УДК 66.017:66.018.83

Б.Э. Гончаров¹, А.М. Сипатов¹, Н.Н. Черкашнева¹, А.Ю. Плескань¹, Н.Ю. Самохвалов¹, М.Л. Ваганова², О.Ю. Сорокин², Ст.С. Солнцев², С.А. Евдокимов²

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕРМОСТОЙКОСТИ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПОКРЫТИЯ ДЛЯ КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА С МНОГОСЛОЙНОЙ СТРУКТУРОЙ

DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-51-58

Проведено исследование термостойкости образцов керамического композиционного материала с антиокислительным покрытием двух типов. Исследование осуществлялось на стенде испытаний теплозащитных покрытий, позволяющем имитировать ожидаемые условия работы деталей камеры сгорания в турбореактивном двигателе. Проведены исследования микроструктуры поверхности, рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализы покрытия. Показано, что антиокислительное покрытие на основе тугоплавких соединений для керамического композиционного материала обладает высокой термостойкостью в условиях воздействия продуктов сгорания топлива.

Ключевые слова: керамический композиционный материал, многослойная структура, стенд термоциклических испытаний, термостойкость, антиокислительное покрытие, тугоплавкие соединения, дефекты.

B.E. Goncharov¹, A.M. Sipatov¹, N.N. Cherkashneva¹, A.Yu. Pleskan¹, N.Yu. Samokhvalov¹, M.L. Vaganova², O.Yu. Sorokin², St.S. Solntsev², S.A. Evdokimov²

STUDIES OF THERMAL SHOCK RESISTANCE OF AN ANTI-OXIDATION COATING FOR A MULTI-LAYERED CERAMIC COMPOSITE

The article covers the performance of thermal shock resistance experiments of a ceramic composite with two types of anti-oxidation coatings. A thermal shock burner rig was used to carry out the experiments similar to those expected in a combustor of a turbojet engine. SEM and x-ray diffraction analyses were used to examine the anti-oxidation coatings. It was determined that the coating based on the refractory compounds possesses high thermal shock resistance when exposed to the fuel gas flow from a burner rig.

Keywords: ceramic composite, multi-layered structure, thermal shock burner rig, thermal shock resistance, anti-oxidation coating, refractories, defects.

Введение

Повышение газодинамических параметров турбореактивного двигателя (ТРД) сопровождается неизбежным повышением температуры газа в его проточной части. В связи с этим обеспечение удовлетворительного ресурса наиболее теплонагруженных деталей и сборочных единиц ТРД может быть реализовано либо за счет увеличения доли охлаждающего воздуха, либо за счет применения принципиально новых материалов. Необходимо также отметить, что современная тенденция проектирования камер сгорания усовершенствованного типа подразумевает снижение расхода воздуха,

¹Акционерное общество «ОДК-Авиадвигатель» [Joint Stock Company «UEC-Aviadvigatel»]; e-mail: office@avid.ru

²Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute»]; e-mail: admin@viam.ru

участвующего в охлаждении деталей и сборочных единиц камер сгорания и других узлов горячей части ТРД.

Известно, что в настоящее время практически исчерпаны потенциальные возможности повышения рабочей температуры жаропрочных сплавов на никелевой основе для изготовления наиболее теплонагруженных узлов и деталей камеры сгорания, турбин высокого и низкого давления в ТРД [1–3].

В связи с этим одним из возможных путей решения данной проблемы является создание новых высокотемпературных материалов с рабочей температурой >1200 °C. В научно-технической литературе наиболее часто рассматриваются следующие возможные технические решения [4–7]:

– сплавы на основе тугоплавких металлов (например, системы Мо–Si–B) и композиционные материалы с матрицей на их основе;

- керамические композиционные материалы (ККМ) с многослойной (волокнистой) структурой.

