



УДК 669.187.526.001.5

ОДНОСТАДИЙНАЯ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОСАЖДЕНИЯ ТЕРМОБАРЬЕРНЫХ ГРАДИЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ

К. Ю. Яковчук, Ю. Э. Рудой

Рассмотрен механизм формирования градиентных структур, получаемых путем электронно-лучевого испарения композиционного керамического слитка на основе диоксида циркония. Представлены результаты исследований химического состава, структуры и некоторых свойств термобарьерных градиентных покрытий, осаждаемых из паровой фазы на поверхность жаропрочных сплавов по одностадийной технологии.

Mechanism of formation of gradient structures produced by electron beam evaporation of composite ceramic ingot on the base of zirconium dioxide is considered. Results of investigations of chemical composition, structure and some properties of thermal barrier gradient coatings deposited from the vapour phase on the surface of heat-resistant alloys using a single-stage technology are presented.

Ключевые слова: электронно-лучевое испарение и осаждение (EB-PVD); термобарьерные градиентные покрытия; лопатки газовых турбин; диоксид циркония

Термобарьерные покрытия, состоящие из связующего металлического слоя и внешнего керамического слоя на основе стабилизированного диоксида циркония, широко применяются для защиты лопаток авиационных и промышленных газовых турбин. Они позволяют увеличить срок службы турбинных лопаток, а также повысить эффективность работы газотурбинного двигателя за счет увеличения температуры газа [1, 2].

Традиционный технологический цикл нанесения термобарьерных покрытий включает несколько стадий и операций, в том числе осаждение металлического жаро- и коррозионно-стойкого связующего слоя (путем диффузионного насыщения, электрохимического осаждения, напыления плазменным или электронно-лучевым методами), термическую обработку, уплотнение и очистку поверхности этого слоя и осаждение керамического слоя на заключительной стадии [3–5]. Многоступенчатость технологического цикла и большое количество разнообразного оборудования, применяемого при этом, не позволяют достичь надежной повторяемости свойств покрытий и снижают экономическую эффективность их использования. Плоская граница раздела металлический связующий слой/керамика, различные коэффициенты линейного расширения металла

и керамики, а также химические реакции окисления и коррозии в зоне контакта способствуют разрушению (отслоению) керамического слоя. Увеличить время жизни покрытий можно путем создания градиентного переходного слоя между металлом (сплавом) и керамикой [6].

Процессы испарения и конденсации в вакууме могут значительно расширить существующий арсенал технологических средств получения термобарьерных градиентных покрытий. Фракционирование многокомпонентных систем при испарении и последующей конденсации в вакууме, являющееся физической основой многих технологических процессов современной вакуумной металлургии, в частности, рафинирования металлов и сплавов, может быть полезным при получении термобарьерных градиентных покрытий осаждением из паровой фазы.

Известны способы [7, 8] нанесения защитных градиентных покрытий путем электронно-лучевого испарения из одного источника смесей разнородных веществ (например, металлов и оксидов) с различными давлениями пара. Это позволяет во многих случаях вместо плоской границы раздела между металлическим и керамическим слоями создать градиентную переходную зону и достичь хорошей адгезии покрытия с подложкой за счет введения в состав испаряемых смесей компонентов с низкой температурой плавления и высоким давлением пара.

© К. Ю. ЯКОВЧУК, Ю. Э. РУДОЙ, 2003



Ниже кратко изложены особенности процесса электронно-лучевого испарения многокомпонентных материалов из одного источника и приведены примеры одностадийного нанесения термобарьерных градиентных покрытий.

С этой целью используют композиционный слиток с керамической основой (рис. 1), имеющий комбинации вставок (фрагментов) из металлических и неметаллических материалов необходимой формы и размеров, расположенных в объеме слитка. При непрерывном испарении такого слитка и последующей конденсации обеспечивается формирование на подложке многослойного градиентного покрытия заданного состава и структуры.

Керамическая основа слитка определяет назначение градиентного покрытия. Например, в термобарьерных покрытиях керамической основой слитка должен быть диоксид циркония с добавками стабилизаторов или другие системы оксидов (например, на основе оксида гафния) с низкой теплопроводностью. В жаростойких и эрозионно-стойких покрытиях керамическую основу слитка составляет Al_2O_3 , в твердых и износостойких покрытиях — Al_2O_3 , TiC , TiB_2 .

Техника испарения композиционного слитка традиционна: слиток помещают в медный водоохлаждаемый тигель и плавно нагревают верхний его торец, постепенно расплавляют и, продолжая нагрев, полностью испаряют. Поверхность жидкой ванны поддерживают на постоянном уровне путем вертикальной подачи слитка с помощью водоохлаждаемого штока.

Вставки, расположенные в верхней части композиционного слитка, имеют форму таблеток или прутков, и испаряясь первыми, формируют переходные слои необходимого состава и структуры. Они могут быть изготовлены из органических соединений, металлов, сплавов или керамики, температура плавления которых ниже, а упругость пара выше, чем основы слитка (например, антрацен $C_{14}H_{10}$, Al, Cr, NiAl, (NiCr)Al, Pt, PtAl, (NiPt)Al и т. д.).

