

Ю.А.Тамарин, Качанов Е.Б.
(Сертификационный Центр «Материал»)

Электроннолучевая технология нанесения теплозащитных покрытий

Применение теплозащитных покрытий (ТЗП) для охлаждаемых лопаток является актуальным направлением совершенствования газовых турбин. В отличие от жаростойких покрытий, ТЗП защищают не только поверхность лопаток от высокотемпературной коррозии, но и материал лопатки от разупрочнения в результате воздействия высоких температур. Типичная конструкция теплозащитного покрытия для рабочих лопаток приведена на рис. 1.

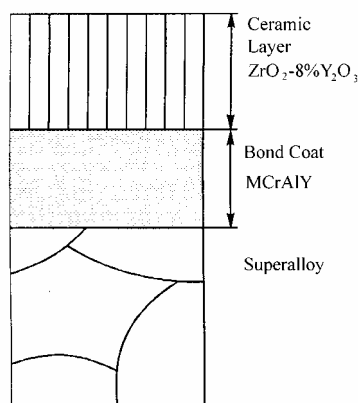


Рис. 1. Конструкция теплозащитного покрытия.

Внешний слой ТЗП формируется на основе керамики $ZrO_2-(6-9\%)Y_2O_3$, которая по результатам многочисленных исследований обладает низкой теплопроводностью и высокой долговечностью [1].

Внутренний жаростойкий подслоя может формироваться различными способами. К свойствам подслоя предъявляются те же требования, что и к свойствам традиционных защитных покрытий. Существуют и специфические требования к подслою: оксиды образующиеся на его поверхности должны иметь высокую прочность связи с подслоем и внешним керамическим слоем; подслоя должен обладать высоким сопротивлением термомеханической усталости.

Основную сложность в создании ТЗП для лопаток турбин представляет сочетание керамики, расположенной на поверхности лопатки с жаропрочным сплавом из которого она изготовлена. Существенное различие в коэффициентах термического расширения керамики и жаропрочного сплава ($\Delta\alpha \sim 5-6 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$) приводит к образованию при циклах "нагрев - охлаждение" высоких термических напряжений в керамике и в конечном счете к скалыванию керамического слоя с поверхности.

Для рабочих лопаток турбин в настоящее время используется только электроннолучевая технология (ЭЛТ) нанесения керамического слоя. Это связано со значительными преимуществами такого слоя перед керамическими слоями нанесенными газотермической плазмой (таблица 1).

Свойства керамических слоев нанесенных различными способами [2].

Свойство	ЭЛТ	Плазма
Шероховатость, μm	1,5	10,0
Адгезионная прочность, МПа	400	20
Модуль Юнга, ГПа	90	200
Относительная скорость эрозии	1	7
Теплопроводность, Вт/мК	1.5-1.9	0.8-1.1

Применение ЭЛТ позволяет реализовать в керамическом слое следующие свойства.

1. В керамическом слое формируемом при конденсации из пара создается специфическая столбчатая структура с кристаллитами ориентированными перпендикулярно поверхности. Такой слой при появлении напряжений растяжения легко дробится на фрагменты, что уменьшает напряжения отрыва керамики при теплосменах.

2. В интервале температур, ниже температуры нагрева лопаток при нанесении керамического слоя ($850\div 950^\circ\text{C}$) в нем возникают напряжения сжатия. Их появление связано с различием коэффициентов линейного расширения керамики и жаропрочного сплава. Эти напряжения сохраняются при последующих технологических отжигах и эксплуатации.

3. Адгезионная прочность керамического слоя определяется физико-химическими процессами протекающими между керамикой и металлическим подслоем.

4. Шероховатость поверхности керамических покрытий после их нанесения не превышает 1,5 мкм.

Материалы для нанесения керамического слоя

Особенностью ZrO_2 является наличие у него полиморфных превращений, сопровождающихся значительными объемными изменениями. При нагреве ZrO_2 низкотемпературная моноклинная (М) модификация переходит в тетрагональную (Т), а затем в кубическую (К) модификации: $\text{M} \leftrightarrow \text{T} \leftrightarrow \text{K}$. Их плотности соответственно составляют: М – $5,56 \text{ г/см}^3$, Т – $6,1 \text{ г/см}^3$, К – $6,27 \text{ г/см}^3$. Предотвращение фазовых превращений достигается введением в ZrO_2 оксидов, образующих с ZrO_2 твердые растворы с кристаллической структурой флюорита. Наиболее стабильные твердые растворы образуются в системе $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, используемой в качестве основы для формирования керамических покрытий высокотемпературного назначения [3].