Исследование первой группы материалов находится еще на начальной стадии развития, поэтому основные характеристики данных материалов пока не удовлетворяют предъявляемым к ним требованиям. Например, значение коэффициента интенсивности напряжений сплавов на основе системы Mo–Si–B, как правило, находится на уровне 8–10 МПа \sqrt{M} при комнатной температуре, что не обеспечивает должной надежности деталей и сборочных единиц горячего тракта газотурбинного двигателя. Плотность сплавов на основе системы Мо–Si–B высока и находится на уровне современных жаропрочных сплавов, равном ~(8,0–9,0) г/см³.

Внедрение керамических «наиболее теплонагруженных» узлов и деталей как в конструкции газотурбинных двигателей, так и наземных газотурбинных установок, различных типов реакторов и других устройств высокотемпературной техники сдерживается присущей им хрупкостью. Значительное повышение значения коэффициента интенсивности напряжений (>10 МПа \sqrt{M}) для ККМ возможно путем формирования волокнистой (многослойной) структуры, обеспечивающей их нехрупкое разрушение [8–10]. Наглядным примером ККМ с такой структурой в природе являются биологические композиционные материалы – например, раковины моллюсков, состоящие практически полностью из хрупких компонентов, но при этом имеющие значительно более высокую вязкость разрушения.

Наряду с высокой трещиностойкостью к высокотемпературным материалам авиационного назначения предъявляют и другие требования. Наиболее важными свойствами являются коррозионная и эрозионная стойкость к продуктам сгорания топлива, жаропрочность, стойкость к резким теплосменам, низкая плотность, высокое сопротивление ползучести и др.

Анализ научно-технических литературных данных показал, что для защиты высокотемпературных материалов от продуктов сгорания топлива необходимо применение антиокислительных покрытий, которые кроме защиты от окисления должны обеспечивать стойкость к резким теплосменам, попаданию посторонних предметов; обладать фазовой и химической стабильностью во всем интервале рабочих температур, необходимой химической стойкостью к парам воды, присутствующим в газе частицам серы, ванадия, кальций-магний-алюмосиликатам и рядом других свойств [11–13].

Известно, что для защиты ККМ (например, класса SiC/SiC) от воздействия продуктов сгорания топлива необходимо применение многослойных антиокислительных покрытий. Наиболее часто в качестве связующего подслоя в таких покрытиях с рабочей температурой до 1300–1350 °C применяется подслой из Si, обеспечивающий плавное согласование значений температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) верхних подслоев антиокислительного покрытия и ККМ, а также связывание поступающего вглубь материала кислорода с образованием SiO₂ и предотвращение его дальнейшего окисления. В случае более высоких температур эксплуатации ККМ рассматриваются композиционные покрытия, например, на основе силикатов редкоземельных металлов и других тугоплавких соединений [11].

Цель данной работы заключается в исследовании высокотемпературной термостойкости антиокислительного покрытия для ККМ с многослойной структурой на основе тугоплавких соединений.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 14.1. «Конструкционные керамические композиционные материалы (ККМ)» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»).

Материалы и методы

Для изготовления экспериментальных образцов ККМ с многослойной структурой применены компоненты на основе тугоплавких соединений, обеспечивающие низкое удельное электросопротивление материала, позволяющее, в свою очередь, проводить обработку ККМ не только алмазным инструментом, но и методами электроэрозионной обработки.

Для получения однородной смеси процесс совместного измельчения порошков проводили в среде изопропилового спирта в планетарной мельнице при частоте размольных стаканов 400 об/мин. Гранулометрический состав порошковой смеси после проведения процесса измельчения определяли с помощью лазерного анализатора размера частиц. Средний размер частиц порошковой смеси после измельчения составил 2,98 мкм.

На установке искрового плазменного спекания изготавливали экспериментальные образцы ККМ размером ~(30×30×2) мм.

Кажущуюся плотность и открытую пористость экспериментальных образцов определяли методом гидростатического взвешивания в соответствии с ГОСТ 473.4–81 на электронных весах с применением дистиллированной воды в качестве насыщающей жидкости.

Непосредственно перед нанесением антиокислительного покрытия на образцах ККМ формировали барьерный слой, методика формирования которого детально описана в работе [14].

