmZr2O7 Ceramic with Pyrochlore Structure for Thermal Barrier Coatings //Key Engineering Materials Vols. 2008. V. 368–372. P. 1328–1330.
17. Wen Ma, Yue Ma, Shengkai Gong, Huibin Xu and Xueqiang Cao. Thermal Cycling Behavior of Lanthanum-Cerium Oxide Thermal Barrier Coatings Prepared by Air Plasma Spraying //Key Engineering Materials Vols. 2007. V. 336–338. P. 1759–1761.

18. Jingdong Wang, Wei Pan, Qiang Xu, Kazutaka Mori, Taiji Torigoe. Thermal Conductivity of the New Candidate Materials for Thermal Barrier Coatings //Key Engineering Materials Vols. 2005. V. 280–283. P. 1503–1506.
19. Jogender Singh, Douglas E. Wolfe, Robert Miller, Jeff Eldridge, Dong-Ming Zhu. Thermal Conductivity and Thermal Stability of Zirconia and Hafnia Based Thermal barrier Coatings by EB-PVD For High Temperature Applications //Materials Science Forum Vols. 2004. V. 455–456. P. 579–586.
20. Ma W., Mack D., Malzbender J., Vaßen R., Stöver D. Yb₂O₃ and Gd₂O₃ doped strontium zirconate for thermal barrier coatings //Journal of the European Ceramic Society. 2008. V. 28. P. 3071–3081.
21. Bansal N.P., Dongming Zhu, Maryam Eslamloo-Grami. Effects of Doping on Thermal Conductivity of Pyrochlore Oxides for Advanced Thermal Barrier Coatings. NASA/TM–2006-214483.