Для испарения электронным лучом необходимо получить брикеты керамики, обеспечивающие их загрузку в испаритель и имеющие необходимую прочность для предотвращения их разрушения при нагреве и испарении электронным лучом. Брикеты должны быть однородны и обеспечивать стабильное формирование покрытия необходимого химического и фазового состава.

Качество конденсированного керамического слоя зависит от однородности материала испаряемого керамического брикета. Различные плотности порошков ZrO_2 и Y_2O_3 , различные размеры и форма их частиц, как правило, не позволяют получить при простом механическом смешении порошков однородное распределение обоих оксидов по объему брикетов. Значительно более однородны по химическому и фазовому составу брикеты изготовленные из порошков полученных совместным осаждением из солей на основе циркония и иттрия [4].

В таблице 2 приведены составы и некоторые характеристики промышленных порошков $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ полученных совместным осаждением из солей этих элементов на Верхнеднепровском ГМК (г.Вольногорск). После агломерации порошки имеют размер частиц 20-80 мкм.

Таблица 2. Химический и фазовый состав (% об.) порошков $ZrO_2-Y_2O_3$, полученных совместным осаждением из солей.

Марка	Удельная поверхность, $см^2/г$	Средний размер частиц, $μm$	ZrO_2	Y_2O_3	Фазовый состав					
					Без отжига			Отжиг 1350°C, 10 ч		
					М, %	Т, %	С, %	М, %	Т, %	С, %
ЦИ-3	1996	5,83	осн.	3-4	40	69	0	-	-	-
ЦИ- 8	2007	5,30	осн.	8-10	13	74	13	13	74	13
ЦИ- 12	2265	4,73	осн.	11-12	0	20	80	0	22	78

Окончательные свойства брикетов зависят не только от химического состава оксидных порошков, но и от их фазового состава, размеров зерна и условий их прессования и обжига. В таблице 3 приведены результаты измерений усадки и плотности брикетов полученных методом полусухого прессования [5].

Таблица 3. Влияние условий прессования на плотность брикетов. Обжиг 1350 °С, 10 часов.

Состав ¹	Усилие прессования, кг	Высота брикета до/после отжига, мм	Плотность до/после отжига, $г/см^3$	Пористость после отжига, %
ЦИ-8	10000	22/18	2.12/3.59	36
		45/38	2.07/3.29	42
ЦИ-8	20000	25/21	2.53/4.18	25
		43/36	2.45/4.05	28

Примечание: 1 – В порошок добавлялся NiO (5%).

Фазовый состав брикетов зависит от химического состава исходных порошков и температуры их обжига и скорости охлаждения. В таблице 4 приведены данные по фазовому составу нескольких партий брикетов $ZrO_2-8%Y_2O_3-5%NiO$.

Таблица 4. Фазовый состав брикетов $ZrO_2-8%Y_2O_3-5% NiO$. Обжиг 1350 °С, 10 часов.

Партия	Фазовый состав, .%		
	М, %	Т, %	К, %
1	30	30	40
2	40	30	30
3	20	25	55

Необходимо отметить, что обязательной частью системы обеспечения качества брикетов является сертификация производства занимающегося их изготовлением.

Основные элементы технологии нанесения ТЗП

Структура керамического слоя ТЗП и все его свойства полностью зависят от используемой технологии его нанесения. Структура керамического слоя полученная после его конденсации не может изменяться последующими обработками. Исходя из этого все исследования свойств ТЗП целесообразно проводить только на образцах и лопатках полученных по жестко регламентированной технологии.

Технология нанесения ТЗП складывается из следующих основных элементов: нанесение подслоя; подготовка поверхности подслоя; нанесение керамического слоя; контроль покрытия. Технологические операции нанесения подслоя в ТЗП идентичны технологическим операциям нанесения алюминидных жаростойких покрытий. Особенности технологического процесса нанесения керамического слоя главным образом связаны с подготовкой поверхности жаростойкого

подслоя для нанесения керамики, с условиями испарения керамики и ее конденсации на подслое.