Антиокислительное покрытие двух типов получали на основе порошков тугоплавких соединений с температурой плавления, значительно превышающей температуру плавления современных жаропрочных никелевых сплавов. Подготовленную порошковую смесь аналогичным образом измельчали, сушили и просеивали через сито для получения гомогенной шихты.

Нанесение антиокислительного покрытия на основе обоих типов покрытий осуществляли методом пульверизации шликера, приготовленного из водной суспензии шихты антиокислительного покрытия, при давлении сжатого воздуха 2,0 ат (0,2 МПа). Оба покрытия после формирования содержали тугоплавкие соединения, при этом в составе антиокислительного покрытия второго типа дополнительно содержалась стеклообразующая В-содержащая добавка.

Рентгеноструктурный фазовый анализ проводили на дифрактометре методом рентгеновской дифракции в монохроматическом Си K_{α} -излучении, в диапазоне углов $2\theta = 20-100$ градусов с шагом $\Delta 2\theta = 0,016$ градусов и выдержкой 40 с. Расшифровку

дифрактограмм проводили с применением специализированной программы, входящей в состав используемого оборудования.

Исследование микроструктуры проводили на растровом электронном микроскопе при различных увеличениях при ускоряющем напряжении 25 кВ и токе пучка 350 пА.

Измерение значения ТКЛР образцов ККМ и образцов с антиокислительным покрытием проводили с помощью дилатометра в диапазоне температур $(20 - T_{max})$ °С, где T_{max} – максимальная температура проведения испытаний на испытательном стенде в АО «ОДК-Авиадвигатель».

Изучение термостойкости образцов из ККМ с антиокислительными покрытиями двух типов проводили на стенде термоциклических испытаний теплозащитных покрытий в АО «ОДК-Авиадвигатель» (далее – стенд), позволяющем моделировать циклически изменяющиеся тепловые условия работы камеры сгорания ТРД.

Антиокислительные покрытия обоих типов состояли из тугоплавких соединений, отличающихся отсутствием (покрытие типа 1) либо наличием (покрытие типа 2) стеклообразующей В-содержащей добавки.

Испытательный цикл стенда включает следующие этапы: нагрев до $T_{\rm max}$, кратковременную выдержку при $T_{\rm max}$, охлаждение. Временные интервалы основных этапов, скорости нагрева/охлаждения образцов ККМ с антиокислительным покрытием выбраны таким образом, чтобы температурно-временные параметры испытательного цикла в максимальной степени соответствовали тепловому состоянию деталей и сборочных единиц камеры сгорания современного газотурбинного двигателя.

В качестве источника нагрева применяли газовую горелку, работающую на смеси пропана (ГОСТ 27578–87) и кислорода (ГОСТ 5583–78). Охлаждение образцов осуществляли с обеих сторон сжатым воздухом (ГОСТ Р ИСО 8573–2016).

Измерение температуры фронтальной и тыльной плоскости образцов ККМ с антиокислительным покрытием проводили с помощью инфракрасных пирометров.

Результаты

В данной работе исследована возможность применения двух типов покрытий: тип *1* – на основе тугоплавких соединений; тип 2 – на основе тугоплавких соединений и дополнительной стеклообразующей В-содержащей добавки, формирующей при окислении боросиликатное стекло.

Исследования проводили на 10 образцах ККМ, четыре из которых имели покрытие типа 1, а шесть остальных образцов – покрытие типа 2. Образцы ККМ с антиокислительным покрытием поочередно устанавливали на стенде и подвергали термоциклическим испытаниям с общим количеством циклов N = 1001-2356. Далее каждый образец ККМ с антиокислительным покрытием демонтировали, проводили визуальный осмотр, делали снимки фронтальной и тыльной поверхностей с помощью цифровой камеры, а затем методами рентгеноструктурного и рентгенофазового анализов, электронной микроскопии исследовали их микроструктуру и фазовый состав. Результаты проведенных термоциклических исследований показали, что все образцы ККМ сохранили свою целостность и сняты со стенда без разрушений.

