

УДК 621.385.64:629.7.023.226

Д.А. Чубаров<sup>1</sup>, С.А. Будиновский<sup>1</sup>, А.А. Смирнов<sup>1</sup>**МАГНЕТРОННЫЙ СПОСОБ НАНЕСЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ СЛОЕВ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ**

DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-4-23-30

Рассмотрен магнетронный метод нанесения керамических слоев теплозащитных покрытий, разрабатываемый ВИАМ для защиты рабочих лопаток турбин перспективных газотурбинных двигателей военной и гражданской авиации. Приведено описание самого метода, его достоинств и недостатков, а также спроектированной и установленной в ВИАМ опытной установки магнетронного среднечастотного распыления в среде аргонокислородной плазмы. Дано сравнение микроструктуры керамического слоя, полученного с помощью данного метода, со структурой покрытия, полученного электронно-лучевым осаждением из паровой фазы (EB-PVD) – наиболее широко применяющимся в настоящее время способом при серийном производстве газотурбинных двигателей (ГТД). Приведен рентгенофазовый анализ и измерен коэффициент теплопроводности керамического слоя теплозащитного покрытия (ТЗП), полученного методом магнетронного среднечастотного распыления.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 17.3. «Многослойные жаростойкие и теплозащитные покрытия, наноструктурные упрочняющие эрозионно- и коррозионно-стойкие, износостойкие, антифреттинговые покрытия для защиты деталей горячего тракта и компрессора ГТД и ГТУ» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

**Ключевые слова:** теплозащитное покрытие, YSZ, газотурбинный двигатель, магнетрон.

The article describes the magnetron sputtering deposition of ceramic layers of thermal barrier coatings developed by VIAM for applying to turbine blades of new GTE in military and civil aviation. The description of the method, its advantages and disadvantages, the description of the experimental magnetron sputtering unit designed and installed by VIAM are also discussed. The comparison between the microstructure of the ceramic layer produced by this method and the microstructure obtained by electron-beam vapor deposition (EB-PVD) is investigated. The article also describes a phase analysis and thermal conductivity of the ceramic layer produced by magnetron sputtering.

The work is executed within the implementation of the complex scientific direction 17.3. «Multilayer heat resistant and heat-protective coatings, nanostructural strengthening erosion and corrosion resistant, antiwear, antifretting coatings for protection of hot path and the GTE parts and GTU compressor» («The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030») [1].

**Keywords:** thermal barrier coating, TBC, YSZ, gas turbine engine, magnetron sputtering.

<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**

Широко используемые в настоящее время жаропрочные материалы на никелевой основе обычно работают в ГТД на предельно допустимых температурах [2]. Для обеспечения работоспособности высокоэффективных двигателей нового поколения необходимы разработка более совершенных систем охлаждения и создание новых жаропрочных материалов [3], а также совершенствование методов защиты деталей горячего тракта ГТД с применением теплозащитных и жаростойких покрытий [4, 5]. Теплозащитные покрытия (ТЗП) рассматриваются как основной вид покрытий для деталей тракта ГТД. Использование ТЗП для охлаждаемых деталей горячего тракта

ГТД позволяет снизить температуру основы конструкционного материала на 50–100°C и более. Актуальная схема типичного керамического слоя теплозащитного покрытия представлена на рис. 1.

На практике в качестве керамического слоя наиболее широко применяется покрытие системы  $ZrO_2-8\%Y_2O_3$  (YSZ). Данный состав обладает комплексом свойств, благодаря которым этот материал является наилучшим [6, 7]. Он имеет один из самых низких среди всех керамических материалов коэффициент удельной теплопроводности при повышенной температуре ( $\leq 2,3$  Вт/(м·К) при 1000°C) из-за высокой концентрации точечных дефектов, а также относительно высокий температурный коэффициент линейного расширения. Для