Вставки, расположенные в средней и нижней частях композиционного слитка, изготавливаются преимущественно из керамики или керамических смесей (например, Al_2O_3 , CeO_2 , HfO_2 и т. п.), температура плавления и упругость пара которых близка к основе слитка. Испаряясь и конденсируясь одновременно с материалом слитка, они формируют состав, структуру и свойства керамического слоя. Осаждение верхнего слоя градиентного покрытия из сложной многофазной керамики достигается испарением размещенной в нижней части слитка, контактирующей с охлаждаемой поверхностью штока, вставки-таблетки из неметаллических материалов с широким диапазоном температуры плавления и упругости пара. Таблетка испаряется последней и завершает формирование градиентного покрытия, а ее состав и условия конденсации определяют плотность и твердость верхнего слоя покрытия.

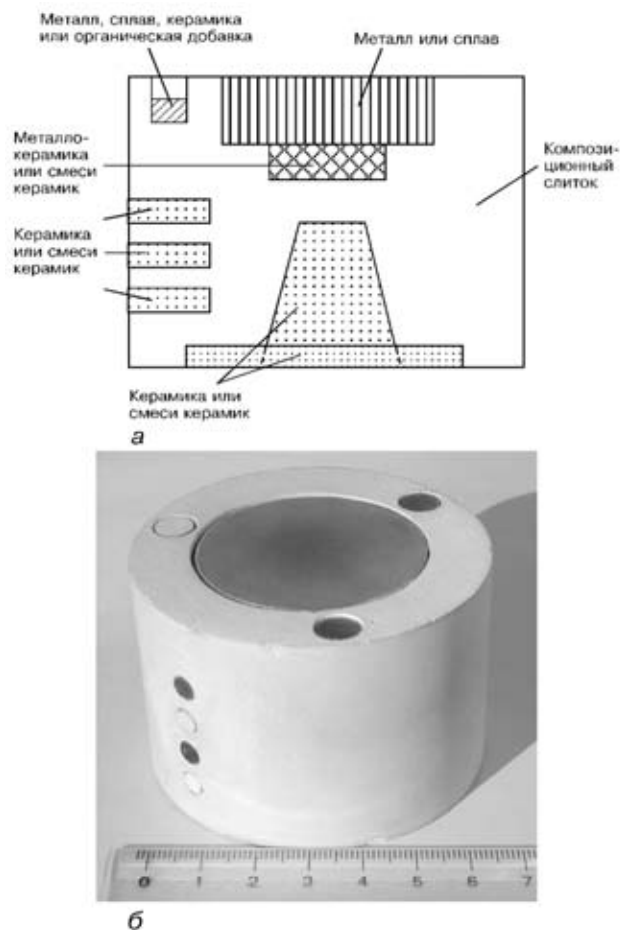


Рис. 1. Строение (а) и внешний вид (б) композиционного керамического слитка, используемого для осаждения градиентных покрытий

В Международном центре электронно-лучевых технологий Института электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины разработана одностадийная электронно-лучевая технология осаждения градиентных термобарьерных покрытий на одной электронно-лучевой установке из одного источника за один технологический цикл, базирующаяся на использовании композиционного слитка и испарителя карусельного типа. Благодаря этому удалось значительно упростить и сократить технологический цикл: связующий металлический слой, переходная зона и керамический слой осаждаются за один цикл.

В настоящее время Международный центр электронно-лучевых технологий предлагает заказчикам две основные группы одностадийных термобарьерных градиентных покрытий для защиты лопаток из жаропрочных сплавов.

Первая из них предназначена для нанесения на воздухоохлаждаемые лопатки газотурбинных двигателей из современных высокожаропрочных термостойких сплавов последних поколений, как правило, с небольшой толщиной стенок пера и внутренней полости (около 0,5 мм) и охлаждающими отверстиями небольшого диаметра. С целью максимального снижения массы и, соответственно, нагрузки на такие лопатки и минимального сужения перфорационных отверстий покрытия для их защи-