Проведенные металлографические исследования образцов ККМ с антиокислительным покрытием показали, что толщина антиокислительного покрытия обоих типов не претерпевает заметного изменения в результате газодинамического воздействия продуктов сгорания топлива. Микроструктура материала сохраняется многослойной, в ней попеременно чередуются слои сложного химического состава. Анализ микроструктуры образцов ККМ после высокотемпературных испытаний также показал, что локально (вследствие резких теплосмен) на межфазной границе возможно образование небольшого количества докритических микротрещин, перпендикулярных внутренним слоям, вызванных некоторым различием значений ТКЛР разнородных слоев. Однако дальнейшее их распространение не наблюдается вследствие тормозящего действия более пластичного металлического слоя.

Проведенный анализ и обработка изображений фронтальной и тыльной поверхностей образцов с помощью программы ImageJ показали, что на всех четырех образцах ККМ с покрытием типа *1* на фронтальной поверхности наблюдаются незначительные отслоения антиокислительного покрытия, составляющие 0,2–7,4 % от площади всей фронтальной поверхности. На тыльных поверхностях трех образцов сколы отсутствуют, что, вероятно, может быть связано с более низкой температурой по сравнению с температурой на фронтальных поверхностях ($T = T_{max}$) на стадии выдержки. Тем не менее на тыльной поверхности одного образца присутствует скол площадью 11,4 % от площади всей тыльной поверхности.

Анализ изображений шести образцов ККМ с антиокислительным покрытием типа 2 показал, что сколы на поверхности образцов после проведения термоциклических испытаний отсутствуют.

Как следует из данных, представленных на рисунке, цвет антиокислительного покрытия изменяется с серо-коричневого (тип 1) и темно-серого (тип 2) до практически белого по мере увеличения количества циклов в начале испытаний и затем сохраняет стабильный белый цвет. В некоторых случаях на образцах присутствуют следы от металлического держателя после проведения термоциклических испытаний (см. рисунок, z).

Проведенный рентгеноструктурный анализ поверхности образцов ККМ с антиокислительным покрытием обоих типов после испытаний подтвердил, что в их составе в основном присутствуют высокотемпературные соединения – оксид гафния моноклинной модификации и силикат гафния, а также стеклообразующие В- и Si-содержащие добавки.



Внешний вид образцов ККМ с антиокислительным покрытием: *a*, *б* – типа *1* и типа *2* до проведения испытаний; *в*, *г* – типа *1* (количество циклов *N* = 2356) и типа *2* (количество циклов *N* = 2117) после проведения испытаний

Обсуждение и заключения

Из научно-технических литературных данных известно, что диоксид гафния может находиться в трех термодинамически устойчивых структурных модификациях. Переход из низкотемпературной моноклинной фазы m-HfO₂ в тетрагональную фазу t-HfO₂ происходит, по разным оценкам, в широком диапазоне температур, однако более высокой, чем максимальная температура фронтальной поверхности образца на стадии выдержки [15]. Таким образом, объемное изменение у HfO₂ (3–4 %), вызванное моноклинно-тетрагональным превращением, не должно наблюдаться в процессе проведения испытаний и приводить к возможному растрескиванию покрытия [16].

С одной стороны, большее содержание Si в антиокислительном покрытии может являться причиной его частичного отслоения с поверхности образцов ККМ. В процессе проведения термоциклических испытаний происходит образование диоксида кремния. При этом у SiO₂ в широком диапазоне температур возможны следующие переходы: β-кварц $\neq \alpha$ -кварц $\neq \alpha$ -тридимит, сопровождающиеся значительными изменениями плотности и, как следствие, объема (вплоть до 16 %) [17]. Наличие полиморфных превращений также приводит к значительным изменениям значений ТКЛР, что в условиях резких теплосмен может являться одной из основных причин появления дефектов в антиокислительном покрытии в виде трещин, сколов и др.

