

С.С. Солнцев¹, В.А. Розененкова¹, Н.А. Миронова¹, С.В. Гаврилов¹

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ УПЛОТНИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

Представлены результаты создания тонкопленочных керамических покрытий для волокнистых уплотнительных материалов. Исследованы их технологические и физико-механические свойства при температурах 700, 800, 900, 1100°С.

Ключевые слова: *керамообразующий полимер, поликарбосилан, полисилазан, уплотнительный волокнистый металлический материал, бор аморфный, сернокислый кобальт, тонкопленочное покрытие.*

S.S. Solntzev¹, V.A. Rosenenkova¹, N.A. Mironova¹, S.V. Gavrilov¹

HIGH-TEMPERATURE THIN-FILM COATINGS FOR FIBROUS SEALING MATERIALS OF GTE TURBINE BLADES

The present paper describes the production of thin-film ceramic coatings designated for fibrous sealing materials. Their technological and physico-mechanical properties were studied at the temperature of 700, 800, 900 and 1100 °C.

Keywords: *ceramo-forming polymer, polycarbosilane, polysilazane, sealing fibrous metallic material, amorphous boron, cobaltic sulphate, thin-film coating.*

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

В ВИАМ созданы принципиально новые уплотнительные материалы, состоящие из дискретных металлических волокон систем: Ni–Cr–Al, Ni–Cr–Al–Y, Fe(Ni)–Cr–Al–Y, на рабочие температуры компрессора и турбины ГТД – от 700 до 900°С.

Достоинством разработанных уплотнительных материалов являются: низкая плотность ($\leq 1,8 \text{ г/см}^3$), высокая пористость (65–90%) и эрозионная стойкость (≥ 1100 ед.) и очень высокая истираемость (10:1), что обеспечивает снижение износа лопаток в 2–3 раза и массы уплотнительного материала – до 5 раз [1].

Для повышения экономичности, надежности и ресурса перспективных изделий ГТД необходимо создать принципиально новые уплотнительные истираемые волокнистые материалы, которые будут работать при температурах компрессора и турбины, т. е. при температурах $> 800\text{--}1000^\circ\text{C}$.

Эксплуатационные характеристики уплотнительных волокнистых металлических материалов могут существенно повышаться, если на поверхность волокон нанести специальное покрытие, которое модифицирует поверхность волокна и одновременно защищает его от воздействия высоких температур. Применение таких покрытий можно рассматривать как способ повышения термопрочностных и конструкционных характеристик волокнистых металлических материалов [2, 3].

Основные разработки в указанной области связаны с созданием защитных многослойных композиций, включающих интерметаллидные коррозионностойкие слои, состоящие из никеля, хрома и внешних покровных слоев из стекла, керамики и метал-

локерамики. В качестве основных компонентов покрытий используют следующие соединения: SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , MgO , SiC , Si_3N_4 и тонкодисперсный порошок Al . Максимальная рабочая температура разработанных уплотнительных истираемых материалов с покрытием: $\leq 1000^\circ\text{C}$.

Прогнозирование повышения рабочей температуры уплотнительных пористых волокнистых материалов на основе металлических волокон системы $\text{Fe}(\text{Ni})\text{-Cr-Al-Y}$ свыше 900°C становится возможным посредством применения жаростойких тонкопленочных покрытий (с повышенной фазовой стабильностью при высоких температурах), состоящих из наноразмерных частиц оксида, карбида и нитрида кремния, получаемых в результате пиролитического разложения керамообразующих полимеров.

С учетом небольших размеров дискретных металлических волокон для уплотнительных материалов (диаметр волокна: 5 мкм, длина – до 1 мм), одним из основных требований к разрабатываемым покрытиям является создание наноразмерных тонких бездефектных пленок, которые равномерно распределяются по всей поверхности волокна и обладают высокой смачивающей способностью и сцеплением с волокном.