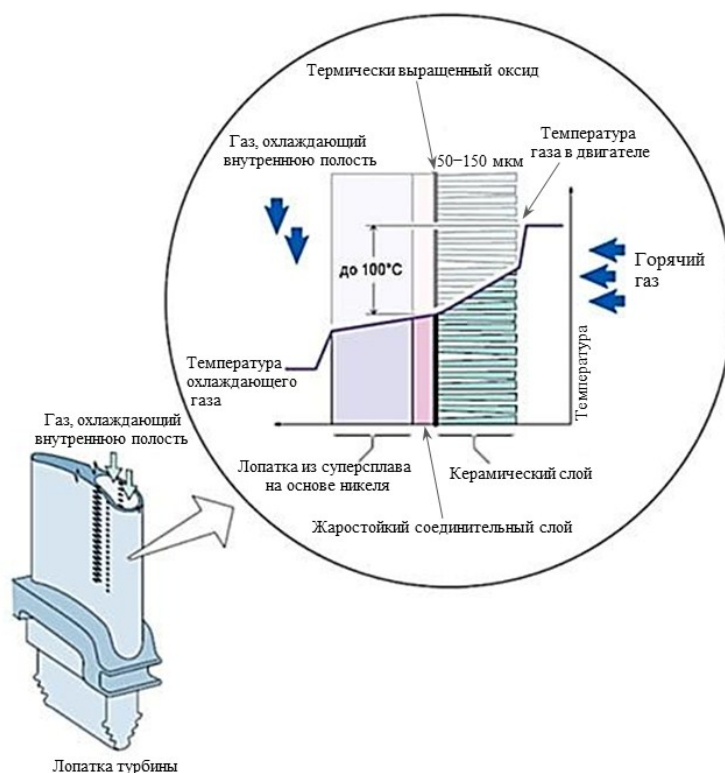


Рис. 1. Схематическое изображение типичной системы ТЗП на рабочей лопатке турбины высокого давления ГТД

предотвращения спекания керамического слоя YSZ рекомендуется не допускать его эксплуатацию при температуре  $>1200^{\circ}\text{C}$  [8].

В настоящее время активно ведется поиск состава керамического слоя, который мог бы заменить покрытие на основе YSZ. В качестве перспективных материалов для ТЗП рассматриваются керамики на основе цирконатов РЗМ типа  $\text{Me}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (где Me: Gd, Nd, Sm, La), которые имеют теплопроводность  $\sim 1-1,5 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$  и не склонны к спеканию при рабочих температурах до  $1200-1400^{\circ}\text{C}$  [9–12].

Нанесение керамических покрытий на металлические основания осуществляется двумя наиболее широко используемыми методами: электронно-лучевое осаждение из паровой фазы (EB-PVD) и атмосферное плазменное напыление (APS). Серийные теплозащитные покрытия с внешним керамическим слоем, нанесенные методом EB-PVD, имеют характерную столбчатую структуру. Рост керамики в виде тонких кристаллитов, ориентированных перпендикулярно к поверхности подложки, и наличие в таком покрытии вертикальных каналов обеспечивает керамическому слою, полученному электронно-лучевым осаждением из паровой фазы (EB-PVD), высокую термостойкость на поверхности металлической подложки в условиях интенсивных теплообмен, характерных в процессе эксплуатации ГТД. Недостатком метода EB-PVD можно назвать громоздкость оборудования и сложность технологиче-

ского процесса нанесения ТЗП. Покрытия, нанесенные методом APS, имеют более низкую теплопроводность, универсальность. Существенным их преимуществом также является низкая стоимость оборудования и производства в сравнении с методом EB-PVD. Однако плазменные ТЗП по эксплуатационным свойствам (термостойкость, эрозионная стойкость) уступают электронно-лучевым, так как не имеют столбчатой структуры. Вследствие быстрого увеличения микроструктурных дефектов в виде микротрещин, параллельных поверхности подложки, а также высокой шероховатости поверхности раздела «керамика–металл» в целом покрытия APS имеют более короткие сроки эксплуатации в отличие от покрытий EB-PVD [13, 14]. Различия в структуре получаемых покрытий представлены на рис. 2.