Подготовка поверхности подслоя

Качество подготовки поверхности подслоя определяет прочность границы между подслоем и слоем керамики, стабильность ее при высоких температурах и в конечном счете долговечность ТЗП. Проведенные исследования показали, что шероховатость поверхности подслоя не должна превышать 0,65 мкм. Существуют два основных технологических решения в подготовке поверхности подслоя перед нанесением керамического слоя.

Первый вариант обработки, как правило, включает какую либо механическую обработку поверхности, например виброшлифование, виброполирование и т.п. Подслоем нанесенный ЭЛТ должен пройти обязательную уплотняющую обработку микрошариками.

Второй вариант подготовки поверхности подслоя - это механическая обработка до требуемой шероховатости поверхности и последующее ее окисление перед нанесением слоя керамики [6]. Основным моментом процесса предварительного окисления, которое может проводиться в специальных печах или в установке для нанесения керамики, является его проведение в условиях обеспечивающих формирование $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с высоким совершенством кристаллической структуры.

Испарение керамического брикета и формирование керамического слоя.

В процессе испарения керамического брикета происходит диссоциация ZrO_2 . В образующихся продуктах диссоциации присутствует кислород, который в вакууме частично удаляется из зоны испарителя. Степень восстановления керамики зависит от технологических параметров - температуры ванны, скорости испарения, степени вакуума в установке. Свидетельством частичного восстановления и увеличения количества анионных вакансий является изменение цвета керамики. После завершения процесса испарения застывшая поверхность ванны, слой толщиной 5-8 мм под ней и слой конденсированной керамики имеют черный цвет характерный для диоксида циркония с недостатком кислорода. Суммарные потери керамикой кислорода при испарении составляют 3-3,5%.

Существует два варианта проведения технологического процесса испарения и конденсации керамики. В первом варианте технологического процесса в зону испарителя подается некоторое количество кислорода достаточное для компенсации его потерь при диссоциации $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$. Это приводит к формированию белого керамического слоя стехиометрического состава. Такой процесс, как правило, применяется для нанесения керамического слоя на предварительно окисленный подслои.

Во втором варианте технологического процесса кислород в зону испарения не подводится, а эффекты частичного восстановления $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ используются для обеспечения диффузионного взаимодействия между керамическим слоем и металлическим подслоем. Керамический слой после нанесения имеет темный цвет свидетельствующий о дефиците кислорода. Этот вариант технологического процесса, разработанный совместно сотрудниками ИЭС им. Е.О.Патона, НПТК им Н.Д.Кузнецова и ВИАМ использовался для проведения различных исследований свойств ТЗП представленных ниже.

Условия испарения керамики и её конденсации определяются конструкцией испарителя используемой электроннолучевой установки. В установке типа УЭ конструкции ИЭС им. Е.О.Патона для испарения применяются плосколучевые пушки, которые формируют на поверхности керамического брикета пучок электронов сечением $\sim 100 \text{ мм}^2$. Процесс испарения происходит при сканировании поверхности керамического брикета диаметром 70 мм электронным лучом мощностью 17-25 кВт (напряжение 19 кВ, ток 0.9-1.3А). При этом происходит плавление поверхностного слоя керамики и образование жидкой ванны глубиной 2-5 мм. Скорость испарения керамики $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ в этих условиях составляет 1-2 кг/час, скорость конденсации на вра-

щающиеся лопатки ~ 0.6-2.0 мкм/мин.

Исследование химического состава конденсированной керамики $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ показал, что оба оксида испаряются согласованно, отличие в концентрации Y_2O_3 в конденсате от состава ванны не превышает $\pm 0.5\%$.

Отжиг темной керамики в среде воздуха приводит к ее окислению. После 30 минут отжига при 700 оС керамика набирает 70% потерянного кислорода, полное ее окисление происходит через 2 часа. При окислительном отжиге не отмечено изменений фазового состава керамики, а цвет керамики по мере восстановления стехиометрического состава приближается к белому. Как показывают исследования, изменение цвета керамических слоев не приводит к изменениям их структуры и фазового состава (таблица 5).