Целью данной работы являлась разработка состава покрытия и технологии, которая позволила бы синтезировать многокомпонентные аморфные системы заданного состава высокой степени однородности и чистоты, а также получать пространственно организованные структуры нанометровых размеров. Это, в свою очередь, позволит обеспечить разрабатываемым тонкопленочным покрытиям уникальный комплекс физико-химических и механических свойств.

Реализация поставленной задачи стала возможной благодаря выбору типа кремнийорганического полимера, модифицирующих наполнителей и режимов их термообработки с целью максимального выхода керамического остатка – не менее 75%. Это позволит обеспечить получение ультратонкого защитного слоя покрытия, состоящего из наноразмерных частиц карбида, нитрида и оксида кремния, с минимальной пористостью. Ультратонкие защитные слои покрытий позволят повысить жаростойкость уплотнительного волокнистого металлического материала на $150\text{--}200^\circ\text{C}$, сохранить исходную структуру уплотнительного пористого материала, истираемость, износостойкость и обеспечить повышение плотности материала до 5%.

С целью повышения эффективности защитного действия покрытия необходимо подбирать состав покрытия таким образом, чтобы при нагреве на металлической проволоке образовывалась сплошная, бездефектная, стойкая при заданной температуре пленка, надежно изолирующая металлическую поверхность от контакта с окружающей средой.

Для синтеза тонкопленочных покрытий на основе керамообразующих полимеров возможно использовать полимерные элементообразующие связующие на основе поликарбосиланов, полисилазанов, образующие в результате отверждения и пиролиза в инертной среде керамический остаток, состоящий из смеси SiC , Si_3N_4 , SiO_2 . Данные прекурсоры на основе керамообразующих полимеров в сочетании с керамическими и стекловидными наполнителями позволяют осуществить синтез тонкопленочных полифункциональных защитных покрытий.

С целью повышения жаростойкости, термостойкости, улучшения технологических и защитных свойств тонкопленочных покрытий в их состав планируется вводить модифицирующие компоненты, обладающие стеклообразующими свойствами и улучшающие адгезионные характеристики керамических систем и покрытий.

На основании вышеизложенного в качестве исходных компонентов исследовались: керамообразующий полимер – поликарбосилан (ПКС-21М), модифицирующие компоненты – порошки бора аморфного ($\text{B}_{\text{ам}}$) и сернокислого кобальта.

Достоинством керамообразующего полимера ПКС-21М является образование керамической фазы $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2$ – не менее 75%. Эффективность применения тонкопленочного покрытия обеспечивается низкой температурой формирования: 700°C, что значительно ниже рабочей температуры уплотнительного материала (900°C), и повышенной фазовой стабильностью аморфной структуры покрытия. Основное назначение модифицирующих компонентов – устранение дефектов в покрытии, возникающих как при их получении, так и эксплуатации.

Подготовка связующего полимера ПКС-21М и модифицирующих компонентов к работе включала оценку их технологических характеристик: агрегатное состояние, дисперсность частиц, содержание твердой фазы, влажность. Высокое содержание влаги и летучих веществ в материалах является причиной появления дефектов в готовых изделиях: трещин, короблений. Недостаточное содержание растворителя может привести к снижению текучести материала и неравномерному распределению покрытия по поверхности волокон. Одним из важных свойств модифицирующих компонентов является их дисперсность. Наполнители, состоящие из крупных частиц, могут неравномерно распределяться в процессе нанесения и формирования покрытия, что будет приводить к нестабильности его свойств. Таким образом, необходимо, чтобы наполнители имели сопоставимо малые размеры частиц – для равномерного распределения в объеме керамических композиций. Получение стабильных результатов при испытании свойств исходных компонентов и суспензий прекурсоров на основе керамообразующих полимеров, обеспечивалось исследованиями на трех партиях каждого компонента суспензий прекурсоров.