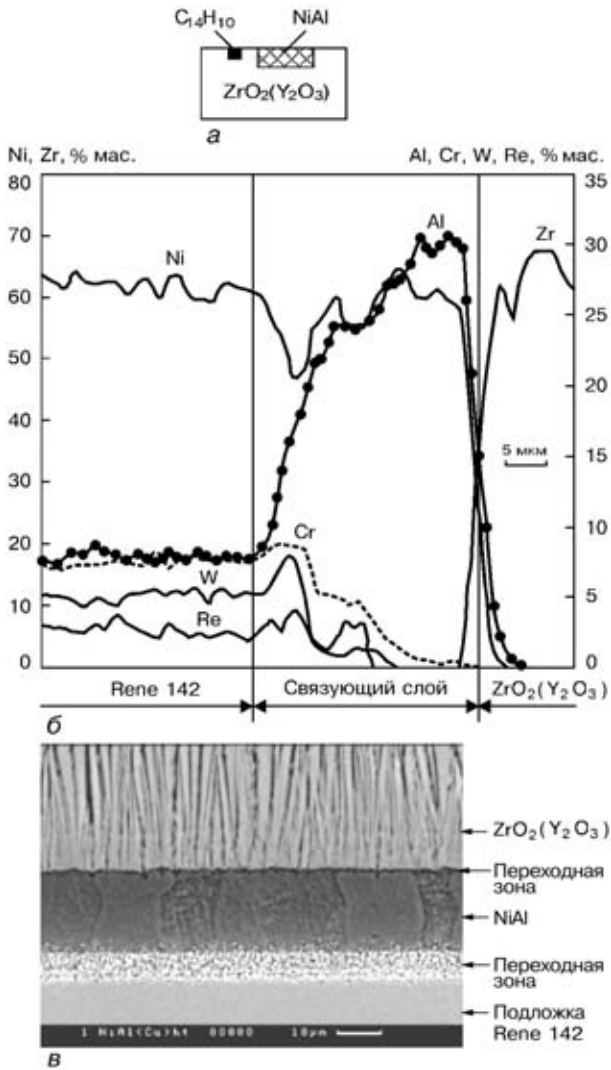


Рис. 2. Структура композиционного керамического слитка (а), распределение химических элементов по толщине покрытия (б) и микроструктура поперечного сечения (в) термобарьерного градиентного покрытия $M_xC_y+NiAl/ZrO_2(Y_2O_3)$ на подложке Rene 142 в исходном состоянии

ты должны иметь минимальную толщину. Исходя из этого, в Международном центре разработана и прошла успешные испытания технология осаждения термобарьерного градиентного покрытия с металлическим связующим слоем на основе алюминид никеля, толщина которого не превышает 15... 25 мкм, в то время как в традиционных термобарьерных покрытиях толщина металлического связующего слоя в 2–3 раза больше.

Вторая группа термобарьерных градиентных покрытий предназначена для защиты менее термостабильных жаропрочных сплавов, химический состав которых обуславливает необходимость использования металлического связующего слоя большой толщины с целью ограничения диффузионных потоков в композиции покрытие/жаропрочный сплав. Такие сплавы, как правило, имеют повышенное содержание титана, тантала, гафния, серы и углерода.

Следует отметить, что все предлагаемые покрытия после их осаждения на жаропрочные сплавы подвергаются вакуумной термообработке при тем-

пературе 1080... 1100 °С для формирования тонкой пленки на основе $\alpha-Al_2O_3$ на границе контакта металл/керамика, так называемой TGO, которая обеспечивает высокую адгезионную связь между металлическим связующим и керамическим слоями.

Как известно, одной из основных причин разрушения термобарьерных покрытий при эксплуатации лопаток является последующий рост пленки на основе Al_2O_3 на поверхности жаростойкого связующего слоя, которая при достижении определенной критической толщины скалывается из-за возникающих напряжений вместе с керамическим слоем [9]. Этому также способствует диффузия некоторых тугоплавких металлов из жаропрочного сплава к границе раздела металлический связующий слой/керамический слой. Поэтому одной из основных задач при разработке новых покрытий, особенно с уменьшенной толщиной связующего слоя, является замедление роста пленки Al_2O_3 и диффузионных процессов в системе жаропрочный сплав/связующий слой.

На рис. 2 представлены строение и состав композиционного слитка, используемого для осаждения термобарьерного градиентного покрытия $M_xC_y+NiAl/ZrO_2(Y_2O_3)$, а также микроструктура этого покрытия в исходном состоянии (после осаждения и термообработки в вакууме). Покрытие получено путем испарения композиционного керамического слитка $ZrO_2-7\% Y_2O_3$ диаметром 68,5 мм, содержащего вставки из предварительно спеченного $NiAl$ и антрацена $C_{14}H_{10}$ в форме таблеток (рис. 2, а), с последующим осаждением непосредственно на нагретую до 950 °С поверхность жаропрочного сплава. Отличительной особенностью этого градиентного покрытия, состоящего из связующего слоя $NiAl$ толщиной 20... 25 мкм и внешнего керамического слоя толщиной 150 мкм, является наличие тонкой переходной зоны, обогащенной карбидами легирующих элементов жаропрочного сплава M_xC_y (в первую очередь карбидами вольфрама и хрома). Такая переходная зона на границе раздела жаропрочный сплав/связующий слой создает диффузионный барьер, замедляющий проникновение элементов жаропрочного сплава к керамическому слою. Формирование переходной зоны происходит вследствие первоначального испарения вставки антрацена $C_{14}H_{10}$, входящей в состав композиционного слитка. При этом происходит также и очистка поверхности жаропрочного сплава за счет восстановительного действия атомов водорода, образующихся при разложении углеводорода.

В результате за один вакуумный цикл осаждения на поверхности жаропрочного сплава формируется термобарьерное покрытие, состоящее из градиентного связующего слоя и внешнего керамического слоя. При последующей вакуумной термической обработке на поверхности связующего слоя, содержащего до 30 % Al, формируется оксидная пленка (TGO) на основе $\alpha-Al_2O_3$.

