

Увеличение термостойкости теплозащитных покрытий.

Л.Х. Балдаев, В.А. Лупанов (ООО «ТСЗП»)

Нанесение теплозащитных покрытий на лопатки ГТД позволяет значительно повысить их ресурс работы. В связи с этим представляет интерес изыскание материала покрытия с оптимальными свойствами, обеспечивающими выполнение этой задачи. Одним из таких материалов является оксид циркония.

Из всех оксидов (наиболее стойких химических соединений, имеющих высокие температуры плавления), оксид циркония имеет минимальную теплопроводность и наиболее пригоден для целей теплозащиты (рис.1). С увеличением пористости (рис.2) коэффициент теплопроводности значительно падает. Для использования в качестве теплозащиты коэффициент теплопроводности покрытия не должен превышать 3 Вт/м.К.(для лопатки турбины ГТД).

При плазменном напылении керамики пористость покрытия достигает 15-20% и более, а это значит, что коэффициент теплопроводности покрытия $< 1,5$ Вт/м.К

Таким образом, ZrO_2 наиболее пригоден для применения. Однако в отличие от многих оксидов ZrO_2 имеет полиморфизм. При нагреве моноклинная структура ZrO_2 последовательно превращается в тетрагональную и кубическую. Охлаждение приводит к обратной модификации, причем переход из одной формы кристаллической решетки в другую связан с объемным изменением материала и его разрушением (табл.1).

Таблица 1.

Характеристика различных форм кристаллических решеток оксида циркония

Сингония и температурный интервал ее существования	Параметры решетки и плотность материала.	Характеристика существования оксида.
Моноклинная форма (до 1000 °С)	$a=5,16A^0$, $b=5,26A^0, c=5,308$, $\beta=80,8^0$ $\gamma=5,68 \text{ г/см}^3$	$T_{пл} = 2680 + 20^0C$ $T_k = 4300^0C$ Температура спекания выше 1200 ⁰ С
Тетрагональная форма (1000 – 2000 ⁰ С)	$a=5,07A^0, c=5,16A^0$ $\beta=90^0, \gamma=6,10\text{г/см}^3$	- « -
Кубическая форма(более 2000 ⁰ С)	$a = 5,065 A^0, \gamma=6,27$ г/см^3	- « -

С целью стабилизации оксида циркония в кубической (тетрагональной) форме необходимо образование твердых растворов с другими оксидами, кристаллизующимися совместно с ZrO_2 в кубической устойчивой форме. Наиболее изученные и доступные это CaO, MgO, Y_2O_3 , SeO_2 и другие.

В настоящее время в авиационной промышленности используют твердый раствор $ZrO_2 - Y_2O_3$ как наиболее устойчивый. Однако высокую термостойкость имеет лишь частично стабилизированный ZrO_2 из-за образования моноклинной фазы. Такой материал имеет меньший коэффициент термического расширения и большую пористость.

Исследование термостойкости ZrO_2 в зависимости от количества моноклинной фазы показало, что материал покрытия, содержащий 10-15% моноклинной фазы, имеет наибольшую термостойкость. Поэтому в качестве оптимального состава в авиационной промышленности используют ZrO_2 марки ЦИ-7 (с 7% Y_2O_3).

За рубежом порошки оксидов выпускают фирмы "Praxair" и "Sulzer Metco". Порошки стабилизируются 7-20% мас. Y_2O_3 ; 19-24 % мас. MgO, 5-6% мас. CaO

В табл.2 приведены порошковые керамические материалы, выпускаемые иностранными фирмами.

Таблица 2

Керамические порошковые материалы.

Порошок	Марка	Гранулированный состав	Назначение
ZrO_2 5CaO $O,5Al_2O_3$ $O,4SiO_2$	Metco201 NS PVA 1312	-90 +30 мкм	Теплозащита
ZrO_2 20 Y_2O_3	Metco202-NS PVA 36087	-106 +16 мкм	ТЗП для ракет и струйных двигателей
ZrO_2 8 Y_2O_3	Metco203-NS Metco204-NS	-75+45 мкм	Для авиации, камер сгорания, турбины лопатки.
ZrO_2 25 CeO_2 2,5 Y_2O_3	Metco205-NS	-90 +16 мкм	ТЗП
ZrO_2 24MgO	Metco210 PVA1333	-53 +11 мкм	ТЗП до 900 ⁰ С

При использовании ZrO_2 в турбинах высокого давления следует помнить, что ZrO_2 для кислорода не является барьером. Поэтому особое внимание следует обратить на подслоя, играющий роль барьера для кислорода между подложкой и керамикой : он должен быть сплошным (нанесенным HVOF или VPS) и жаростойким сплавом системы MeCrAlY. Особое внимание следует обратить на то, что в системе подложка-покрытие, максимальные напряжения находятся на границе подложка-подслоя. Из этого следует, что снижение уровня этих напряжений, есть условие длительной работы покрытий. Такое снижение можно получить, если подвергнуть деталь после нанесения подслоя отжигу при $T_{отж.} = 0,8T_{пл}$ в течение 4 час. Это укрепит связь с подложкой и снизит напряжение.