Для определения свойств полимера ПКС-21М, порошков бора аморфного, сернокислого кобальта и подготовленных рабочих растворов и суспензий прекурсоров были выбраны следующие методики: агрегатное состояние веществ определялось по ГОСТ 208411, твердая фаза полимера определялась весовым методом по достижению постоянной массы вещества при нагреве до 140°C (ГОСТ 17537), влажность порошка – по ГОСТ 9758, условная вязкость суспензий прекурсоров – на приборе ВЗ-246 (ГОСТ 8420), дисперсность частиц (удельная поверхность $S_{уд}$, м²/кг) – на приборе «Анализетте-22», плотность – ареометром по ГОСТ 18481–81.

В исходном состоянии исследуемый полимер представлял собой однородный темно-коричневый материал без механических включений, твердая фаза составляла 72–75% (по массе); бор аморфный – однородный сыпучий порошок черного цвета с дисперсностью частиц $S_{уд}=980\text{--}1050$ м²/кг, влажность порошка: 3%; сернокислый кобальт – однородный сыпучий порошок розового цвета с дисперсностью частиц $S_{уд}=700\text{--}780$ м²/кг, влажность: 5%.

Проведены экспериментальные исследования технологических параметров синтеза прекурсоров на основе керамообразующих полимеров – определены продолжительность размола модифицирующих компонентов, дисперсность частиц, содержание твердой фазы полимера, условная вязкость и плотность суспензии. Критерии оценки качества суспензий прекурсоров – содержание твердой фазы, условная вязкость, плотность.

Исследовано влияние длительности помола модифицирующих компонентов ($V_{ам}$, CoSO_4) на дисперсность порошков ($S_{уд}$) и режимов сушки – на их влажность. Установлено, что увеличение длительности помола с 10 до 40 ч приводит к повышению удельной поверхности порошков. Определена продолжительность размола для модифицирующих компонентов: 20 и 30 ч – для бора аморфного и сернокислого кобальта; удельная поверхность соответственно: 1530–1560 и 1300–1400 м²/кг. Режим сушки, обеспечивающий влажность порошков $\leq 1\%$, для этих модифицирующих компонентов: 150°C в течение 1 ч.

Проведены исследования свойств изготовленных опытных образцов суспензий прекурсоров керамообразующего полимера ПКС-21М, состоящих из рабочих растворов прекурсоров и модифицирующих добавок – бора аморфного и сернокислого кобальта. Установлено, что с увеличением содержания модифицирующих добавок ($V_{ам}$, $CoSO_4$) концентрация твердой фазы, условная вязкость и плотность увеличиваются пропорционально количеству введенных наполнителей: концентрация твердой фазы прекурсора – с 72,6 до 77% (по массе); условная вязкость – с 20 до 35 с; плотность – с 660 до 770 кг/м³.

Исследованные прекурсоры на основе керамообразующих полимеров использовались для производства опытных образцов тонкопленочных покрытий. Характерной особенностью технологического процесса получения тонкопленочных покрытий из полимерных прекурсоров является твердофазный синтез керамического слоя на поверхности волокон по всему объему материала.

Формирование тонкопленочных покрытий проходит в несколько стадий: низкотемпературное гелеобразование; низкотемпературное отверждение; низкотемпературное и высокотемпературное отверждение. После отверждения образцы подвергали пиролизу. Формирование покрытия осуществляли в инертной среде при атмосферном давлении. Выход пиролитического остатка составлял 83–89%.

Исследование свойств тонкопленочного покрытия проводилось на образцах износостойкого уплотнительного материала, состоящего из металлических волокон сплава системы Fe(Ni)–Cr–Al–Y. На образцы (40×15×5 мм) наносились экспериментальные составы тонкопленочных покрытий.

