

УДК 629.7.023.224:629.7.03-223.2

DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s5-56-60

П.В. Матвеев<sup>1</sup>, С.А. Будиновский<sup>1</sup>, Д.А. Чубаров<sup>1</sup>

## ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ЖАРОСТОЙКИХ ПОДСЛОЕВ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ТЗП

*Рассмотрена возможность создания ионно-плазменных жаростойких соединительных подслоев для теплозащитных покрытий (ТЗП) с повышенным содержанием алюминия в  $\beta$ -фазе. Показано, что при температурах 1150–1200°C на подслоях системы (Ni–Cr–Al–R)+(Al–Ni–Y), где R – Y, Ta, Re, Hf, при циклических испытаниях происходит скол керамического слоя ТЗП после 30–40 циклов испытаний. По результатам микроследования образцов после испытаний установлено наличие во внешнем жаростойком соединительном слое (ЖСС) тугоплавких элементов, диффундировавших из конденсированного слоя покрытия. Это привело к критическому росту кляящего оксидного слоя и, как следствие, к сколу керамического слоя. Для устранения данного эффекта была предложена технология двойного алюминирования жаростойкого подслоя, при котором после нанесения слоя алюминиевого сплава на конденсированный слой и вакуумного диффузационного отжига наносили второй слой алюминиевого сплава и проводили повторный отжиг. Показано, что повышение концентрации алюминия во внешнем слое жаростойкого покрытия обеспечивает образование гомогенного оксидного слоя меньшей толщины, что повышает время до скола керамического слоя до двух раз.*

**Ключевые слова:** ионно-плазменные покрытия, жаростойкие покрытия, теплозащитные покрытия, жаростойкие связующие слои, термически выращенный оксид.

*Possibility of formation of ion-plasma heat-resistant bonding sub-layers for thermal barrier coatings (TBCs) with an increased content of aluminum in  $\beta$ -phase was considered. It was shown that during cyclic tests of TBCs with (Ni–Cr–Al–R)+(Al–Ni–Y) sub-layers, where R – Y, Ta, Re and H, at 1150–1200°C, chipping of the ceramic layer of TBC happened after 30–40 cycles. Microstructural studies of specimens after thermal cycling tests showed the presence of refractory elements (diffused from the condensed layer of the coating) in the heat-resistant bonding layer. That caused a critical growth of bonding oxide layer and, as a consequence, chipping of the ceramic layer. A technology of double-staged aluminizing of the heat-resistant sub-layer was suggested for elimination of this defect. Upon deposition of an Al alloy layer on the condensed layer, it was subjected to vacuum diffusion annealing followed by deposition of the second Al layer and a repeated annealing. It was shown that an increase in aluminum content in the external layer of the heat-resistant coating provides formation of homogeneous oxide layer of lower thickness that increases the time before chipping of the ceramic layer more than two times.*

**Keywords:** ion-plasma coatings, heat-resistant coatings, thermal barrier coatings, heat-resistant bonding layers, thermally grown oxide.

<sup>1</sup>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

### Введение

В настоящее время применение теплозащитных покрытий (ТЗП) является одним из наиболее эффективных и перспективных методов повышения рабочих температур деталей газотурбинных двигателей (ГТД) и увеличения срока их службы. Наиболее широко применяемыми являются теплозащитные покрытия на основе оксида циркония, стабилизированного оксидами редкоземельных металлов. Самый известный из них – состав 7YSZ (yttria stabilized zirconia) – обеспечивает работоспособность охлаждаемых деталей ГТД при температурах до 1150°C. Развитие перспективных ГТД требует все большего повышения температуры газа в турбине. В настоящее время ведутся разработки ТЗП, которые смогли бы обеспечить работу деталей при температурах до 1200°C (с кратковременными забросами до 1250°C) [1–10].

