

© Р.Р. ФАЙЗУЛЛИН, А.Б. ШАБАРОВ

Faizullin\_RR@gazts.ru

УДК 621.793

### ФОРМИРОВАНИЕ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ПИРОЛИЗА СОЛЕЙ Zr-Y В Ar-He-H<sub>2</sub> ПЛАЗМЕ

**АННОТАЦИЯ.** Спроектирована и изготовлена экспериментальная установка, на которой получены образцы с теплозащитным керамическим покрытием путём впрыска прекурсора  $ZrO_2-Y_2O_3$  в Ar-He-H<sub>2</sub> плазму. Установлены режимы напыления. Результаты термоциклических испытаний при режиме цикла — 100°С-1150°С (15 мин)-100°С показали преимущество полученного покрытия над традиционным плазменным на 40%. Авторы предполагают, что легирование прекурсора  $ZrO_2-Y_2O_3$  оксидами редкоземельных металлов приведёт к повышению температуры эксплуатации покрытия. Впрыск прекурсора  $ZrO_2-7\%Y_2O_3$  в плазму осуществлялся при помощи пневматической форсунки. В процессе напыления температура на поверхности образца не превышала 700-750°С. Характерная структура поверхности ТЗП представлена на рис. 4. Анализ микроструктуры покрытия на электронном микроскопе JEOL JSM6510LV показал наличие сферических частиц  $ZrO_2+7\%Y_2O_3$ , частиц с полным и частичным проплавлением, сплавлением и поперечные микротрещины. Перед формированием керамического ТЗП на образцы был нанесён металлический жаропрочный слой ПКХ-27Ю7С3И 170 мкм традиционным плазменным методом и выполнен термодиффузионный отжиг в вакууме при температуре 1050°С в течение 4 часов.

**SUMMARY.** An experimental set-up has been designed and manufactured. Samples with heat protective ceramic coating have been obtained at the set-up by injecting in Ar-He-H<sub>2</sub> plasma  $ZrO_2-Y_2O_3$  precursor. Spray coating modes have been established.

The results of thermal-cycle testing in 1000C-11500C (15 min)-1000C cycle mode showed the advantage of the obtained coatings over the traditional plasma one by 40%. The authors assume that  $ZrO_2-Y_2O_3$  precursor alloying with rare earth metal oxides will increase the operating temperature of the coating.

The injection of  $ZrO_2-7\%Y_2O_3$  precursor in plasma was performed with air atomizing burner. During spray coating, the surface temperature of the samples did not exceed 700-7500C. The characteristic surface texture of the thermal barrier coating is shown in Fig.4. The study of the coating microstructure by means of JEOL JSM6510LV electron microscope showed existence of  $ZrO_2+7\%Y_2O_3$  spherical particles, particles with full and partial penetration, fusion and cross-sectional microcracks. Prior to TBC formation the samples were covered with PKH-27YU7S3I (ПКХ-27Ю7С3И) 170 μm metal heat-proof layer using a traditional plasma method. Thermal-diffusion vacuum annealing at a temperature of 10500C was executed during 4 hours.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА.** Формирование теплозащитных покрытий методом впрыска прекурсора в плазму, пиролиз солей, прекурсор, водный раствор солей, режимы напыления, экспериментальная установка, термоциклические испытания, основные реакции в плазме, структура покрытия.

*KEY WORDS. The formation of thermal barrier coatings using the method of precursor injection in plasma, salt pyrolysis, precursor, aqueous solution of salts, spray coating modes, experimental set-up, thermal-cycle testing, basic reactions in plasma, coating structure.*

**Введение.** Для современных газовых турбин наличие теплозащитного слоя на трактовых поверхностях охлаждаемых лопаток обеспечивает снижение температуры жаропрочного суперсплава более чем на 100°C при толщине керамического слоя 150 мкм [1]. В результате появляется возможность повышения КПД двигателя за счет увеличения температуры рабочих газов или повышения ресурса. На практике широкое распространение формирования керамического ТЗП получили: метод плазменного напыления (ПН) [2] и электронно-лучевого испарения с осаждением из паровой фазы (ЭЛ) [3]. Плазменное напыление керамики  $ZrO_2-7Y_2O_3$  на сопловые лопатки применяется с 1980-х годов. Довольно простая и недорогая технология позволяет получать покрытия с коэффициентом теплопроводности  $\lambda$  менее 1 Вт/(м·К) [4], однако микроструктура слоя при этом характеризуется многочисленными дефектами — несплавлением, пористостью и горизонтальными трещинами, что предопределяет низкую стойкость к термоциклическим нагрузкам в эксплуатации и быстрое разрушение [4].