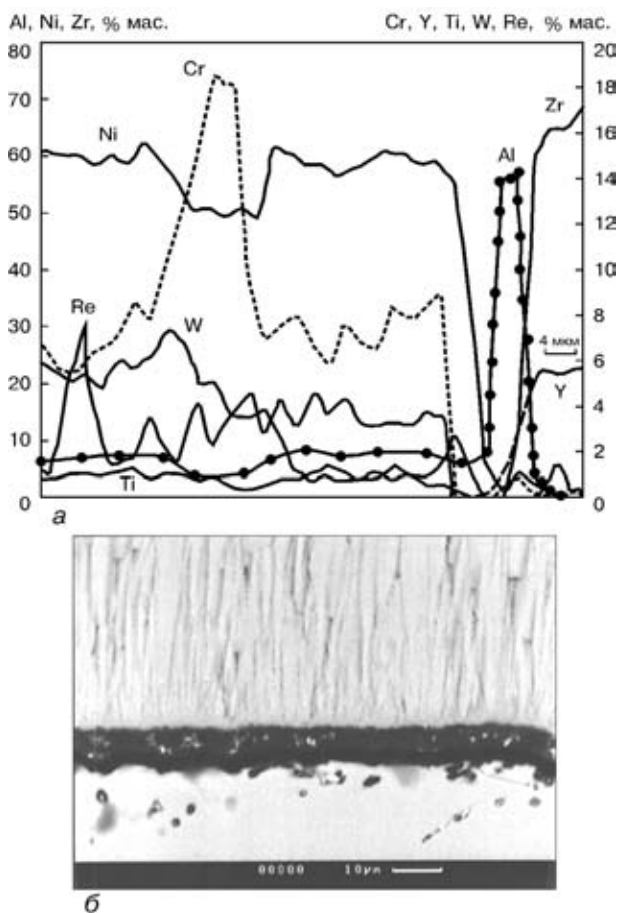


Рис. 3. Распределение химических элементов по толщине покрытия (а) и микроструктура поперечного сечения (б) термобарьерного градиентного покрытия $M_xC_y+NiAl/ZrO_2(Y_2O_3)$ на подложке CMSX-4 после 680 термоциклов

На рис. 3 а, б показано распределение элементов и микроструктура покрытия $M_xC_y+NiAl/ZrO_2(Y_2O_3)$ после 680 термоциклов испытаний по режиму $50\text{ }^\circ\text{C} \leftrightarrow 1093\text{ }^\circ\text{C}$ с выдержкой при максимальной температуре 45 мин. Толщина окалины Al_2O_3 на границе связующий слой/керамика не превышает 8 мкм, обогащенная карбидами переходная зона эффективно затормозила диффузию вольфрама, рения и, в меньшей степени, титана из жаропрочного сплава.

Термоциклические испытания подобных покрытий на современных сплавах, таких как, например, CMSX-4 и Rene 5, показали, что их долговечность в несколько раз превосходит другие системы покрытий.

Ко второй группе термобарьерных градиентных покрытий, разработанных и испытанных в последние годы в Международном центре, относятся покрытия, осаждаемые на поверхность традиционного связующего слоя NiCoCrAlY (типа СДП-1). Этот слой необходимой толщины наносится за один цикл с использованием первого испарителя электронно-лучевой установки, после чего оснастка с изделиями перемещается и располагается над следующим испарителем (карусельного типа), где и происходит испарение композиционного слитка. Как уже отмечалось, нанесение более толстого связующего слоя

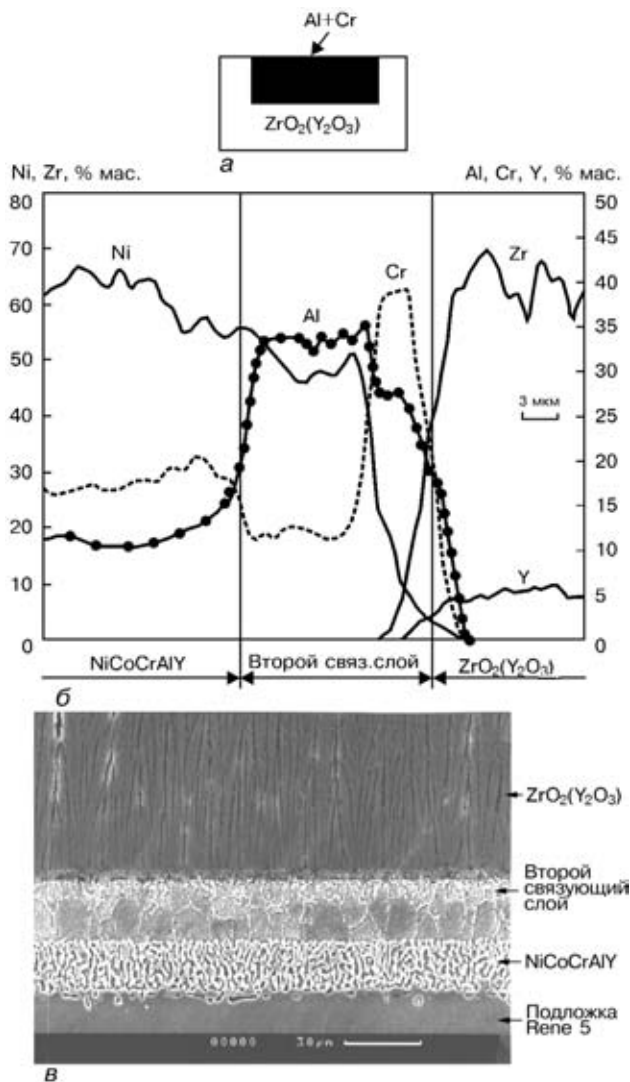


Рис. 4. Строение композиционного керамического слитка (а), распределение химических элементов по толщине покрытия (б) и микроструктура поперечного сечения (в) термобарьерного градиентного покрытия $NiCoCrAlY/Al+Cr/ZrO_2(Y_2O_3)$ на подложке Rene 5 в исходном состоянии