В последнее время активно разрабатываются новые методы нанесения теплозащитных покрытий, не уступающие по эксплуатационным свойствам (удельной теплопроводности и термостойкости) методу EB-PVD. Одной из наиболее перспективных является разработанная компанией Sulzer Metco технология плазменного физического осаждения паров (PS-PVD), которая является дальнейшим развитием технологии вакуумного плазменного напыления (LPPS). При давлении  $50-200 \text{ Па}$  плазменная струя увеличивается в длину от  $100 \text{ мм}$  до  $1,5 \text{ м}$  по сравнению с обычным процессом плазменного напыления, который

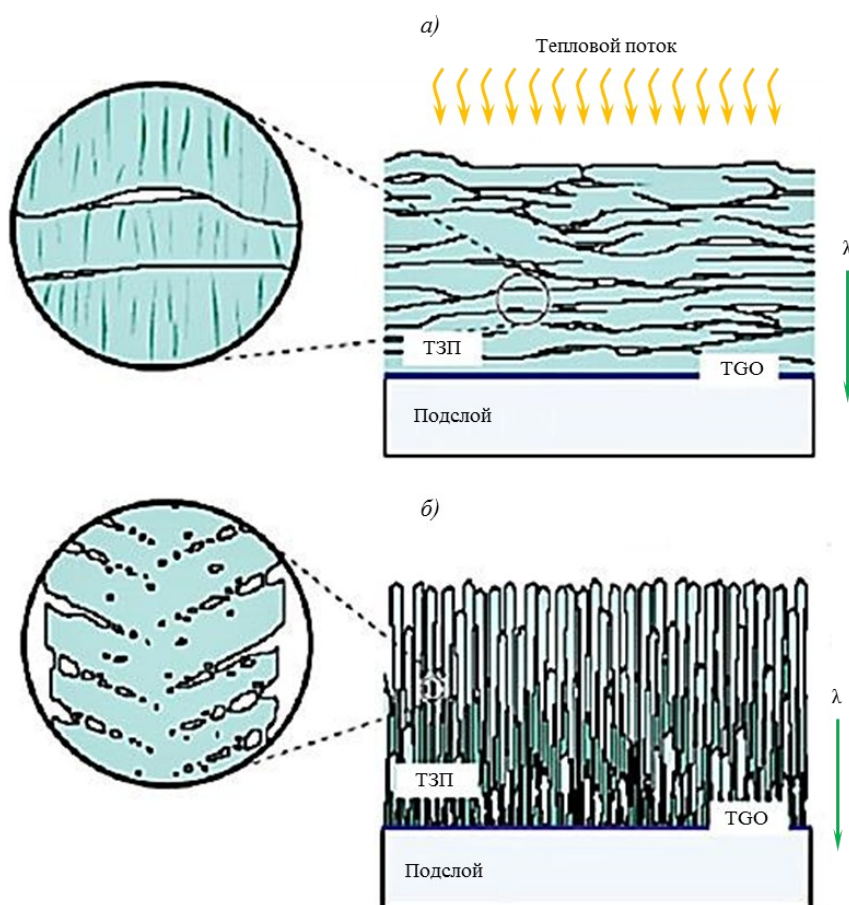


Рис. 2. Схематическое изображение морфологии поры (а) покрытий с низким коэффициентом теплопроводности ( $0,8\text{--}1,0$  Вт/(м·К)), нанесенных плазменным методом, и EB-PVD-покрытий (б), имеющих высокий коэффициент теплопроводности ( $1,5\text{--}1,9$  Вт/(м·К))

работает при давлении  $5\text{--}20$  кПа. При определенных условиях процесса данным методом можно получать структуру покрытия, очень близкую к структуре покрытия, полученного методом EB-PVD [15]. По данным авторов, таким методом можно получать ТЗП с теплопроводностью  $\sim 0,8\text{--}1$  Вт/(м·К) и пористостью  $\sim 15\%$ . Однако сопротивление эрозии у PS-PVD-покрытий значительно ниже, чем у покрытий, полученных методом EB-PVD, и сопоставимо или даже выше, чем у APS-покрытий [16].