Электронно-лучевые покрытия, благодаря своей столбчатой структуре, значительно лучше противостоят термической усталости, однако отличаются более высокими значениями  $\lambda$  и скоростью окисления на стыке с подслоем [5]. Стоит также иметь в виду чрезвычайно высокую стоимость ЭЛ установок.

Результаты работ [6,7,8] показывают, что пиролиз растворов солей Zr-Y в низкотемпературной плазме Ar-He-H<sub>2</sub> позволяет формировать теплозащитные покрытия (ТЗП) с повышенной стойкостью к термоциклическим нагрузкам (в два раза выше чем ТЗП, сформированное методом ПН). Метод плазменного напыления прекурсора (ПНП)  $ZrO_2-Y_2O_3$  предложен сравнительно недавно (значимые работы появляются не ранее 1999 г.) и еще не нашел практического применения в промышленности. Основные сдерживающие факторы сводятся к отсутствию независимых экспериментальных результатов по термоциклической и эрозионной стойкости покрытий, отсутствуют данные об апробации ПНП-метода в условиях газовой турбины или камеры сгорания. Однако, низкая стоимость процесса в сочетании с высоким потенциалом по некоторым свойствам (например, более низкий коэффициент теплопроводности и лучшая стойкость к термоударам по сравнению с ЭЛ и плазменными покрытиями [9]), предопределяет актуальность опытных работ.

Инжекция водного раствора солей Zr-Y в плазму может быть проведена с помощью струйной или пневматической форсунки [10,11]. Для первого случая требуется инжектор с диаметром 80...150 мкм (обычно изготавливаемый с помощью высокоточной лазерной техники), а результат характеризуется: возможностью получения слоев с низкой пористостью; незначительным количеством периферийных частиц; высоким коэффициентом использования материала (КИМ). Основные недостатки струйной форсунки сводятся к недостаточной производительности, высоким требованиям к чистоте помещения, тонкости фильтрации и давлению жидкости (в противном случае, инжектор забивается

и теряет работоспособность, а прочистка тонкого отверстия возможна только с помощью ультразвуковой техники). Пневматическая форсунка не имеет в своей конструкции тонких каналов, устойчива к загрязнению, но распыл имеет конусность и, как следствие: большое количество периферийных частиц, значительную пористость, низкую когезионная прочность слоя. В общем случае, при попадании капли прекурсора в плазменную струю при достаточной концентрации раствора, происходит распад, испарение растворителя (воды), пиролиз частиц керамики, спекание и плавление наночастиц (рис 1).