Изучены два метода нанесения тонкопленочного покрытия: свободной и вакуумной пропиткой металлических волокон. Исследовали продолжительность пропитки образцов тонкопленочным покрытием (раствор полимера ПКС-21М с модифицирующими добавками: $V_{ам}+CoSO_4$ – от 1 до 3 ч. Пропитка волокон осуществлялась в две стадии. Критерий оценки качества нанесения тонкопленочного покрытия – плотность полученных образцов. Продолжительность каждого цикла нанесения покрытия на образцы методом свободной пропитки составляла 1 ч, при вакуумном методе: 30 мин. Оба метода являются приемлемыми и обеспечивают получение равнозначной плотности образцов: 1,9–1,95 г/см³.

Проведено исследование двух режимов формирования тонкопленочного покрытия при пиролитическом разложении керамообразующего полимера в инертной среде:

- при 700–900°C в течение 1–3 ч;
- при 950–1000°C в течение 0,5–1,5 ч.

Критерий температурно-временных режимов формирования тонкопленочного покрытия – плотность образцов покрытий со стабильной и равномерной структурой: 1,95–2 г/см³.

На основе полученных данных определена оптимальная технологическая схема изготовления тонкопленочного покрытия, включающая следующие производственные циклы:

- двухстадийная пропитка металлических волокон раствором ПКС-21М с модифицирующими добавками $V_{ам}+CoSO_4$;
- сушка образцов после пропитки на воздухе.

Оптимальная технологическая схема изготовления тонкопленочного покрытия позволила получить образцы со стабильной минимальной плотностью: 1,9 г/см³.

Для оптимизации технологической схемы проведено исследование влияния масштабного фактора на процесс формирования тонкопленочного покрытия. Для этого изготовлена серия металлических волокнистых образцов размерами 40×15×5 и 120×45×5 мм. Исследовалось влияние масштабного фактора образцов из металлических волокон на процессы инфильтрации, сушки и формирования тонкопленочного покры-

тия. Критерий оценки влияния масштабного фактора – одинаковая конечная плотность образцов уплотнительного материала. Установлено, что при увеличении габаритов образцов в 3 раза необходимо увеличить продолжительность пропитки в 3 раза – с 1 до 3 ч, сушки – в 1,5 раза – с 15 до 24 ч, формирования в вакуумной печи при температуре 700°C – в 2 раза – с 1 до 2 ч.

По оптимальной технологической схеме изготовлены образцы для исследования жаростойкости, термостойкости, коррозионной стойкости и истираемости пористых материалов из волокон сплава системы $\text{Fe}(\text{Ni})\text{-Cr-Al-Y}$ с тонкопленочным покрытием.

На рис. 1 показана жаростойкость образцов износостойкого уплотнительного материала системы $\text{Fe}(\text{Ni})\text{-Cr-Al-Y}$ с тонкопленочным покрытием. Применение тонкопленочного покрытия для износостойкого уплотнительного волокнистого металлического материала обеспечивает его работоспособность при температуре 1100°C в течение 100 ч без разрушения, в то время как без покрытия уплотнительный материал разрушается вследствие сильного его окисления.



Рис. 1. Жаростойкость (при 1100°C) образцов износостойкого уплотнительного материала системы $\text{Fe}(\text{Ni})\text{-Cr-Al-Y}$ с тонкопленочным покрытием (●) и без покрытия (○)

Введение сернокислого кобальта позволило существенно повысить прочность сцепления покрытия с металлическим волокном, снизить пористость защитного слоя и повысить его жаростойкость при высоких температурах (1100°C).

На рис. 2 приведена морфология образцов уплотнительного материала из дискретных металлических волокон с тонкопленочным покрытием после испытания при температуре 1100°C в течение 100 ч. Образцы износостойкого уплотнительного материала сохраняют свою целостность при термоциклических испытаниях.