Снижение уровня напряжений происходит и при увеличении пористости, что благоприятно и с точки зрения коэффициента термического расширения покрытия, однако это не всегда ведет к улучшению ресурсных характеристик. Так, при использовании спеченных или плавленых керамических материалов, пористость обеспечивается за счет несплошностей между напыленными

порошковыми частицами, и сильное увеличение пористости снижает когезию и, как результат, эрозионную стойкость, и термоусталостную прочность.

Таким образом, исходя из вышесказанного, для обеспечения создания высокороботоспособного теплозащитного покрытия необходимо решить ряд проблем:

- обеспечение коррозионной стойкости подслоя и адгезию как подслоя к основе, так и керамики к подслою,
- получение заданной пористости керамического слоя,
- обеспечение когезионной прочности и эрозионной стойкости керамики,
- обеспечения низкого уровня напряжений в системе подслоя-керамика.

Причем вышеперечисленные проблемы касаются всех деталей горячего тракта газовой турбины лопаток (сопловых и рабочих), камеры сгорания, сопла.

В настоящей работе не рассматривается подслоя как основной объект анализа. Однако полностью обойти его вниманием и использовать стандартный материал системы NiCrAlY будет означать, что неуспех гарантирован. Это связано с тем, что адгезия керамического слоя определяется адгезией оксидной пленки Al_2O_3 , образующийся на границе раздела керамики – подслоя (как сказано выше, ZrO_2 проницаем для кислорода).

Как показывают современные исследования, химическое или наноструктурное модифицирование может обеспечить решение этой задачи. Оптимальным является химически модифицированный NiCrAlY-сплав. Легирование Si, Ta, Ce, Hf, а особенно Si и Ta совместно с Co, позволяет существенно улучшить адгезионную стойкость и плотность промежуточной оксидной пленки, а значит ее коррозионную стойкость и жаростойкость, а также адгезию керамики ZrO_2 - Y_2O_3 .

Однако если мы рассматриваем рабочие лопатки, подвергающиеся интенсивным знакопеременным нагрузкам, желательно иметь покрытие максимально плотное, с высокой адгезией и когезией, низким уровнем напряжений. Данные характеристики не могут быть реализованы в покрытиях при плазменном напылении (на воздухе). Среди газотермических процессов нанесения покрытий оптимальными считаются технологии VPS и LPPS (плазменное напыление в динамическом вакууме или в контролируемой атмосфере при пониженном давлении). Данные методы позволяют получать очень плотные покрытия с высокой адгезией сразу после напыления без термообработки. Границы раздела покрытие – основа обычно очень чистые (без включений), так как для очистки используется дуговой разряд обратной полярности. Высокая себестоимость является единственным недостатком этих методов.

Развитие техники напыления в настоящее время, а именно методов высокоскоростного напыления, позволяет формировать покрытие, практически не уступающее вакуумным покрытиям. В таблице 3 приведены сравнительные характеристики покрытий, полученных различными методами.

Таблица 3

Характеристики покрытий Ni-Co-Cr-Al-V-Si, полученных различными методами.

Метод* напыления	Свойства, полученных покрытий			
	Пористость, %	Адгезия, МПа	Содержание кислорода,%	Дефектность границы раздела,%
Плазменное напыление на воздухе.	3,5-5	25-35	0,3	12
Плазменное напыление в динамическом вакууме(VPS)	0,1-0,2	65-70	0,2	15
Высокоскорост ное напыление HVOF(керосин -кислород) система TOP GUN K2	0,1-0,2	70-80	0,2	3

* - Гранулометрический состав 20-40 мкм, содержание кислорода в исходном материале составляет 0,12%. Параметры покрытий даны без термообработки.

Показанные в таблице 3 параметры покрытий показывают, что практически единственный параметр для HVOF-системы уступает VPS по состоянию границы раздела, однако последующая термообработка практически выравнивает результаты.