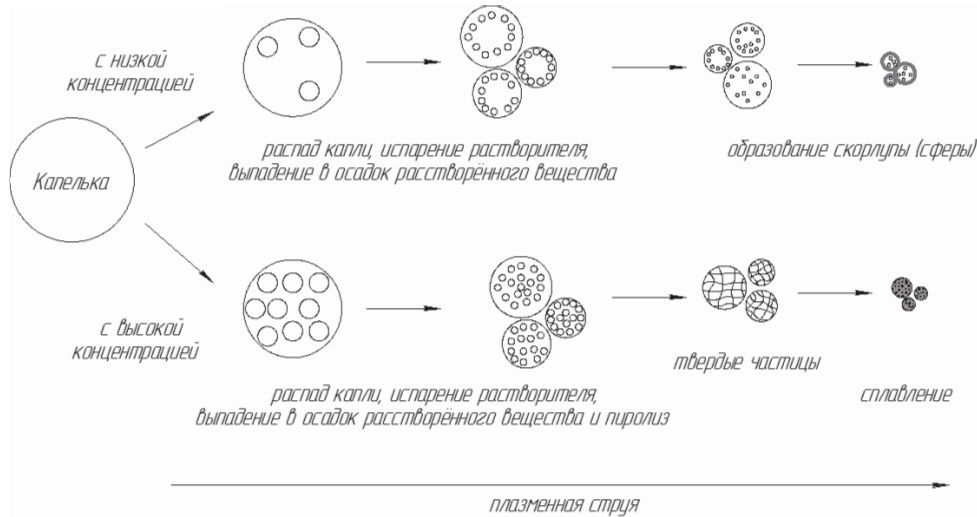


Рис. 1. Превращения капельки прекурсора в плазме [7]

Капельки раствора, достигшие самой горячей области плазмы (рис.2 область III) проходят цепочку превращений (рис.1) и формируют более плотное покрытие, чем частицы, попавшие в область с более низкой температурой (рис.2 область II) [5]. В области II (рис.2) частицы не успевают пройти полный синтез и в исходном состоянии попадают на поверхность, где под воздействием температуры плазмы образуют сферу. Сферы в свою очередь способствуют разрываться вертикальным трещинам, что благоприятно влияет на термоциклические нагрузки, и служат компенсаторами при термическом расширении основы. Пористость покрытия получается не более 18-20% и может регулироваться концентрацией раствора [8]. В результате на поверхности формируется ТЗП из наноструктурированной керамики  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ .

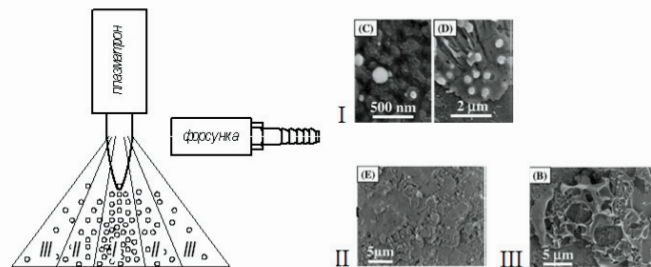


Рис. 2: Формирование покрытия [7]

**Экспериментальная часть.** Для апробации метода ПНП была спроектирована и изготовлена экспериментальная установка УПНП. Основные узлы установки — плазматрон (60кВт) с самоустанавливающейся длиной дуги; модернизированный источник питания АПР-404 с напряжением холостого хода 160В; система охлаждения плазматрона на основе водо-водяного теплообменного аппарата; блок подачи плазмообразующих газов с регуляторами массового расхода Ar, He и H<sub>2</sub>; камера напыления, оборудованная механизмами вращения образца и перемещения плазматрона.

Впрыск прекурсора ZrO<sub>2</sub> — 7%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в плазму осуществлялся при помощи пневматической форсунки (размеры проточной части показаны на рисунке 3). При работе форсунки прекурсор подается в штуцер 1, а распыляющий газ (аргон) в штуцер 2. В канале распылителя газ эмульсирует, дробит и разгоняет раствор, при этом за счет тесного контакта в длинном и узком канале обеспечивается эффективность дробления раствора и обмена импульсом между жидкостью и воздухом. На выходе форсунки образуется двухфазная струя с углом раскрытия порядка 15 градусов. Форсунка крепится на плазматроне с соблюдением осевых размеров (рис.3).

Перед формированием керамического ТЗП на образцы был нанесен металлический жаропрочный слой ПКХ-27Ю7СЗИ 170 мкм традиционным плазменным методом и выполнен термодиффузионный отжиг в вакууме при температуре 1050°С в течение 4 часов. Режим напыления представлен в таблице 2. Для формирования керамического слоя был выбран водный раствор ацетата ZrO<sub>2</sub> — 7%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (прекурсор) с концентрацией 150 г/литр. Проведенные экспериментальные работы с водным раствором солей ZrOCl<sub>2</sub> и Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> не показали существенной разницы по структуре и термоциклическим испытаниям, а выделения вредных веществ и загрязнения рабочей камеры напыления больше в разы. Режим напыления прекурсора: I-410А, U-90В, Ar<sub>пл</sub>-60л/мин, H<sub>2пл</sub>-16л/мин, He<sub>пл</sub>-32л/мин, h-65мм, расход прекурсора — 35мл/мин (при давлении прекурсора — 2 атм. и давлении распыляющего газа — 3,2 атм).