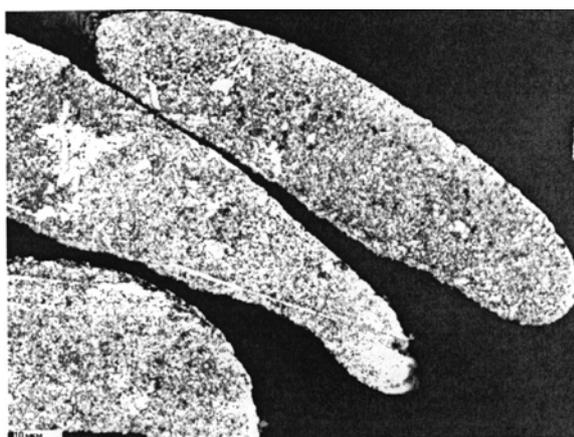


Рис. 2. Морфология образцов уплотнительного материала с тонкопленочным покрытием ($\times 1000$)

Высокая противоокислительная стойкость тонкопленочного покрытия является следствием образования на поверхности тонких дискретных металлических волокон (диаметр волокна: 5 мкм, длина: 0,5–1 мм) сплошной стеклокерамической пленки системы $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2$, обладающей высокой адгезией к волокнам.

Введение мелкодисперсного порошка аморфного бора в количестве 1–3% позволило существенно расширить температурный интервал работоспособности покрытия, снизить окисляемость материала на ранних стадиях нагрева вследствие образования стеклофазы, содержащей B_2O_3 .

Введение мелкодисперсного порошка аморфного бора в количестве 1–3% позволило существенно расширить температурный интервал работоспособности покрытия, снизить окисляемость материала на ранних стадиях нагрева вследствие образования стеклофазы, содержащей B_2O_3 .

Введение мелкодисперсного порошка аморфного бора в количестве 1–3% позволило существенно расширить температурный интервал работоспособности покрытия, снизить окисляемость материала на ранних стадиях нагрева вследствие образования стеклофазы, содержащей B_2O_3 .



Рис. 3. Внешний вид образцов пористого износостойкого материала с тонкопленочным покрытием

На рис. 3 приведен внешний вид образцов пористого износостойкого материала из дискретных металлических волокон с тонкопленочным покрытием после испытания на окисляемость и термостойкость. Покрытие на образцах – плотное без трещин, равномерно распределено по всему объему волокна.

В таблице приведены основные свойства уплотнительного износостойкого материала системы Fe(Ni)–Cr–Al–Y с тонкопленочным покрытием*.

Основные технические характеристики уплотнительного материала с тонкопленочным покрытием

Характеристика	Значение характеристики
Плотность, г/см ² : без покрытия с покрытием	≤1,85 ≤1,9–2,0
Рабочая температура, °С: без покрытия с покрытием	900 1100
Истираемость (соотношение износа уплотнительного материала к износу торца лопатки при врезании) при температуре 1100°С: без покрытия с покрытием	Материал неработоспособен 5:1
Термостойкость материала с покрытием при 20↔1100°С, цикл (1 цикл: 1 мин)	100 Без разрушения

Термостойкость уплотнительного материала с покрытием исследовали на образцах $\varnothing 50$ мм, припаянных к металлической подложке из сплава ВЖ101, с последующей пропиткой суспензией прекурсора и формированием покрытия при температуре 700°С. Образцы нагревали до 1100°С, затем охлаждали до комнатной температуры, количество теплосмен: 100. Все образцы прошли испытания без разрушения и образования трещин, что свидетельствует о высокой термостойкости покрытия.

Исследование истираемости проводили на образцах 75×50×5 мм. Методика испытаний основана на измерении износа при контактном воздействии образцов из уплотнительного материала и материала лопатки при их сближении на определенную величину с заданной скоростью и моделирует процессы, имеющие место в двигателях ГТД. Испытания на истираемость показали, что максимальная глубина канавки в исследуемом материале составляет 0,4–0,5 мм при среднем износе контртела 0,1–0,2 мм, истираемость составляет (2÷5):1, что для условий испытаний при высокой температуре (до 1100°С) является хорошим показателем.