В данной работе рассмотрен метод магнетронного среднечастотного распыления мишеней на основе сплавов циркония и гафния с добавлением одного или более РЗМ с последующим плазмохимическим осаждением керамики в среде аргоно-кислородной плазмы.

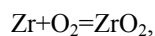
#### Материалы и методы

Магнетронный способ нанесения керамического слоя позволяет синтезировать на поверхности изделия оксидный слой сложного состава в результате плазмохимических реакций взаимодействия кислорода и атомов металлов, выбитых в

процессе бомбардировки мишени ионами аргона. Формирование керамического покрытия происходит непосредственно из металлического пара на поверхности изделия, что не требует предварительного перевода тугоплавких металлов в оксиды в качестве полуфабриката и значительно снижает энергоемкость и трудоемкость процесса в сравнении с аналогами. Использование сплавов из тугоплавких металлов в качестве полуфабрикатов имеет также и свои недостатки. Так, за рубежом в качестве легирующей добавки из редкоземельного металла активно исследуется иттербий (Yb), который в чистом виде имеет температуру кипения  $1196^\circ\text{C}$ , в результате чего его применение для нанесения покрытия магнетронным методом становится невозможно.

Еще одним недостатком магнетронного метода является образование дуги на мишени, ее окисление, вследствие чего через какое-то время распыление прекращается. Этот недостаток можно устранить путем контроля парциального давления кислорода и использования импульсного источника постоянного тока, что позволяет наносить оксидный слой со скоростью  $\sim 10\text{--}12$  мкм/ч.

При реактивном магнетронном распылении согласно уравнению химической реакции для полного окисления 1 моля циркония необходим 1 моль кислорода:



что существенно снижает газовую нагрузку на вакуумную систему оборудования и позволяет регулировать стехиометрический состав осаждающегося керамического слоя. Для получения в этом случае, например, стандартного покрытия YSZ используется мишень из сплава системы Zr-Y(6–8)%, магнетронное распыление которой происходит в среде аргона и кислорода при давлении 0,1–0,66 Па. При больших скоростях роста покрытия и термоактивации обрабатываемого изделия покрытие YSZ имеет столбчатую структуру, необходимую для керамического слоя ТЗП.

Для нанесения керамических слоев ТЗП в ВИАМ разработали установку магнетронного распыления УОКС-2, внешний вид которой показан на рис. 3. Принципиальная схема установки приведена на рис. 4.

Установка содержит четыре пары магнетронов с размерами мишени 100×440 мм. В каждой паре магнетронные распылители расположены друг против друга на расстоянии, достаточном для размещения заслонок, предохраняющих обрабатываемые изделия от попадания распыленных частиц в режиме запуска магнетронного испарителя, и свободного проворачивания изделий, располагаемых на планетарной карусели.

Для окончательной очистки поверхности обрабатываемых изделий в установке предусмотрен газоразрядный источник ионов холловского типа, размещенный на двери установки, предназначенной для ее загрузки. Газоразрядный источник ионов используется также для формирования клеящей пленки из оксида алюминия, так как формирование этой пленки идет при постоянной бомбардировке поверхности ионами аргона источника, и для процесса ассистированного осаждения керамического покрытия.