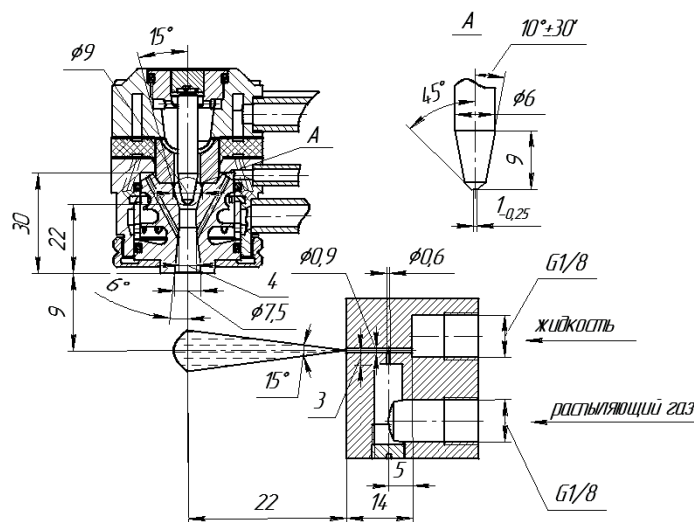
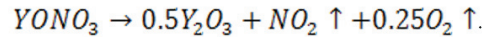
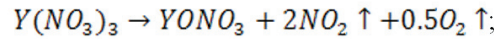
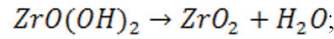
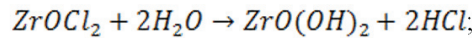
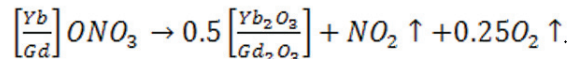
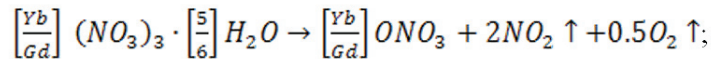


Рис.3. Эскиз проточной части плазматрона и форсунки

В плазме, под действием температуры происходит пиролиз прекурсора с выделением хлористого водорода:

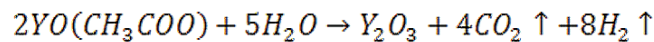
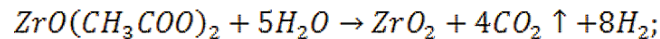


В работе [12] рассмотрено влияние введения добавок оксидов эрбия, иттербия, неодима и гадолиния в покрытие при традиционном плазменном и ЭЛ формировании ТЗП. Эффективность понижения теплопроводности за счет этих добавок может достигать до 52%. Теплопроводность керамических слоев толщиной 250 мкм с 4% (молярными) добавок оксидов неодима и иттербия составляет соответственно при комнатной температуре 0.86 и 0.89 Вт/м·К [5]. При формировании ТЗП методом ПНП существует возможность дополнительно легировать прекурсор керамики солями редкоземельных материалов, что приведет к фазовой стабильности при температурах более 1200°C:



В результате на поверхности формируется наноструктурированное ТЗП  $\text{ZrO}_2 + 7\% \text{Y}_2\text{O}_3$  с добавками оксидов редкоземельных материалов.

При работе с ацетатным прекурсором  $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$  выделение особо вредных веществ отсутствует, что делает его менее опасным для здоровья человека:



В процессе напыления температура на поверхности образца не превышала 700-750°C. Характерная структура поверхности ТЗП представлена на рисунке 4. Анализ микроструктуры покрытия на электронном микроскопе JEOL JSM6510LV показал наличие сферических частиц  $\text{ZrO}_2 + 7\% \text{Y}_2\text{O}_3$ , частиц с полным и частичным проплавлением, сплавлением и поперечные микротрещины. Поперечные микротрещины служат компенсаторами напряжений в керамическом слое, возникающих при цикле (нагрев — охлаждение), из-за разного коэффициента термического расширения с основным металлом. Количество трещин может контролироваться путем регулировки режима работы форсунки.