NiCoCrAlY предпочтительнее для недостаточно термостабильных жаропрочных сплавов.

Одним из вариантов градиентного покрытия, осаждаемого на связующий слой NiCoCrAlY, является покрытие, содержащее переходную зону Al+Cr. Строение и состав композиционного слитка, используемого для осаждения термобарьерного градиентного покрытия $NiCoCrAlY/Al+Cr/ZrO_2(Y_2O_3)$, распределение химических элементов в этом покрытии и его микроструктура приведены на рис. 4. Алюминий, содержащийся в таблетке (рис. 4, а), имеет самое высокое давление пара при температуре испарения по сравнению с хромом и $ZrO_2(Y_2O_3)$ и поэтому испаряется первым. Атомы алюминия встречаются с поверхностью связующего слоя, нагретой до температуры, намного превышающей температуру плавления алюминия ($660\text{ }^\circ\text{C}$), при этом происходит их конденсация по механизму пар-жидкость-твердая фаза. Конденсирующаяся жидкая фаза активно взаимодействует с поверх-

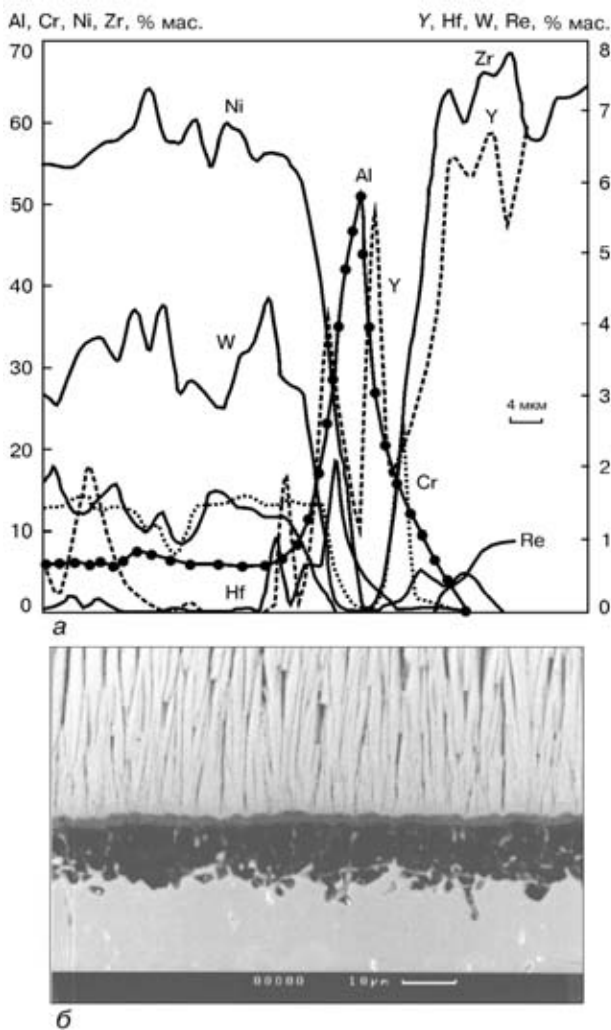


Рис. 5. Распределение химических элементов по толщине покрытия (а) и микроструктура поперечного сечения (б) термобарьерного градиентного покрытия NiCoCrAlY/Al+Cr/ZrO₂(Y₂O₃) на подложке CM-186 после 1000 термоциклов

ностью связующего слоя NiCoCrAlY, изменяя его химический состав и формируя второй связующий слой с высоким содержанием алюминия, близким по составу к NiAl. Далее из таблетки испаряется хром, образуя на поверхности алюминид тонкую, около 2...3 мкм, переходную зону с содержанием хрома до 40 %, которая непосредственно контактирует со слоем диоксида циркония, осаждаемым после этого (рис. 4, б). Хром и оксид хрома, содержащиеся в переходной зоне, благоприятствуют формированию преимущественно α-Al₂O₃ и создают эффективный диффузионный барьер, замедляя в первую очередь рост слоя оксида алюминия (рис. 4, б и 5, а). Покрытия со связующим слоем NiCoCrAlY предпочтительнее при защите жаропрочных сплавов типа Rene 142, CM186LC, PWA 1480 и ЖС32.