Для термоактивации поверхности изделий в камере установки предусмотрены нагреватели,



Рис. 3. Внешний вид установки УОКС-2 для осаждения керамических слоев магнетронным распылением

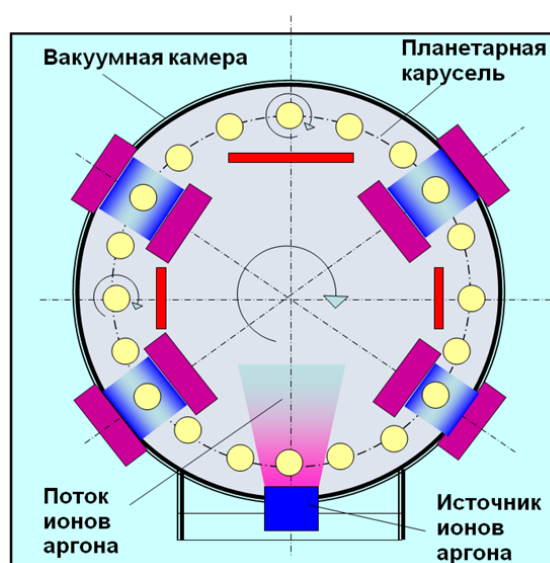


Рис. 4. Принципиальная схема установки УОКС-2 для осаждения керамических слоев магнетронным распылением: ● – обрабатываемые изделия; — нагреватель; — магнетронный распылитель

обеспечивающие радиационный нагрев изделий при формировании на поверхности изделий оксидной пленки и перед началом процесса и непосредственно при осаждении керамического слоя.

Для подачи технологических газов и их смеси предусмотрен газовый блок, обеспечивающий регулирующую подачу аргона в газоразрядный источник ионов, а также в рабочий объем установки и в область расположения каждой из пар работающих магнетронных испарителей.

Планетарный привод перемещения изделий снабжен приводом с двумя степенями свободы, что обеспечивает вращение изделий на осях их размещения при остановленной карусели и при вращении карусели вокруг оси вакуумной камеры установки.

Электрическое питание каждой из пар магнетронных испарителей осуществляется от специально разработанного для установки инверторного источника питания с параметрами: максимальные значения напряжения 600 В и тока 30 А (мощность источника 18 кВт·А), и дуального электрического ключа, переключающего полярность питающего напряжения от одного магнетрона к противоположному с частотой до 40 кГц (среднечастотные источники питания – СЧИП). Такое переключение со средней частотой до

40 кГц обеспечивает работу магнетронов, поверхность которых в процессе распыления в смеси кислорода и аргона также окисляется.

Для ускорения движения ионов к поверхности изделия и дополнительного ее нагрева в установке предусмотрен источник смещения с параметрами: максимальные значения напряжения до 600 В и тока до 10 А, обеспечивающий подачу отрицательного потенциала на изделие с частотой 100 кГц.

### Результаты

По разработанной технологии на установке УОКС-2 нанесен керамический слой состава  $Zr-Y-Gd-Hf-O$ . Проведено металлографическое исследование микроструктуры образцов (поверхности и среза (шлиф)). Микроструктуры керамических слоев, полученных магнетронным методом и электронно-лучевым методом, приведены на рис. 5.

Проведен рентгенофазовый анализ образца с керамическим слоем, дифрактограмма которого представлена на рис. 6. Регистрация дифрактограммы осуществлялась на рентгеновском дифрактометре в монохроматическом  $Cu K_{\alpha}$ -излучении в геометрии Брегга-Брентано. Расшифровка дифрактограмм выполнена с помощью специализированной программы Highscore+. В программе