С другой стороны, при повышенных температурах, согласно работе [18], возможно образование силиката гафния. Проведенный в работе [19] дифференциальнотермический анализ спеченных образцов из порошков HfO_2 и SiO_2 до температуры $T > T_{max}$ показал, что в силикате гафния отсутствуют какие-либо полиморфные превращения, тем самым подтверждая высокую термодинамическую стабильность соединения во всем диапазоне температур проведения термоциклических испытаний на стенде термоциклических испытаний.

Таким образом, при температурах, близких к температуре выдержки, т. е. при $T \approx T_{\text{max}}$, одновременно происходит образование диоксида кремния, его взаимодействие с диоксидом гафния и последующим образованием силиката гафния. Проведенные рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализы фронтальной поверхности образцов с антиокислительными покрытиями типов 1 и 2 после термоциклических испытаний показали, что количественное содержание HfSiO₄ в покрытии типа 2 более чем в несколько раз больше по сравнению с его содержанием в покрытии типа 1. Согласно работам [20, 21], отношение средних значений ТКЛР для соединений HfO₂ и HfSiO₄ составляет ~1.6. Вместе с тем средние значения ТКЛР для антиокислительных покрытий типов 1 и 2 в диапазоне температур (20 – T_{max}) °С отличаются от среднего значения ТКЛР для ККМ, измеренного в данной работе, - на 4,8 и 9,7 % соответственно. Это означает, что, несмотря на большее различие в значениях ТКЛР для ККМ и антиокислительного покрытия типа 2, практически полное расходование оксида кремния на образование соединения HfSiO₄ в покрытии типа 2 снижает риск резкого изменения объема, значения ТКЛР антиокислительного покрытия и оказывает положительное воздействие на стойкость антиокислительного покрытия к термоциклическим испытаниям.

Наличие стеклообразующей В-содержащей добавки в антиокислительном покрытии типа 2, по-видимому, также положительно влияет на окислительную стойкость образцов ККМ. В процессе высокотемпературных испытаний борный ангидрид значительно снижает температуру образования жидкой стеклофазы в покрытии, тем самым обеспечивая эффект «самозалечивания» возможных микродефектов в покрытии.

Проведенные на стенде термоциклических испытаний эксперименты показали, что ККМ на основе тугоплавких соединений с многослойной структурой обладает высокой стойкостью к резким теплосменам.

Установлено, что антиокислительное покрытие типа 2 на основе тугоплавких соединений и стеклообразующей В-содержащей добавки обладает высокой термостой-костью (количество циклов N > 1000), что подтверждается отсутствием дефектов на его поверхности в виде сколов и отслоений.

Показано, что входящие в состав антиокислительного покрытия тугоплавкие соединения Hf обладают термодинамической стабильностью во всем интервале температур проведения испытаний и высокой эрозионной стойкостью к газодинамическому потоку продуктов сгорания топлива.

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ: И.В. Осину, Г.Н. Головкину, П.Л. Журавлевой, Ф.Н. Карачевцеву, С.В. Житнюку – за помощь в проведении процессов прессования образцов, подготовки и анализа их микроструктуры, рентгеноструктурных исследований, обсуждении результатов и ценные замечания.