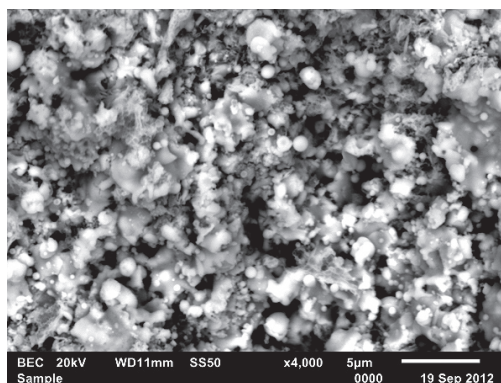


Рис. 4. Структура покрытия сформированное методом ПНП

Для выполнения сравнительного анализа были подготовлены образцы с ТЗП сформированным традиционным плазменным методом. В качестве жаростойкого металлического подслоя применялся порошок ПКХ27Ю7СЗИ фракцией 80 мкм, а керамический слой из порошка  $ZrO_2+7\%Y_2O_3$  фракцией 40-80 мкм. Режимы напыления являются отработанными и представлены в таблице 2.

Таблица 2

Порошок	Расходы рабочих газов, л/мин				Дистанция напыления, мм	Толщина покрытия, мкм	I, А	U, В
	Ar <sub>пл</sub>	H <sub>2пл</sub>	He	Ar <sub>пр</sub>				
ПКХ27Ю7СЗИ	43,7	11,7	35	8	110	170	350	75
ZrO <sub>2</sub> +7%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	55	22	35	8	80	120	450	90

#### Определение термостойкости ТЗП.

Одним из способов определения термостойкости покрытия является проведение термоциклических испытаний. Суть метода заключается в определении количества циклов (нагрев-охлаждение, что приблизительно имитирует запуск и остановку ГТД) до разрушения ТЗП [6].

Нагрев осуществлялся в трубчатой электропечи ПТК-1,4-40 до температуры 1150°C. Опытным путем установлено, что разогрев образца до рабочей температуры составляет — 15 мин, а остывание образца на воздухе без принудительного охлаждения до температуры 150°C — 20 мин. Образцы устанавливаются на оснастку (рис. 5) из жаропрочного материала ХН60ВТ без контакта с ТЗП. Загрузка и выгрузка образцов в печь осуществлялась вручную с соблюдением времени нагрева, выдержки — 20 мин. и охлаждения.

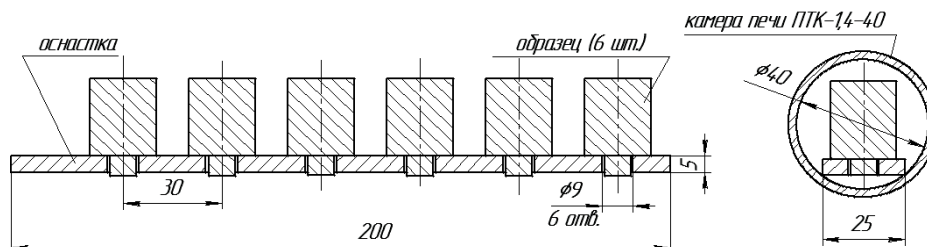


Рис. 5. Оснастка с образцами для термоциклических испытаний

Каждый цикл образцы визуально контролируются на появление точек выкрашивания, сколов, трещин и разрушения ТЗП. Данные дефекты видны при температуре образца 750°C и выше.

Термоциклические испытания показали, что образцы с ТЗП, сформированные традиционным плазменным методом, выдержали 60-80 циклов до полного разрушения. Керамическое покрытие отслаивалось крупными цельными частями. Поверхность металлического подслоя окисленная.

Образцы с ТЗП, сформированные методом ПНП  $ZrO_2+7\%Y_2O_3$ , до появления разрушений выдержали 100-130 циклов, что больше на 40% по сравнению с предыдущими образцами. На поверхности керамического слоя просматриваются точки окислов подслоя с равномерной концентрацией. Разрушение покрытий происходит в виде выкрашивания частиц, характерный размер которых 10 мкм<sup>2</sup>.