В связи с вышеизложенным и результатами наработок по исследованию жаростойких покрытий в настоящее время базовой технологией для лопаток принимается метод HVOF (высокоскоростное напыление).

Заданная пористость(15-17%) может обеспечиваться несколькими методами. Это определяется тем, что $ZrO_2-Y_2O_3$ в порошковой форме для напыления обычно получается по двум технологическим системам:

- Sintered and Crash(спекание и дробление),
или
- Fuse and Crush (плавление и дробление).

Полученные порошки, если они не подвергаются специальному оплавлению, имеют нерегулярную форму и высокую насыпную плотность (до 4,8-5,0 г/см³). При нанесении покрытий происходит почти полное оплавление частиц и остаточная пористость формируется за счет полостей в покрытии, образующихся между отдельными частицами. Данный процесс является неконтролируемым, несплошности в покрытии являются концентраторами напряжений и, соответственно, центрами зарождения трещин, как в поперечных, так продольных, которые вызывают разрушение покрытий (выкашивание). Это наблюдается при термоусталостных испытаниях.

Применение золь-гель технологии в варианте “распылительной суши” позволяет получать порошковые материалы с высокой внутренней пористостью. При отработке оптимальной технологической схемы напыления использовались порошки узкого гранулометрического состава 20-40 мкм и 40-63 мкм. В обоих случаях использовался порошок с внутренней пористостью 30-35%.

Применение высокочастотных источников питания для плазменного напыления (инверторных) позволило регулировать степень проплавления и формировать покрытие с пористостью образованной внутренними полостями порошковых частиц. Ослабление (менее прочная) структура частиц определяла и механизм работы покрытия при термоусталостном напряжении – идет образование поперечных трещин, которые обеспечивают более стабильную работу покрытия при термоударах. При одинаковой пористости покрытия (15-19%), ресурс предложенных покрытий повысился в 5-8 раз.

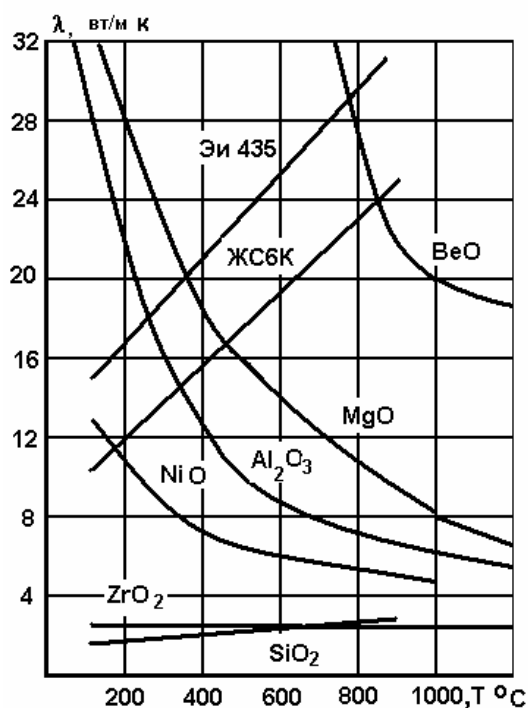


Рис. 1. Теплопроводность плотных материалов

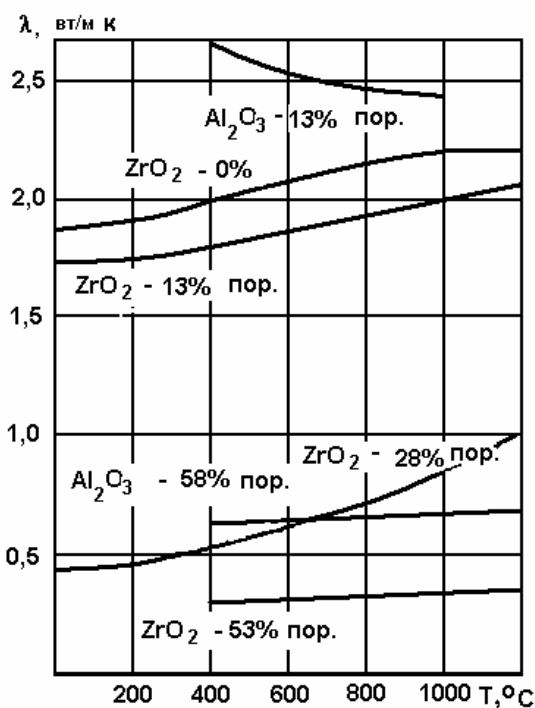


Рис. 2. Теплопроводность пористых окислов