На рис. 6 приведены обобщенные результаты термоциклических испытаний традиционных и градиентных термобарьерных покрытий на различных жаропрочных сплавах. Как видно, наиболее высокую долговечность имеют градиентные термобарьерные покрытия со связующим слоем типа

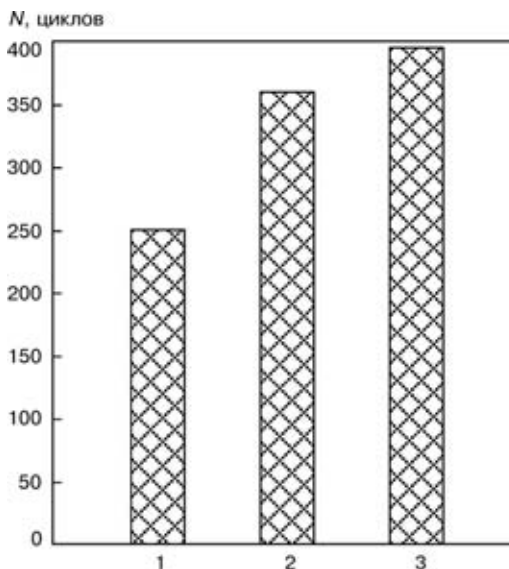


Рис. 6. Термоциклическая долговечность образцов с термобарьерными покрытиями при печных испытаниях на воздухе (50↔1150 °С, цикл 1 ч) в зависимости от типа связующего слоя: 1 – традиционное покрытие NiCoCrAlY/ZrO₂(Y₂O₃) на сплавах PWA 1480, Rene 142, CMSX-4, ЖС32; 2 – градиентное покрытие NiCoCrAlY/Al+Cr/ZrO₂(Y₂O₃) на сплавах PWA 1480, Rene 142, ЖС32; 3 – градиентное покрытие M_xC_y+NiAl/ZrO₂(Y₂O₃) на сплавах Rene 142, CMSX-4

M_xC_y/NiAl и NiCoCrAlY/Al+Cr. Это объясняется их более высокой термической стабильностью и жаростойкостью за счет формирования градиентных переходных зон на границе связующий слой/жаропрочный сплав и связующий слой/керамический слой. В пользу этого свидетельствует замедление кинетики роста пленки на основе Al₂O₃ между связующим и керамическим слоями в процессе испытаний (таблица).

Одним из важных направлений совершенствования термобарьерных покрытий является повышение эрозионной стойкости внешнего керамического слоя и уменьшение его проницаемости с целью предотвратить проникновение различных вредных соединений из атмосферы или продуктов сгорания топлива, которые могут провоцировать разрушение (дестабилизацию) или скалывание керамического слоя. Это достигается за счет уплотнения поверх-

Результаты измерения толщины окалины Al₂O₃, образующейся в переходной зоне связующий слой/керамический слой

Термобарьерное покрытие	Толщина окалины на основе Al ₂ O ₃ (мкм) в зависимости от количества термоциклов			
	60	250	500	600
Традиционное NiCoCrAlY/ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	5	10	–	–
Градиентное M _x C _y +NiAl/ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	2	6	7	8
Градиентное NiCoCrAlY/Al+Cr/ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	4	7	10	–

Примечание. Термоциклические испытания проводились по режиму 1150 ↔ 50 °С на образцах из жаропрочного сплава Rene 142



ности внешнего керамического слоя путем осаждения на него более твердого и плотного слоя другого химического состава либо термической обработкой с применением концентрированных источников энергии (например, лазера).

В этом случае возникает необходимость в дополнительном технологическом оборудовании, что еще более усложняет и удорожает процесс осаждения традиционных термобарьерных покрытий. Использование композиционного керамического слитка с нижней вставкой позволяет эффективно решить задачу осаждения градиентных термобарьерных покрытий с уплотненной поверхностью внешнего керамического слоя по одностадийной технологии. На рис. 7, а показана схема композиционного керамического слитка, использованного для осаждения градиентного термобарьерного покрытия с керамическим слоем $ZrO_2(Y_2O_3)$ толщиной 150 мкм, при этом наружный слой толщиной около 30 мкм уплотнен за счет градиентного введения HfO_2 . Это достигается тем, что по мере продвижения фронта жидкой ванны к нижней вставке и далее к концу слитка начинает испаряться вставка вместе с материалом слитка, в результате поверхность осажденного покрытия содержит добавки оксида гафния (рис. 7, б), количество которого на поверхности керамического слоя достигает 46 %. Как известно, оксид гафния, являясь более тугоплавким, образует непрерывный ряд твердых растворов с ZrO_2 , при этом высокотемпературные механические свойства, в частности, эрозионная стойкость, более высокая по сравнению с традиционными $ZrO_2(Y_2O_3)$.