Но даже при таких температурах возникают проблемы с термостойкостью ТЗП, выражющиеся в сколе керамического слоя (КС). Термостойкость ТЗП зависит от нескольких факторов, возникающих при высокотемпературной наработке. Все эти факторы исследованы и опубликованы в многочисленных зарубежных и отечественных статьях, из них можно выделить следующие основные:

- чрезмерный рост оксидного слоя TGO (thermally grown oxide);
- скол КС вследствие прогрессирующей деформации ЖСС подслоя;
- изменение фазового и структурного состава КС (спекание);
- повреждение КС агрессивными продуктами сгорания топлива.

Основными направлениями по оптимизации ТЗП и увеличению их термостойкости являются:

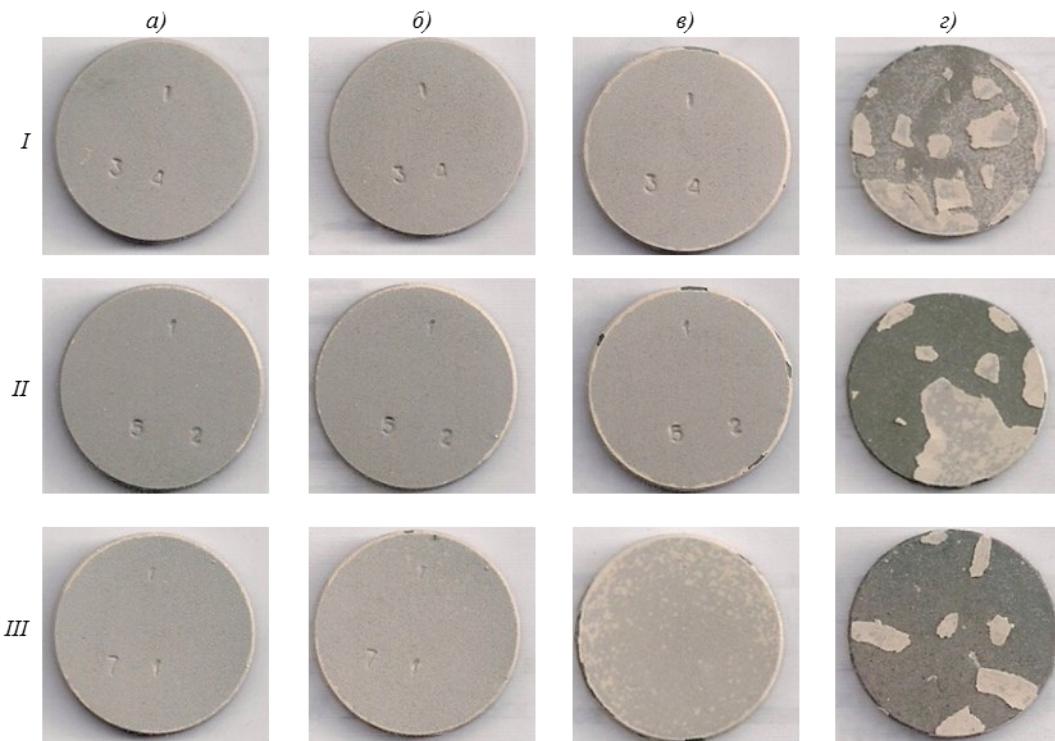


Рис. 1. Внешний вид образцов (с ТЗП) после испытаний на циклическую термостойкость при 1200°C в течение 5 (а), 9 (б), 20 (в) и 50 ч (г): I – СДП-41+ВСДП-16+(Zr–Y–Gd–O); II – ВСДП-3+ВСДП-16+(Zr–Y–Gd–O); III – ВСДП-4+ВСДП-16+(Zr–Y–Gd–O)

- разработка новых составов КС;
- изменение конструкции ТЗП (например, введение дополнительных защитных слоев);
- оптимизация жаростойкого подслоя.

При этом использование ТЗП при температурах эксплуатации от 1200°C и выше должно сопровождаться применением жаростойкого подслоя, который может обеспечить кратковременную защиту изделия в случае скола керамического слоя и повышение рабочей температуры изделия до 1250–1300°C.