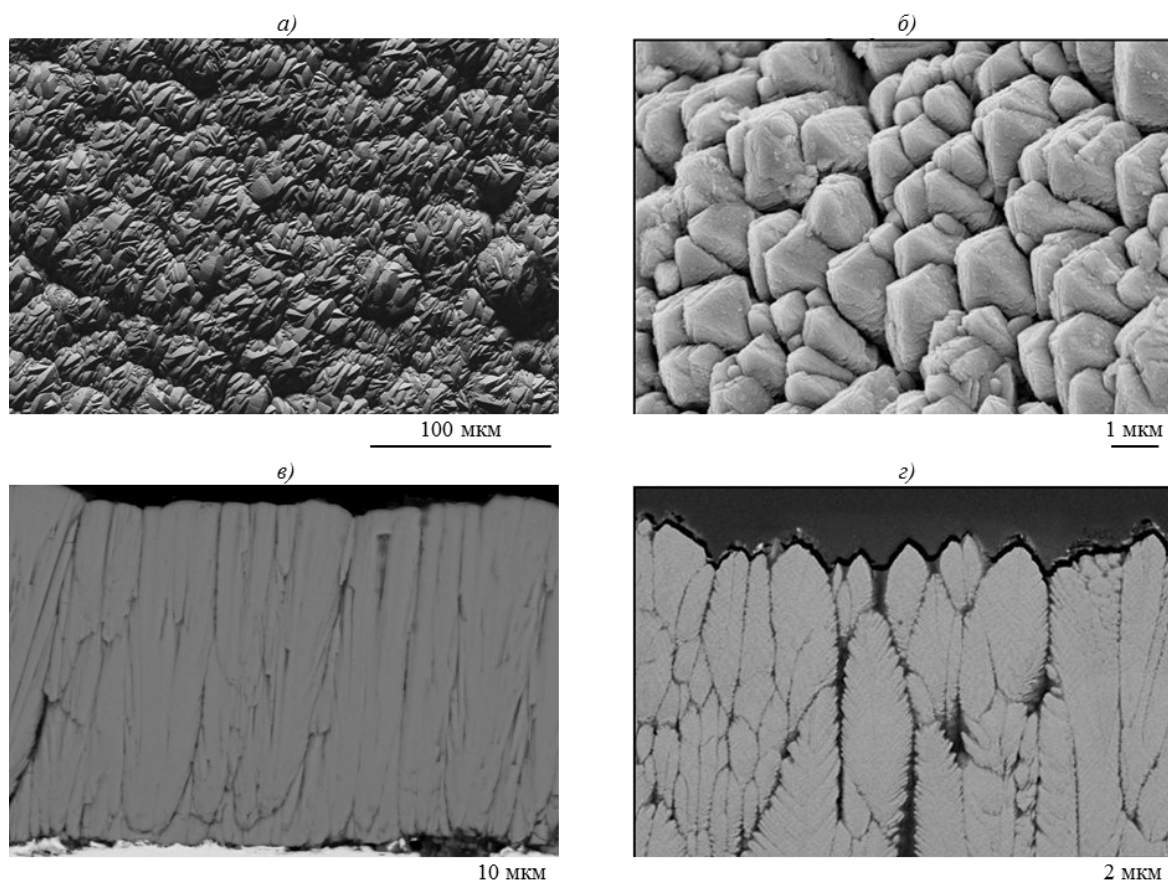


Рис. 5. Микроструктуры керамических слоев (поверхность и шлиф), полученных магнетронным (а, в) и электронно-лучевым методами (б, г)