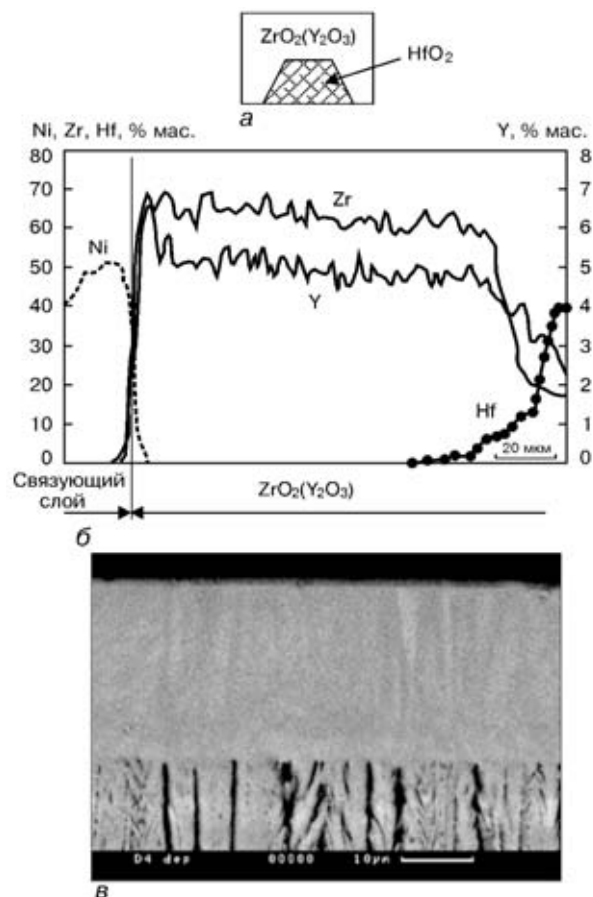


Рис. 7. Строение композиционного керамического слитка (а), распределение химических элементов по толщине градиентного керамического слоя $ZrO_2(Y_2O_3)-HfO_2$ (б) и микроструктура поверхности керамического слоя $ZrO_2(Y_2O_3)$ (в), уплотненной за счет локального перегрева электронным лучом

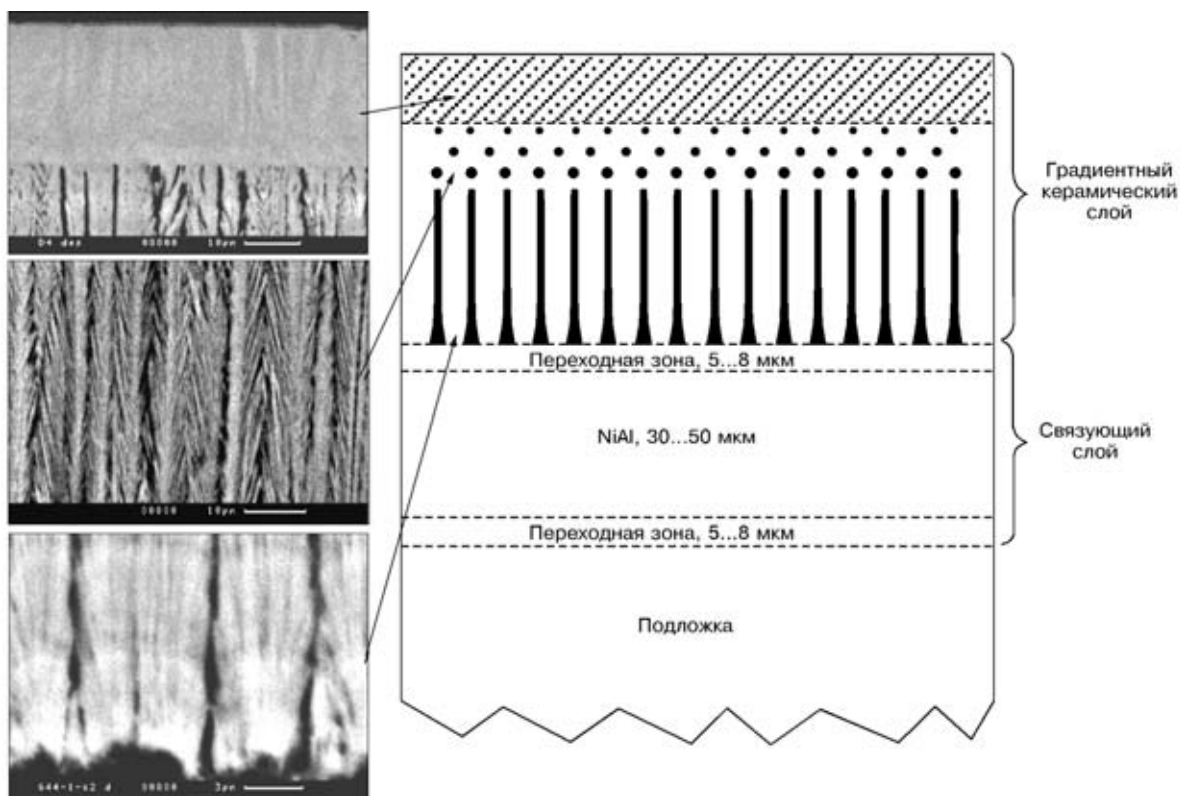


Рис. 8. Схема строения градиентного термобарьерного покрытия, осаждаемого по одностадийной технологии



Как показали проведенные исследования микротвердости и термоциклической долговечности, микротвердость уплотненной поверхности керамического слоя на 1,4 ГПа выше микротвердости традиционного керамического слоя, при этом термоциклическая долговечность градиентного покрытия не ухудшается.