В данной статье рассмотрена возможность применения ионно-плазменных жаростойких покрытий системы (Ni–Cr–Al–R)+(Al–Ni–Y), где R – Y, Ta, Re, Hf, в качестве жаростойких подслоев для перспективных ТЗП [11–19].

### Материалы и методы

Испытания на термостойкость проводили на специальном стенде для термоциклирования на образцах диаметром 25 мм и толщиной 3 мм из интерметаллидных никелевых сплавов ВКНА-1В и ВКНА-25 [20]. Один цикл испытания: выдержка при заданной температуре в течение 45 мин и последующее охлаждение на воздухе в течение 15 мин.

Металлографические исследования проводили на микроскопе Olympus GX51. Снимки получены с помощью растровой электронной микроскопии на микроскопе JSM-6490LV. Определение локального химического состава образцов проведено на установке JCMA-733.

### Результаты

Для первоначальной отработки жаростойких покрытий в качестве ЖСС ТЗП на установке МАП-2 ионно-плазменным методом на образцы были нанесены конденсационно-диффузионные жаростойкие покрытия, способные обеспечить защиту сплавов в случае скола керамического слоя – в частности, хорошо зарекомендовавшие себя при испытаниях на сплавах ВКНА-1В и ВКНА-25 при температурах 1250–1300°C: СДП-41 (Ni–Cr–Al–Ta–Re–Y–Hf)++ВСДП-16 (Al–Ni–Y), ВСДП-3 (Ni–Cr–Al–Re–Y–Hf)+ВСДП-16, ВСДП-4 (Ni–Cr–Al–Hf)+ВСДП-16.

Далее на выбранные жаростойкие подслои на установке УОКС-2 методом магнетронного распыления нанесен керамический слой Zr–Y–Gd–O. Образцы с полученным ТЗП поставлены на циклические испытания при температуре 1200°C; скол КС наблюдался после 30–50 циклов испытаний. Внешний вид образцов после испытаний приведен на рис. 1.

Для получения дополнительных данных проведены испытания при 1150°C. Графики удельного изменения массы в процессе испытаний представлены на рис. 2. Видно, что при указанной температуре испытаний скол КС происходит после 40 (в случае подслоя ВСДП-4) и 100 циклов испытаний (для подслоев ВСДП-3 и СДП-41).

После циклических испытаний на термостойкость проведен микроанализ образцов, по результатам которого установлено наличие во внешнем

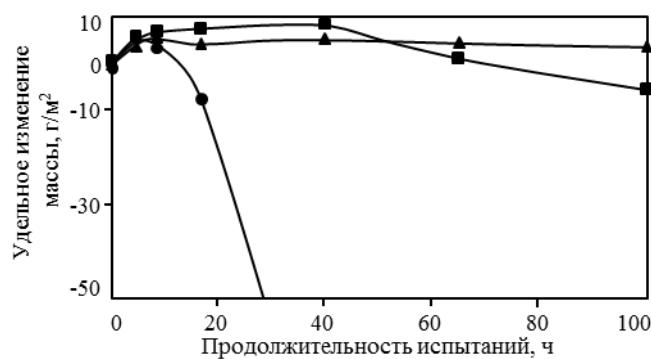
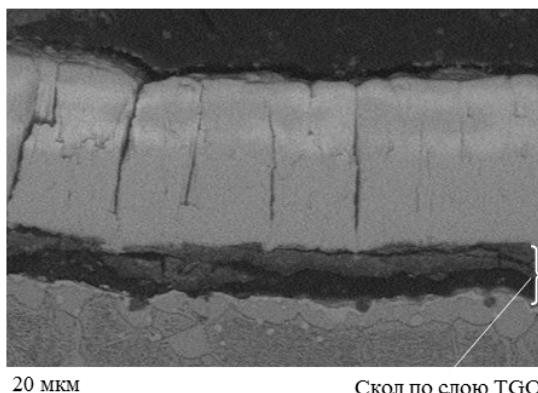