Метод ПНП  $ZrO_2-Y_2O_3$  представляет большой интерес в области турбомашиностроения и теоритически позволяет формировать покрытия для перспективных сопловых аппаратов газотурбинных двигателей 5-го поколения. Научные исследования и экспериментальные работы в данной области необходимы для подтверждения предварительных результатов. В случае получения успешных результатов экспериментальных работ данная технология может рекомендоваться для серийного формирования теплозащитного покрытия на рабочих и сопловых лопатках ГТД.

**Заключение.** Спроектирована и изготовлена экспериментальная установка УПНП для формирования керамического теплозащитного покрытия методом плазменного напыления прекурсора  $ZrO_2-Y_2O_3$ .

Отработана технология формирования теплозащитного покрытия с применением водного раствора солей Zr-Y и ацетатного прекурсора  $ZrO_2-Y_2O_3$ .

Установлено, что впрыск прекурсора при помощи пневматической форсунки обеспечивает стабильность процесса по сравнению со струйной инъекцией.

На основе проведенных термоциклических испытаний при температуре цикла 100°C-1150°C(20 мин)-100°C установлено, что теплозащитное покрытие, сформированное методом плазменного напыления прекурсора  $ZrO_2-Y_2O_3$  устойчивее на 40% по сравнению с покрытием, образованным традиционным плазменным способом, что обеспечивает необходимый межремонтный ресурс ГТД.

Предложено, для фазовой стабильности при температурах более 1200°C и повышения термостойкости теплозащитного покрытия, дополнительно легировать прекурсор  $ZrO_2-Y_2O_3$  оксидами редкоземельных металлов Gd и Yb.

Выполненные исследования позволяют рекомендовать (после испытаний лопаток в ГТД) разработанную технологию для формирования теплозащитного покрытия на сопловых и рабочих лопатках турбины ГТД, работающие при температуре до 1200°C.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. С.А. Мубояджан. Защитные покрытия для горячего тракта ГТД // Все материалы. Энциклопедический справочник. № 4. 2011. 17 с.
2. С.А. Мубояджан, Л.П. Егорова, Д.С. Горлова, А.А. Косьмин. Теплозащитные покрытия для крупногабаритных деталей горячего тракта перспективных газотурбинных двигателей // Авиационные материалы и технологии. 2005. №4. 8 с.

3. Ю.А. Тамарин, Е.Б. Качанов. Электроннолучевая технология нанесения теплозащитных покрытий // Новые технологические процессы и надежность ГТД, ЦИАМ. Вып. 7. 2008 г. С. 144-158.
4. Л.Х. Балдаев, В.А. Вахалин, В.Н. Борисов. Геотермическое напыление: Учебное пособие. М., 2007. 344 с.
5. Ю.А. Тамарин, Е.Б. Качанов. Свойства теплозащитных покрытий, наносимых электроннолучевой технологией // Новые технологические процессы и надежность ГТД, ЦИАМ. 2008. Вып. 7. С. 125-144.
6. Xianliang JIANG, Chunbo LIU, Feng LIN. Overview on the Development of Nanostructured Thermal // J. Mater. Sci. Technol., 2007. Vol.23. No.4, P. 454.
7. Р.Р. Файзуллин, И.М. Толмачев, А.Н. Аксенов. Формирование теплозащитных покрытий лопаток турбин методом пиролиза солей Zr-Y в низкотемпературной плазме // М-лы науч. конференции ИМЕНИТ-2012. С. 40-43.
8. Jordan, E.H., Gell, M. Nano Crystalline Ceramic and Ceramic Coatings Made by Conventional and Solution Plasma Spray // University of Connecticut Storrs. CT 06269 USA. P. 13.
9. Hengbei Zhao, Fengling Yu, Ted D. Bennett, Haydn N.G. Wadley. Morphology and thermal conductivity of yttria-stabilized zirconia coatings // Acta Materialia 54 (2006). P. 5195-5207.
10. Jordan, E.H., Gell, M., Bonzani, P., Chen, D., Basu, S., Cetegen, B., Wu, F. Making Dense Coatings with the Solution Precursor Plasma Spray Process // Inframat Corporation. Farmington CT USA. P. 1-4.
11. Bhatia, T., Ozturk, A., Liangde Xie, Jordan, E. H. and Baki M. Cetegen, Gell, M., Xinqin Ma, Nitin P. Padture. Mechanisms of ceramic coating deposition in solution-precursor plasma spray // Materials Research Society J. Mater. Res., Vol. 17, No. 9. Sep 2002. P. 2363-2372.
12. Nicholls, J.R., Lawson, K.J., Johnston, A., Rickerby, D.S. 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. Pp. 595-606.