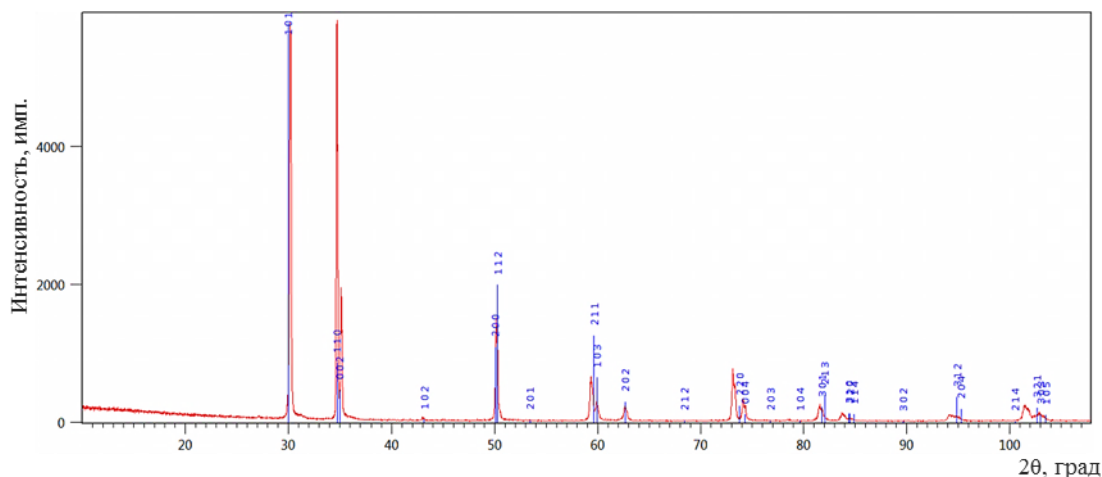


Рис. 6. Дифрактограмма керамического слоя теплозащитного покрытия состава Zr-Y-Gd-Hf-O

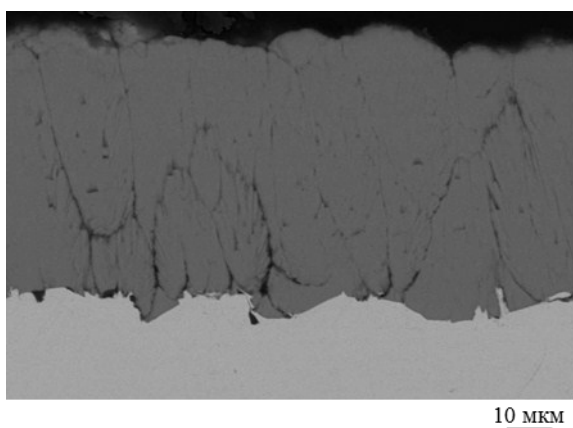


Рис. 7. Микроструктура керамического слоя теплозащитного покрытия состава Zr-Y-Gd-Hf-O после высокотемпературных испытаний при температуре 1400°C



Рис. 8. Внешний вид установки магнетронного среднечастотного распыления УОКС-3

Highscore+ определены межплоскостные расстояния и интенсивности рефлексов. Основываясь на химическом составе покрытия, проведен предварительный отбор фаз, которые возможно присутствуют в исследуемом покрытии. Сопоставляя экспериментальные значения межплоскостных расстояний и интенсивностей со значениями карточек базы PDF2 для предварительно отобранных фаз, определен фактический фазовый состав исследуемых образцов.

Проводились также высокотемпературные испытания образца с керамическим слоем в течение 100 ч в высокотемпературной вакуумной печи. Керамический слой состава Zr-Y-Gd-Hf-O после 100 ч при 1400°C сохраняет столбчатую структуру, видны незначительные изменения, связанные с образованием вертикальных трещин в структуре керамического слоя ТЗП, а также наблюдается частичное спекание керамического слоя. Микроструктура керамического слоя теп-

лозащитного покрытия состава Zr-Y-Gd-Hf-O после испытаний при температуре 1400°C представлена на рис. 7.

Исследования показали, что с помощью данного метода возможно получать столбчатую структуру, схожую со структурой, полученной методом электронно-лучевого нанесения (ЕВ-PVD). Столбчатая структура керамического слоя является оптимальной в связи с тем, что она позволяет снизить коэффициент теплопроводности и повысить термостойкость покрытия. Однако в процессе работы при высоких температурах столбцы подвержены спеканию, что значительно снижает теплозащитный эффект.

Определено, что в образце с керамическим слоем основной фазой является твердый раствор на основе оксида циркония (тетрагональной сингонии), стабилизированного иттрием, а также наблюдается острая текстура {110} и {001}. По результатам рентгенофазового анализа можно

сделать вывод, что фазовый состав керамического слоя, полученного магнетронным методом, схож с полученным электронно-лучевым методом.

Основным параметром эффективности керамического слоя ТЗП является коэффициент теплопроводности ( $\lambda$ ). Измерения полученного магнетронным методом образца проводились на установке NETZSCH LFA427 методом лазерной вспышки. По результатам измерения керамического слоя ТЗП состава Zr–Y–Gd–Hf–O выявлено, что коэффициент теплопроводности при температуре 1400°C составляет 1,7–2 Вт/(м·К).