Рис. 2. График удельного изменения массы образцов с ТЗП при испытаниях на термоциклирование при 1150°C: ■ – СДП-41 (100)++ВСДП-16 (80)+(Zr-Y-Gd-O); ▲ – ВСДП-3 (100)++ВСДП-16 (80)+(Zr-Y-Gd-O); ● – ВСДП-4 (100)++ВСДП-16 (80)+(Zr-Y-Gd-O)

*a)*

20 мкм

Скол по слою TGO

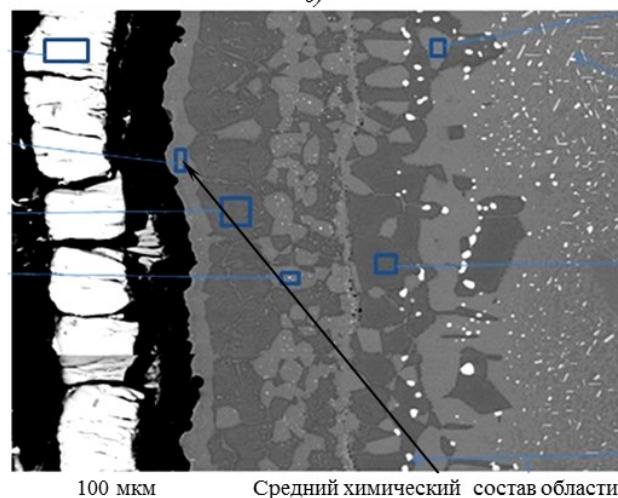
*б)*Средний химический состав области:  
48,6Ni–11,9Al–5,4Cr–2,7Ta–2,1W (% по массе)

Рис. 3. Микроструктура (*a* – ×700; *б* – ×440) образца из сплава ВКНА-25 с ТЗП с подслоем ВСДП-3+ВСДП-16 (*a*), СДП-41+ВСДП-16 (*б*) после 50 циклов испытаний при 1150°C:

*a* – получена с помощью растровой электронной микроскопии; *б* – по результатам рентгеноспектрального анализа

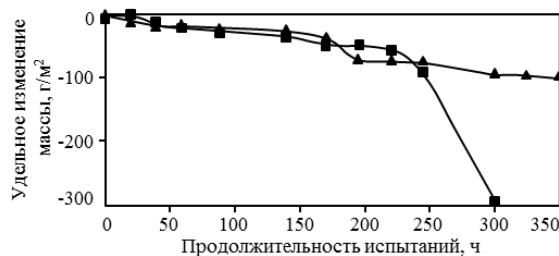


Рис. 4. График удельного изменения массы образцов с ТЗП с оптимизированными ЖСС при испытаниях на термоциклирование при 1150°C: ▲ – СДП-41+ВСДП-16+т/o+ВСДП-16+(Zr-Y-Gd); ■ – ВСДП-3+ВСДП-16+т/o+ВСДП-16+(Zr-Y-Gd)

Средний химический состав области:  
72,2Ni–17,1Al–5,3Cr–2,7Co–1Ta–1W (% по массе)

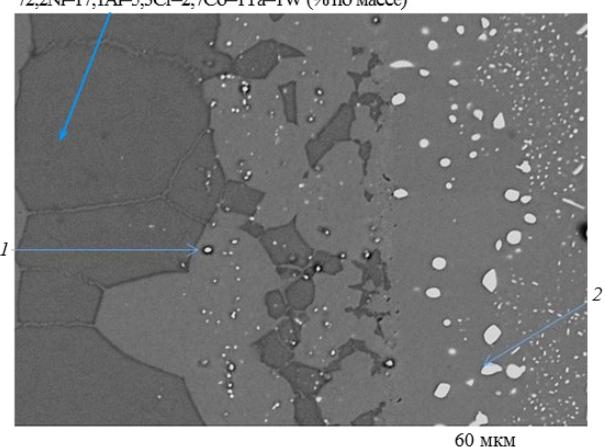


Рис. 5. Микроструктура (×940) образца из сплава ВКНА-25 с ТЗП с жаростойким подслоем СДП-41+ВСДП-16+т/o+ВСДП-16 после 80 циклов испытаний при 1150°C, полученная по результатам рентгеноспектрального микроанализа