## REFERENCES

1. Mubojadzhan, S.A. Protection Coating for Hot-gas-path HGP. «Vse materialy. Jenciklopedicheskij spravocnik» — «All materials. Encyclopedic reference book», 2011. № 4. 17 p. (in Russian).
2. Mubojadzhan, S.A., Egorova, L.P., Gorlova, D.S., Kos'min, A.A. Thermal Protection Coating for HGP Large Machine Parts of Advanced Turbine Jets. *Aviacionnye materialy i tehnologii — Aircraft materials and technologies*, 2005. № 4. 8 p. (in Russian).
3. Tamarin, Ju.A., Kachanov, E.B. Electron-beam Technology of Applying Thermal Protection Coating. *Novye tehnologicheskie processy i nadezhnost' GTD, CIAM — Modern process industries and reliability of HGP, Central Institute of Aviation Motors*, 2008. Issue 7. Pp. 144-158. (in Russian).
4. Baldaev, L.H., Vahalin, V.A., Borisov, V.N. *Geotermicheskoe napylenie: uchebnoe posobie* [Geothermal evaporation: textbook]. М.: Market DS, 2007. 344 p. (in Russian).
5. Tamarin, Ju.A., Kachanov, E.B. Properties of Thermal Protection Coatings Applied by Means of Electron-beam technology. *Novye tehnologicheskie processy i nadezhnost' GTD, CIAM — Modern process industries and reliability of HGP, Central Institute of Aviation Motors*, 2008. Issue 7. Pp. 125-144. (in Russian).
6. Xianliang JIANG, Chunbo LIU, Feng LIN. Overview on the Development of Nanostructured Thermal // J. Mater. Sci. Technol., 2007. Vol. 23. № 4. P. 454.
7. Fajzullin, R.R., Tolmachev, I.M., Aksenov, A.N. Formation of Thermal Protection Coatings on Turbine Blades by Zr-Y salt pyrolysis in low-temperature plasma [Formirovanie teplozashhitnyh pokrytij lopatok turbin metodom piroliza solej Zr-Y v nizkotemperaturnoj



plazme]. *Mat-ly nauchnoj konferencii IMENIT-2012* (Proc. of scientific conf. Institute of mathematics, natural Sciences and information technologies — 2012). Tyumen, 2012. Pp. 40-43. (in Russian).

8. Jordan, E.H., Gell, M. Nano Crystalline Ceramic and Ceramic Coatings Made by Conventional and Solution Plasma Spray // *University of Connecticut Storrs*. CT 06269 USA. P. 13.

9. Hengbei Zhao, Fengling Yu, Ted D. Bennett, Haydn N.G. Wadley. Morphology and thermal conductivity of yttria-stabilized zirconia coatings // *Acta Materialia 54* (2006). Pp. 5195-5207.

10. Jordan, E.H., Gell, M., Bonzani, P., Chen, D., Basu, S., Cetegen, B., Wu, F. Making Dense Coatings with the Solution Precursor Plasma Spray Process // *Inframat Corporation*. Farmington CT USA. Pp. 1-4.

11. Bhatia, T., Ozturk, A., Liangde Xie, Jordan, E. H. and Baki M. Cetegen, Gell, M., Xinqin Ma, Nitin P. Padture. Mechanisms of ceramic coating deposition in solution-precursor plasma spray // *Materials Research Society J. Mater. Res.*, Vol. 17, №. 9, Sep 2002. Pp. 2363-2372.

12. Nicholls, J.R., Lawson, K.J., Johnston, A., Rickerby, D.S. *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. Pp. 595-606.