Уплотнение поверхностного слоя термобарьерного покрытия осуществляется также термически, локальным перегревом поверхности керамического слоя на завершающей стадии испарения композиционного слитка путем резкого увеличения мощности луча электронной пушки, предназначенной для подогрева поверхности конденсации. Микроструктура такого керамического слоя представлена на рис. 7, в, при этом микротвердость уплотненного поверхностного слоя увеличивается в два раза по сравнению с традиционным керамическим слоем и достигает 12 ГПа.

В настоящее время в Международном центре продолжаются работы по совершенствованию одностадийных термобарьерных покрытий, имеющих градиентный микропористый керамический слой с более низкими значениями теплопроводности по сравнению с традиционными термобарьерными покрытиями. На рис. 8 показана схема и фрагменты микроструктуры одного из вариантов градиентного термобарьерного покрытия, осажденного за один технологический цикл с помощью композиционного слитка. Для осаждения подобных покрытий композиционный слиток наряду с ранее рассмотренными вставками имеет также дополнительные вставки в средней и нижней частях, которые обеспечивают формирование градиентного состава и структуры керамического слоя. Например, дополнительные вставки, содержащие хлорид натрия и располагающиеся в средней части слитка, испаряются после начала осаждения $ZrO_2(Y_2O_3)$ и формируют градиентную (столбчатую и дендритную) структуру керамического слоя.

Применение электронно-лучевой технологии нанесения защитных покрытий с использованием композиционного слитка позволяет с высокой степенью воспроизводимости структуры и свойств осаждать термобарьерные градиентные покрытия.

Использование композиционных слитков для осаждения термобарьерных градиентных покрытий позволяет удешевить и сократить технологический цикл за счет одностадийного процесса.

Предлагаемые термобарьерные градиентные покрытия в 1,5 раза превосходят по термоциклической долговечности традиционные двухслойные покрытия $MCrAlY/ZrO_2(Y_2O_3)$.

1. Miller R. A. Current status of thermal barrier coatings. — An overview // Surface and Coat. Technol. — 1987. — 30, N 1. — P. 1-11.
2. Beele W., Marijnissen G., Lieshout van A. The evolution of thermal barrier coatings — status and upcoming solutions for today's key issues // Ibid. — 1999. — V. 120-121. — P. 61-67.
3. Characterization of commercial EB-PVD TBC systems with CVD (Ni, Pt)Al bond coatings // J. A. Haynes, M. J. Lance, B. A. Pint, I. G. Wright // Ibid. — 2001. — V. 146-147. — P. 140-146.
4. Wortman D. J., Duderstadt E. C., Nelson W. A. Bond coat development for thermal barrier coatings // Journal of Engineering for Gas Turbines and Power. — 1990. — V. 112. — P. 527-530.
5. Каблов Е., Мубояджан С. Защитные покрытия лопаток турбин перспективных ГТД // Газотурбинные технологии. — 2001. — № 3. — С. 30-32.
6. Toshio Hirai. Functional gradient materials // Mat. Sci. & Technology — Proc. of ceramics. P. II. — 1996.
7. Movchan B. A. EB-PVD technology in gas turbine industry: present and future // J. of Metals. — 1996. — № 11. — P. 40-45.
8. Movchan B. A. Functionally graded EB PVD coatings // Surface and Coat. Technol. — 2002. — V. 149. — P. 252-262.
9. Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings // A. G. Evans, D. R Mumm, G. H. Hutchinson et al // Progress in Material Science. — 2001. — V. 46. — P. 505-553.

Международный центр электронно-лучевых технологий
ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев
Поступила 03.02.2003



ПОДПИСЫВАЙТЕСЬ НА ЖУРНАЛЫ ИЭС ИМ. Е.О. ПАТОНА:

«Современная электрометаллургия»
4 выпуска в год, подписной индекс 70693, тел.: (044) 269 26 23, 268 34 84,
(с 1985 по 2002 гг. журнал издавался под названием «Проблемы специальной электрометаллургии»);

«Автоматическая сварка»
12 выпусков в год, подписной индекс 70031, тел.: (044) 227 63 02, 269 26 23;

«Техническая диагностика и неразрушающий контроль»
4 выпуска в год, подписной индекс 74475, тел.: (044) 261 58 81, 269 26 23;

«The Paton Welding Journal»
перевод на английский язык журнала «Автоматическая сварка»,
12 выпусков в год, подписной индекс 21971, тел.: (044) 269 26 23, 227 63 02;

«Advances in Electrometallurgy»
перевод на английский язык журнала «Современная электрометаллургия»
4 выпуска в год, тел.: (044) 269 26 23, 268 34 84

Подписка в Украине по каталогам агентств:
«Пресса» ♦ «Идея» - тел.: (044) 568 5715 ♦ «KSS» - тел.: (044) 464 0220 ♦ «САММИТ» - тел.: (044) 254 5050
Подписка в Российской Федерации по каталогу агентства «Роспечать»
Подписка через редакции журналов на годовые комплекты,
отдельные выпуски и статьи, в т.ч. в электронном виде (600 dpi, *.pdf формат)

<http://www.nas.gov.ua/pwj>