В настоящее время специалисты ВИАМ отрабатывают технологию нанесения керамического слоя на опытно-промышленной магнетронной установке среднечастотного распыления проходного типа УОКС-3, которая в перспективе может использоваться при серийном нанесении комплексных теплозащитных покрытий на рабочие и сопловые лопатки для применения в новых газотурбинных двигателях военной и гражданской авиации. Внешний вид установки представлен на рис. 8.

#### Обсуждение и заключения

Магнетронный способ получения керамических слоев, разработанный в ВИАМ, позволяет

получать схожую с методом электронно-лучевого осаждения из паровой фазы (ЕВ-PVD) столбчатую структуру, являющуюся оптимальной для керамического слоя теплозащитного покрытия, так как она позволяет как снизить коэффициент теплопроводности, так и повысить термостойкость керамики. Получение толстых (от 50 мкм) керамических слоев с использованием процессов магнетронного распыления является отечественной разработкой и не имеет серийных аналогов как в России, так и за рубежом.

Полученные данным способом на установке УОКС-2 образцы с керамическим слоем состава Zr–Y–Gd–O имеют коэффициент теплопроводности на уровне 1,1–1,5 Вт/(м·К) и после испытаний при температуре 1400°C сохраняют столбчатую структуру.

Разрабатываемая технология нанесения керамического слоя методом магнетронного среднечастотного распыления и новая опытно-промышленная магнетронная установка проходного типа УОКС-3 может найти широкое применение в промышленности для нанесения комплексного ТЗП на рабочие и сопловые лопатки перспективных газотурбинных двигателей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. 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.
3. Гаямов А.М., Будиновский С.А., Мубояджян С.А., Косьмин А.А. Выбор жаростойкого покрытия для жаропрочного никелевого рений-рутениевого сплава марки ВЖМ4 // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2014. №1. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 02.08.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-1-1-1.
4. Смирнов А.А., Будиновский С.А., Матвеев П.В. Исследование влияния величины отрицательного электрического потенциала подложки на скорость осаждения многокомпонентных никелевых покрытий на поверхность жаропрочных литейных сплавов // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2015. №2. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 02.08.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-2-5-5.
5. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А., Будиновский С.А., Луценко А.Н. Ионно-плазменные защитные покрытия для лопаток газотурбинных двигателей // *Металлы*. 2007. №5. С. 23–34.
6. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Вершков А.В. Редкие металлы и редкоземельные элементы – материалы современных и будущих высоких технологий // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2013. №2. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 02.08.2015).
7. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Теплозащитные покрытия для лопаток турбин высокого давления перспективных ГТД // *Металлы*. 2012. №1. С. 5–13.
8. 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.
9. Чубаров Д.А., Будиновский С.А. Выбор керамического материала для теплозащитных покрытий лопаток авиационных турбин на рабочие температуры до 1400°C // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2015. №4. Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 02.08.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-4-7-7.
10. Чубаров Д.А., Матвеев П.В. Новые керамические материалы для теплозащитных покрытий рабочих лопаток ГТД // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №4. С. 43–46.

11. Clarke D.R., Phillpot S.R. Thermal barrier coating materials // *Materialstoday*. 2005. Vol. 8. Issue 6. P. 22–29.
12. Levi C.G. Emerging materials and processes for thermal barrier system // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2004. №8. P. 77–91.
13. Будиновский С.А., Чубаров Д.А., Матвеев П.В. Современные способы нанесения теплозащитных покрытий на лопатки газотурбинных двигателей (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №S5. С. 38–44. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s5-38-44.
14. 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.
15. Будиновский С.А., Смирнов А.А., Матвеев П.В., Чубаров Д.А. Разработка теплозащитных покрытий для рабочих и сопловых лопаток турбины из жаропрочных и интерметаллидных сплавов // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2015. №4. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 02.08.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-4-5-5.
16. 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.