Библиографический список

- 1. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Светлов И.Л. Высокоэффективное охлаждение лопаток горячего тракта ГТД // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 2 (47). С. 3–14. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-3-14.
- 2. Каблов Е.Н., Бондаренко Ю.А., Ечин А.Б. Развитие технологии направленной кристаллизации литейных высокожаропрочных сплавов с переменным управляемым температурным градиентом // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. C. 24–38. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-24-38.
- 3. Иноземцев А.А., Нихамкин М.А., Сандрацкий В.Л. Основы конструирования авиационных двигателей и энергетических установок: в 5 т. М.: Машиностроение, 2008. Т. 2: Компрессоры. Камеры сгорания. Форсажные камеры. Турбины. Выходные устройства. 368 с.
- 4. Lemberg J.A., Ritchie R.O. Mo–Si–B alloys for ultrahigh-temperature structural applications // Advanced Materials. 2012. Vol. 24. P. 3445–3480. DOI: 10.1002/adma. 201200764.
- 5. Оспенникова О.Г., Подъячев В.Н., Столянков Ю.В. Тугоплавкие сплавы для новой техники // Труды ВИАМ. 2016. № 10 (46). Ст. 05. URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения: 18.02.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-10-5-5.
- 6. Steibel J. Ceramic matrix composites taking flight at GE Aviation // American Ceramic Society Bulletin. 2019. Vol. 98. No. 3. P. 30–33.
- Kauss O., Naumenko K., Hasemann G., Krüger M. Structural analysis of gas turbine blades made of Mo–Si–B under stationary thermo-mechanical loads // Advances in Mechanics of High-Temperature Materials. Springer, 2020. P. 79–91.
- Макаров Ф.В., Пономаренко А.П., Захаров Р.Г. и др. Создание труб-оболочек ТВЭЛов из композиционных материалов на основе карбида кремния // Наноиндустрия. 2017. № 3 (73). С. 60–67.
- Borovik A.V., Borovik V.G. Effect of fiber's interfaces cohesive strength in unidirectional fibrous structural material on SIF and fracture energy // Advanced Engineering Materials. 2014. Vol. 16. No. 5. P. 522–527.
- 10. Каблов Е.Н., Ечин А.Б., Бондаренко Ю.А. История развития технологии направленной кристаллизации и оборудования для литья лопаток газотурбинных двигателей // Труды ВИАМ. 2020. № 3 (87). Ст. 01. URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения: 18.02.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-3-12.
- 11. Padture N.P. Environmental degradation of high-temperature protective coatings for ceramicmatrix composites in gas turbine engines // Materials Degradation. 2019. No. 11. P. 1–6.
- Lange A., Heilmaier M., Sossamann T.A., Perepezko J.H. Oxidation behavior of pack-cemented Si–B oxidation protection coatings for Mo–Si–B alloys at 1300 °C // Surface & Coatings Technology. 2015. Vol. 266. P. 57–63.

- Каблов Е.Н., Жестков Б.Е., Гращенков Д.В., Сорокин О.Ю., Лебедева Ю.Е., Ваганова М.Л. Исследование окислительной стойкости высокотемпературного покрытия на SiC-материале под воздействием высокоэнтальпийного потока // Теплофизика высоких температур. 2017. Т. 55. № 6. С. 704–711.
- 14. Бялобжеский А.В., Цирлин М.С., Красилов Б.И. Высокотемпературная коррозия и защита сверхтугоплавких металлов. М.: Атомиздат, 1977. 224 с.
- 15. Stacy D.W. An X-ray diffraction study of the yttria-hafnia system: thesis. Iowa State University, 1971. 84 p.
- 16. Столярова В.Л. Керамика на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов: испарение и термодинамика // Труды Кольского научного центра РАН. 2015. Т. 5. С. 47–50.
- 17. Трофимов М.Г. Футеровка индукционных печей. М.: Металлургия, 1968. 288 с.
- 18. Deijkers J.A., Wadley H.N.G. Hafnium silicate formation during oxidation of a permeable silicon + HfO₂ powder composite system // Acta Materialia. 2020. Vol. 201. P. 448–461.
- 19. Парфененков В.Н., Гребенщиков Р.Г., Торопов Н.А. Фазовые равновесия в системе двуокись гафния-кремнезем // Доклады академии наук СССР. 1969. Т. 185. № 840. С. 840–842.
- 20. Ueno Sh., Jayaseelan D.D., Kita H. et al. Comparison of Water Vapor Corrosion Behaviors of Ln₂Si₂O₇ (Ln = Yb and Lu) and ASiO₄ (A = Ti, Zr and Hf) EBC's // Key Engineering Materials. 2006. Vol. 317–318. P. 557–560.
- Curtis C.E., Doney L.M., Johnson J.R. Some properties of hafnium oxide, hafnium silicate, calcium hafnate and hafnium carbide // Journal of the American Ceramic Society. 1954. Vol. 37. No. 10. P. 458–465.