Таблица 5. Параметры кристаллической решетки $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ различного цвета

Цвет керамики	Параметры решетки, Å				Фазовый состав
	a(C)	a(T)	c(T)	c(T)/a(T)	
светлосерый	5.115	5.136	5.163	1.005	T+K
серый	5.115	5.141	5.163	1.004	T+K
темносерый	5.119	5.045	5.169	1.024	T+K
коричневый	5.115	5.159	5.156	0.9994	T+K

Примечание. Расчет кубической решетки проведен по линии (620); расчет тетрагональной решетки проведен по линиям (004) и (206).

Степень восстановления конденсированной керамики и ее цвет зависят также от температуры подогрева поверхности подложек и их расположения относительно испарителя. По результатам полученным в работе [7] с увеличением мощности электронного луча и возрастанием скорости испарения возрастает степень почернения керамического слоя. Таким же образом действует увеличение угла конденсации пара.

Структура керамического слоя определяется температурой поверхности на которую происходит конденсация пара и условиями вращения лопаток в паровом потоке (рис.2). В соответствии со схемой предложенной в работе [8], столбчатая структура слоев ZrO_2 образуется при нагреве подложки на температуру лежащую в интервале от 800 С до 1350 С. Используемая при нанесении керамического слоя температура нагрева лопаток обычно составляет 850-950 °С.

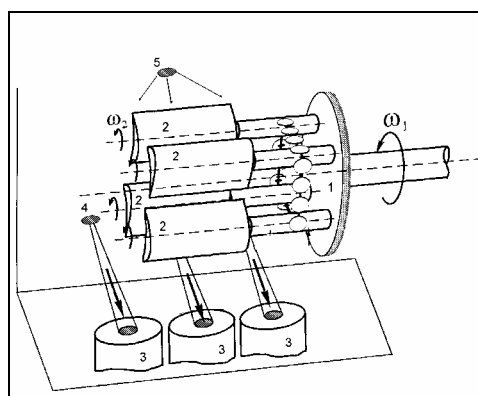


Рис.2. Расположение лопаток в установке при испарении керамики. 1 - приспособление для крепления лопаток; 2 – лопатки; 3 – испаряемые брикеты керамики; 4 – пушка испарителя; 5 – пушка нагрева лопаток. ω_1 и ω_2 – скорости вращения лопаток.

Структура и фазовый состав конденсированной керамики изменяются в зависимости от температуры нагрева подложки [9]. Общей тенденцией является уменьшению количества тетрагональной фазы (Т) и возрастании количества кубической фазы (К) по мере повышения температуры. Одновременно отмечается уменьшение текстуры, которая исчезает при температуре подложки >1050 °С. Указанные явления связаны с изменением градиента температур на границе "пар -

поверхность конденсации".

Использование для нагрева и регулирования температуры поверхности лопаток электронных пучков способствует интенсивному выделению тепла в тонком слое керамики в начальный момент конденсации. Проведенные расчеты показали, что при нагреве электронным лучом мощностью 0.1 кВт/см^2 в течение первых 10-20 секунд конденсации керамики и образования керамического слоя толщиной 0.5-1.2 мкм температура поверхности может возрастать на 300-500 °С. Повышение температуры в начальный момент конденсации керамики приводит к интенсификации диффузионных процессов между керамическим слоем и металлическим подслоем.

Изучение состава керамики в зоне прилегающей к подслою (таблица 6) показывает, что элементы подслоя диффундируют в керамический слой на толщину 5-10 мкм. При этом образуется специфический промежуточный слой между диоксидом циркония и металлическим подслоем, который обеспечивает высокую прочность связи между слоями с различными физико-химическими свойствами.

Таблица 6. Концентрация элементов в слое керамики у границы "керамика - подслоя Ni20Cr12AlY".

Элемент	Расстояние от поверхности слоя Ni20Cr12AlY, мкм					
	6	5	4	3	2	1
Zr, %	59.1	54.9	49.9	41.5	40.2	11.8
Y, %	5.7	5.1	4.5	3.0	3.9	1.1
Ni, %	3.4	7.2	13.9	20.8	23.6	50.5
O, %	30.9	32.6	31.0	33.1	30.7	29.9

Сохранение в течение всего процесса формирования керамического слоя неизменными параметров электроннолучевого нагрева лопаток может приводить к формированию толстых плотных зон между керамикой и металлическим подслоем. Эти слои содержат моноклинную фазу которая способствует росту напряжений и скалыванию керамического слоя сразу после процесса его нанесения.