слое жаростойкого покрытия тугоплавких элементов, диффундировавших из конденсированного слоя покрытия, а также кобальта – из подложки (в случае сплава ВКНА-25). Наличие этих элементов вызвало критический рост клеящего оксидного слоя TGO и, как следствие, привело к его сколу. Снимки, полученные с помощью растровой электронной микроскопии, и результаты рентгеноспектрального микроанализа образцов после испытаний представлены на рис. 3.

По данным научно-технической литературы известно, что одними из наиболее широко применяющихся за рубежом подслоев являются платиноалюминидные покрытия, которые представляют собой  $\beta$ -фазу (NiAl), легированную платиной, состава, близкого к стехиометрическому. Известно также, что  $\beta$ -фаза стехиометрического состава имеет ТКЛР, наиболее близкий (среди алюминидов никеля) к КТР керамических материалов [21–23].

На основании этих данных для оптимизации состава вышеуказанных ионно-плазменных ЖСС предложена технология двойного аллитирования жаростойкого подслоя, при котором после нанесения слоя алюминиевого сплава на конденсированный слой и вакуумного диффузационного отжига наносили второй слой алюминиевого сплава и проводили повторный отжиг. Технология должна привести к получению во внешнем слое жаростойкого покрытия  $\beta$ -фазы (NiAl) с как можно более высоким содержанием алюминия. Таким образом получены следующие жаростойкие подслои:

- СДП-41+ВСДП-16+ТО+ВСДП-16;
- ВСДП-3+ВСДП-16+ТО+ВСДП-16,

где ТО – термическая обработка.

На образцы с покрытиями также нанесен керамический слой Zr–Gd–Y–O, и проведены повторные циклические испытания при 1150°C, результаты которых приведены на рис. 4. После оптимизации ЖСС время до скола КС увеличилось в 3 раза.

#### 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. Кузнецов В.П., Лесников В.П., Конакова И.П., Петрушин Н.В., Мубояджян С.А. Структура и фазовый состав монокристаллического сплава ВЖМ-4 с газоциркуляционным защитным покрытием //МиТОМ. 2011. №3. С. 28–32.
3. Морозова Г.И., Тимофеева О.Б., Петрушин Н.В. Особенности структуры и фазового состава высококорниевого никелевого жаропрочного сплава //МиТОМ. 2009. №2. С. 10–16.
4. 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. Сер. «Машиностроение». 2011. №SP2. С. 26–37.
5. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Базылева О.А. Материалы для высоконагруженных деталей газотурбинных двигателей //Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение». 2011. №SP2. С. 13–19.
6. Будиновский С.А., Мубояджян С.А., Гаямов А.М., Степанова С.В. Ионно-плазменные жаростойкие покрытия с композиционным барьерным слоем для защиты от окисления сплава ЖС36-ВИ //МиТОМ. 2011. №1. С. 34–40.
7. Будиновский С.А., Мубояджян С.А., Гаямов А.М., Матвеев П.В. Разработка ионно-плазменных жаростойких металлических слоев теплозащитных покрытий для охлаждаемых рабочих лопаток турбин //МиТОМ. 2013. №11. С. 16–21.
8. Будиновский С.А. Применение аналитической моде-

Проведен химический анализ образцов с данными покрытиями. Показано повышение содержания алюминия во внешнем слое жаростойкого покрытия – с 12 до 17% (по массе), а также снижение содержания в нем таких тугоплавких элементов, как Та и W (рис. 5).