Эрозионная стойкость уплотнительного волокнистого материала с тонкопленочным покрытием определялась в соответствии с методикой исследования эксплуатационных характеристик (ММ 1-595-3-147–2002) при следующем режиме испытаний: угол атаки составляет 30 град, давление воздуха: 0,49 МПа, зернистость корунда: 10 мкм, объем электрокорунда: 5 см³.

Испытания уплотнительного материала с тонкопленочным покрытием на эрозионную стойкость показали высокие результаты – эрозионная стойкость составляет 1360–1500 ед.

*Соисполнители работы: В.П. Мигунов, Д.П. Фарафонов.

Исследование коррозионной стойкости материала с покрытием проводили при температурах 700, 800 и 900°C в камере солевого тумана, камере тропического климата и в промышленной атмосфере. Полученные результаты свидетельствуют, что с повышением температуры испытания с 700 до 900°C скорость сульфидной коррозии остается на одном уровне. Результаты исследований в различных климатических условиях показывают, что тонкопленочные покрытия обладают высокой коррозионной стойкостью в условиях тропической и промышленной атмосферы, не снижают коррозионной стойкости уплотнительного материала из волокон системы Fe(Ni)–Cr–Al–Y.

Разработанные тонкопленочные покрытия повышенной окислительной стойкости на основе керамообразующих полимеров могут использоваться при изготовлении истираемых уплотнений проточной части компрессора и турбины ГТД, что позволит снизить износ по торцам дорогостоящих лопаток, получив экономию топлива путем повышения КПД компрессора, увеличить их ресурс работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мигунов В.П., Ломберг Б.С. Пористоволокнистые металлические материалы для звукопоглощающих и уплотнительных материалов /В сб. «75 лет. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2007»: Юбилейный науч.-техн. сб. /Под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ. 2007. С. 270–275.
2. Солнцев С.С. Высокотемпературные композиционные материалы и покрытия на основе стекла и керамики /В сб. «75 лет. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2007»: Юбилейный науч.-техн. сб. /Под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ. 2007. С. 90–98.
3. Солнцев С.С., Розененкова В.А., Исаева Н.В., Швагирева В.В. Применение стеклокерамических материалов и покрытий в авиакосмической технике /В сб. «70 лет. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2002»: Юбилейный науч.-техн. сб. /Под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: МИСиС, ВИАМ. 2002. С. 137–150.

REFERENCES LIST

1. Migunov V.P., Lomberg B.S. Poristovoloknistye metallicheskie materialy dlja zvukopogloshhajushih i uplotnitel'nyh materialov [Porous and fibrous metallic materials for sound and sealing materials] /V sb. «75 let. Aviacionnye materialy. Izbrannye trudy «VIAM» 1932–2007»: Jubilejnyj nauch.-tehn. sb. /Pod obshh. red. E.N. Kablova. M.: VIAM. 2007. S. 270–275.
2. Solncev S.S. Vysokotemperaturnye kompozicionnye materialy i pokrytija na osnove stekla i keramiki [High-temperature composite materials and coatings based on glass and ceramics] /V sb. «75 let. Aviacionnye materialy. Izbrannye trudy «VIAM» 1932–2007»: Jubilejnyj nauch.-tehn. sb. /Pod obshh. red. E.N. Kablova. M.: VIAM. 2007. S. 90–98.
3. Solncev S.S., Rozenenkova V.A., Isaeva N.V., Shvagireva V.V. Primenenie steklokeramicheskikh materialov i pokrytij v aviakosmicheskoj tehnikе [Application of glass-ceramic materials and coatings in aerospace engineering] /V sb. «70 let. Aviacionnye materialy. izbrannye trudy «VIAM» 1932–2002»: Jubilejnyj nauchn.-tehn. sb. /Pod obshh. red. E.N. Kablova. M.: MISiS, VIAM. 2002. S. 137–150.