Средняя скорость конденсации керамики является удобной характеристикой технологического процесса. С увеличением скорости конденсации соответственно увеличивается толщина плотной керамической зоны образующейся на поверхности подслоя в начальный момент конденсации, уменьшается пористость керамического слоя, возрастает его твердость. Средний диаметр кристаллитов увеличивается с 1.5-2.0 мкм при скорости ~ 1 мкм/мин до 3-4 мкм при скорости ~ 2 мкм/мин. Структурные изменения происходящие в керамическом слое при различных скоростях конденсации влияют на его долговечность (таблица 7).

Таблица 7. Влияние скорости конденсации на число циклов до скалывания керамического слоя ZrO₂-8%Y₂O₃.

Температура нанесения, °С	Скорость конденсации, мкм/мин	Фазовый состав	Количество циклов до скалывания
800	1	T+K	75
	2	T+K	300
	4	T	500
900	1	T+K	800
	2	T+K	1200
	4	T	150

Температура поверхности лопаток и скорость конденсации влияют на величину термических напряжений в керамическом слое. Они зависят от температуры поверхности на которую происходит конденсация и разности коэффициентов термического расширения в интервале от температуры конденсации до комнатной температуры. Величины напряжений на корыте и спин-

ке лопаток зависят от конкретных условий нагрева этих поверхностей (табл.8).

Таблица 8. Термические напряжения сжатия при 20 °С в керамическом слое $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ на лопатках турбины. Средняя температура лопаток при нанесении керамики ~ 800°С.

Скорость конденсации	Спинка			Корыто		
	фазовый состав	текстура	σ , МПа	фазовый состав	текстура	σ , МПа
1 мкм/мин	К+Т	[100]	30	К+Т	[100]	76
2 мкм/мин	К+Т	[100][111]	130	К	[100]	113
4 мкм/мин	Т	[100]	87	Т	[100]	152

Необходимость поддержания постоянными параметров конденсации и роста кристаллитов керамического слоя требует соблюдения определенной схемы расположения лопатки относительно источника пара и электроннолучевых пушек нагрева лопаток. Как показано в работе [9] скорость вращения подложек влияет подобно температуре. Этот эффект связан с влиянием вращения на время пребывания растущего кристалла в зонах с различной плотностью пара. Чем выше температура и скорость вращения тем больший диаметр имеют отдельные кристаллиты конденсирующейся керамики (рис.3).

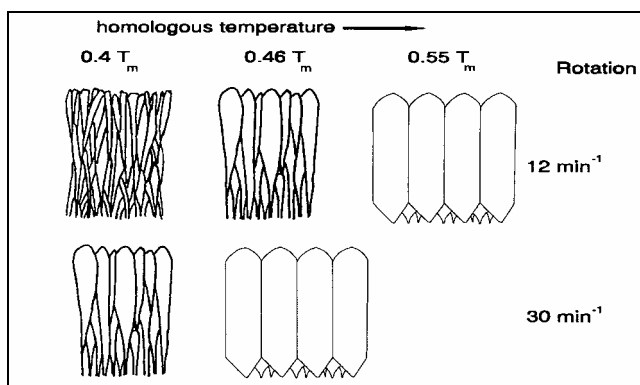


Рис.3. Влияние температуры нагрева подложки и скорости ее вращения на структуру керамического покрытия [10].

Учитывая сложный профиль лопаток и необходимость одновременного нанесения покрытия на несколько лопаток, лучшие результаты получаются при одновременном вращении лопаток относительно испарителя и собственной оси. В этом случае удастся поддерживать постоянной температуру лопаток и условия конденсации керамического слоя. Выбор условий вращения лопаток зависит от их конструкции и требований по толщине и распределению керамического слоя по поверхности лопаток [11].

На рис.4 представлен излом керамического слоя полученного при температуре 850-900 °С. Особенностью строения керамики является выраженная текстура роста в направлении перпендикулярном поверхности. Отдельные кристаллы керамики ориентированы преимущественно в направлении [001], их диаметр составляет 0,6-1,2 мкм и мало изменяется по высоте.