Очевидно, что дальнейшие исследования в области оптимизации состава ионно-плазменных ЖСС для перспективных ТЗП, применяемых при температурах 1200°C и выше, должны заключаться в получении оксидного слоя, состоящего только из  $Al_2O_3$ , для чего может применяться технология двойного аллитирования. Применение технологии двойного аллитирования возможно совместно с оптимизированными режимами отжига, использованием альтернативного легирования алюминидного слоя (замена Y на La или Hf) и/или введением дополнительных карбидных или нитридных слоев, препятствующих появлению в ЖСС элементов сплава подложки.

#### Обсуждение и заключения

Исследование образцов из сплавов ВКНА-1В и ВКНА-25 с теплозащитными покрытиями, включающими жаростойкие подслои системы (Ni–Cr–Al–R)+(Al–Ni–Y), где R – Y, Ta, Re, Hf, после испытаний на циклическую жаростойкость показало наличие во внешнем слое ЖСС тугоплавких элементов, провоцирующих критический рост клеящего оксидного слоя и, как следствие, скол керамического слоя.

По результатам повторных исследований циклической жаростойкости при 1150°C образцов из сплавов ВКНА-1В и ВКНА-25 с ТЗП видно, что применение технологии двойного аллитирования ионно-плазменных ЖСС позволяет повысить время до скола керамического слоя – до 2 раз (с 30–40 циклов «нагрев–охлаждение» до 100 циклов) в сравнении с серийной технологией получения конденсационно-диффузионных покрытий.

- ли определения упругих механических и термических напряжений в многослойной системе в решении задач по созданию жаростойких алюминидных покрытий //Упрочняющие технологии и покрытия. 2013. №3. С. 3–11.
9. Muboyadzhyan S.A., Kablov E.N. Vacuum plasma technique of protective coatings production of complex alloys //MiTOM. 1995. №2. С. 15–18.
10. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А., Будиновский С.А., Помелов Я.А. Ионно-плазменные защитные покрытия для лопаток газотурбинных двигателей //Конверсия в машиностроении. 1999. №2. С. 42–47.
11. 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. 12–15.
12. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Вершков А.В. Редкие металлы и редкоземельные элементы – материалы современных и будущих высоких технологий //Труды ВИАМ. 2013. №2. Ст. 01 (viam-works.ru).
13. 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.
14. Мубояджян С.А., Луценко А.Н., Александров Д.А., Горлов Д.С. Исследование возможности повышения служебных характеристик лопаток компрессора ГТД методом ионного модифицирования поверхности //Труды ВИАМ. 2013. №1. Ст. 02 (viam-works.ru).
15. Чубаров Д.А., Матвеев П.В. Новые керамические материалы для теплозащитных покрытий рабочих лопаток ГТД //Авиационные материалы и технологии. 2013. №4. С. 43–46.
16. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Ионное травление и модификация поверхности ответственных деталей машин в вакуумно-дуговой плазме //Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение». 2011. №SP2. С. 149–163.
17. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Теплозащитные покрытия для лопаток турбин высокого давления перспективных ГТД //Металлы. 2012. №1. С. 5–13.
18. 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.
19. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Жаростойкие и теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 60–70.
20. Базылева О.А., Аргибаева Э.Г., Туренко Е.Ю. Жаропрочные литейные интерметаллидные сплавы //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 57–60.
21. Mumm D.R., Evans A.G., Spitsberg I.T. Characterization Of A Cyclic Displacement Instability For A Thermally Grown Oxide In A Thermal Barrier System //Acta Materials. 2001. V. 49. P. 2329–2340.
22. Haynes J.A., Pint B.A., Porter W.D., Wright I.G. Comparison of thermal expansion and oxidation behavior of various high-temperature coating materials and superalloys //Materials at high temperatures. 2004. V. 21(2). P. 87–94.
23. Rabiel A., 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.