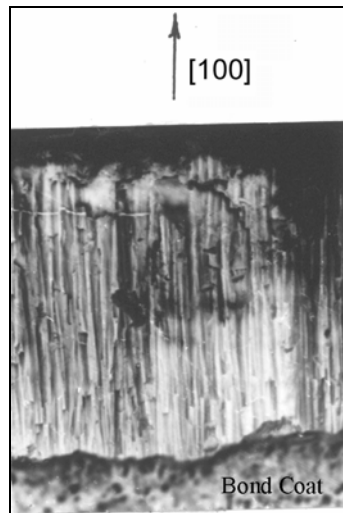


Рис.4. Излом керамического слоя ТЗП. х850

После завершения процесса нанесения керамического слоя лопатки извлекаются из установки и направляются на термическую обработку. Она состоит из двух этапов - отжига в вакуумной печи при 1000-1050 °С в течение 2 часов и отжига в воздушной атмосфере при 750 °С в течение 4-6 часов. Окисление керамического слоя на воздухе при 750 °С приближает его состав к стехиометрическому. цвет керамического слоя изменяется от темно серого к белому. Структура и фазовый состав керамического слоя при этих отжигах не изменяются.

Контрольные операции ТЗП включают: внешний осмотр на отсутствие брызг керамики; контроль толщины керамического слоя в заданных местах лопатки; при изгибе плоского образца свидетеля на оправке радиусом 3 мм на 90° не должно происходить отслаивание слоя керамики, растрескивание керамического слоя допускается. Контрольные цилиндрические образцы-свидетели направляются на окислительный отжиг при 1100 - 1150°С. За контрольное время отжига не должно происходить скалывания керамического слоя.

Заключение

1. Существующая электроннолучевая технология позволяет получать на рабочих лопатках турбины ТЗП с толщиной керамического слоя до 250 μm с требуемым распределением толщины керамического слоя по поверхности лопатки. Такие ТЗП применяются на многих авиационных двигателях (например: СМФ-56-7)
2. Для реализации этих технологий в серийном производстве необходимо: иметь поставщиков брикетов для испарения; модернизировать в соответствии с современными требованиями существующее оборудование для электроннолучевого испарения керамики; жестко регламентировать стандартами предприятия технологию нанесения ТЗП на лопатки.

Список литературы

1. С.В.Жерздев, Ю.А.Тамарин, Теплозащитные покрытия для лопаток турбин авиационных двигателей (обзор), Москва, ВИАМ, 1990, 128 с.
2. J.R.Nicholls, K.J.Lawson, A.Johnston, D.S.Rickerby, Low Thermal Conductivity EB-PVD Thermal Barrier Coatings, High Temperature Corrosion 5 (Editors: R.Streiff, I.J. Wright, R.Krutenat, M.Caillet, A. Cailerie), Trans Tech Publication, 2001, p.595-606
3. Д. Рутман, Ю. Торопов и др., Высокоогнеупорные материалы из диоксида циркония, М., Металлургия, 1985, 136 с.
4. И.Д.Абрамсон, Керамика для авиационных изделий, Оборонгиз, Москва, 1993, 240 с.
5. А.Карклит, А.Ларин и др., Производство огнеупоров методом полусухого прессования, Москва, Металлургия, 1982, 368 с.
6. T.E.Strangman, P.A.Solfest, Ceramic barrier coating with alumina interlayer, Pat. 5015502 US,

Publ. 14.05.91

7. А.В.Демчишин, Структура и свойства толстых вакуумных конденсатов металлических и неметаллических материалов, диссертация д.т.н, Киев, 1980
8. Б.А.Мовчан, А.В.Демчишин. Исследование структуры и свойств толстых вакуумных конденсатов титана, вольфрама, оксида алюминия, Физика металлов и металловедение, 28, № 4, 1969, с. 653-660
9. Ю.А.Тамарин, Е.Б.Качанов, С.В.Жерздев, Свойства керамических покрытий для турбинных лопаток, Проблемы машиностроения, №1, 1994, с. 74-80
10. U.Schulz, K.Fritscher, H.-J.Ratzer-Scheibe et al., Thermocyclic Behavior of Microstructurally Modified EB-PVD Thermal Barrier Coatings, High Temperature Corrosion 4 (Editors: R.Streiff, J.Stringer, R.Krutenat, M.Caillet, R. Rapp), Trans Tech Publication, 1997, p.957-964
11. Y.Tamarin, Protective Coatings for Turbine Blades, ASM International, 2002, 247 p.