



УДК 629.7.023.224

**ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ
УПЛОТНИТЕЛЬНЫХ ИСТИРАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ НА
ОСНОВЕ ДИСКРЕТНЫХ ВОЛОКОН ДЛЯ ПРОТОЧНОГО
ТРАКТА ГТД**

В.А. Розененкова
кандидат технических наук

Ст.С. Солнцев
доктор технических наук

Н.А. Миронова

Май 2013

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем тридцати научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в четырех филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

Статья подготовлена для опубликования в журнале «Труды ВИАМ»,
№5, 2013 г.

В.А. Розененкова, Ст.С. Солнцев, Н.А. Миронова

ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ УПЛОТНИТЕЛЬНЫХ ИСТИРАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИСКРЕТНЫХ ВОЛОКОН ДЛЯ ПРОТОЧНОГО ТРАКТА ГТД

Разработаны высокотемпературные тонкопленочные покрытия системы $SiC-Si_3N_4-SiO_2$ с повышенной окислительной стойкостью на основе элементоорганических полимеров, которые могут быть использованы при изготовлении истираемых уплотнений проточной части турбины ГТД.

Ключевые слова: тонкопленочное покрытие, уплотнительные истираемые материалы, металлические волокна.

V.A. Rozenenkova, S.S. Solntcev, N.A. Mironova

THIN-FILM COATINGS FOR DISCRETE FIBERS BASED SEALING ABRADED MATERIALS OF THE WHEEL SPACE GAS TURBINE ENGINE PATH

High temperature thin-film organoelemental polymers based coatings of $SiC-Si_3N_4-SiO_2$ system with increased oxidation protection are developed and can be used at manufacturing of abraded sealant of wheel space gas turbine engine path.

Key words: thin-film coating, abraded sealant materials, metal fibers.

В ВИАМ созданы принципиально новые уплотнительные истираемые материалы (УИМ), состоящие из дискретных металлических волокон систем: Ni–Cr–Al, Ni–Cr–Al–Y, Fe(Ni)–Cr–Al–Y, на рабочие температуры компрессора и турбины ГТД – от 700 до 900°С. Достоинством разработанных уплотнительных материалов являются: низкая плотность ($\leq 1,8$ г/см³), высокая пористость (65–90%), высокая эрозионная стойкость (≥ 1100 ед.) и очень высокая истираемость (10:1), что обеспечивает снижение износа лопаток компрессоров в 2–3 раза и снижение массы уплотнительного материала до 5 раз [1–5].

В работах [6–18] показано, что эксплуатационные характеристики уплотнительных волокнистых металлических материалов могут существенно повышаться, если на поверхность волокон нанести специальное покрытие, которое модифицирует поверхность волокон и одновременно защищает его от воздействия высоких температур. Применение этих покрытий можно рассматривать как способ повышения термостойкости и конструктивных характеристик волокнистых металлических материалов.

Цель данной работы состояла в исследовании возможности повышения рабочей температуры уплотнительных пористых волокнистых материалов на основе металлических волокон системы Fe(Ni)–Cr–Al–Y до 1100°C благодаря применению жаростойких тонкопленочных покрытий с повышенной фазовой стабильностью при высоких температурах, состоящих из наноразмерных частиц оксида, карбида и нитрида кремния, получаемых в результате пиролитического разложения керамообразующих полимеров.

С учетом небольших размеров дискретных металлических волокон для уплотнительных материалов (диаметр волокна: 30 мкм, длина – до 5 мм), одним из основных требований к разрабатываемым покрытиям является создание наноразмерных тонких бездефектных пленок, которые равномерно распределяются по всей поверхности волокна и обладают высокой смачивающей способностью и сцеплением с волокном (рис. 1).

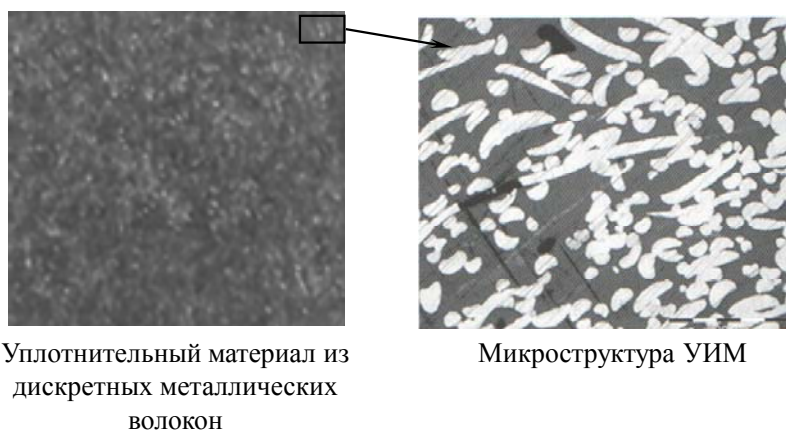


Рисунок 1. Микроструктура уплотнительного истираемого материала (УИМ)

Главная задача исследования состояла в разработке состава покрытия и технологии для синтеза многокомпонентных аморфных систем высокой степени однородности и чистоты, а также для получения пространственно организованных структур нанометровых размеров, что позволит обеспечить разрабатываемым тонкопленочным покрытиям уникальный комплекс физико-химических и механических свойств. Реализация поставленной задачи стала возможной путем выбора типа кремнийорганического полимера, модифицирующих наполнителей и режимов их термообработки с целью получе-

ния максимального выхода керамического остатка – не менее 75%. Это позволило получить ультратонкий защитный слой покрытия, состоящего из наноразмерных частиц карбида, нитрида и оксида кремния, с минимальной пористостью. Ультратонкие защитные слои покрытий повышают жаростойкость сплава на 150–200°C, сохраняют исходную структуру уплотнительного пористого материала, истираемость, износостойкость. При этом повышается плотность материала не более чем на 5%.

Для синтеза тонкопленочных покрытий использовали прекурсоры на основе поликарбосиланов и полисилазанов, которые образуют в результате отверждения и пиролиза в инертной среде керамический остаток, состоящий из смеси SiC, Si₃N₄, SiO₂. Данные прекурсоры на основе керамообразующих полимеров в сочетании с керамическими и стеклообразующими наполнителями позволяют осуществить синтез тонкопленочных полифункциональных защитных покрытий. Для повышения жаростойкости, термостойкости, улучшения технологических и защитных свойств тонкопленочных покрытий в их состав вводили модифицирующие компоненты, обладающие стеклообразующими свойствами и улучшающими адгезионные характеристики керамических покрытий.

В качестве исходных компонентов исследовали керамообразующий полимер поликарбосилан ПКС-21М и модифицирующие компоненты – порошки бора аморфного (В_{ам}) и сернокислого кобальта. Достоинством керамообразующего полимера ПКС-21М является получение керамической фазы SiC–Si₃N₄–SiO₂ в количестве – не менее 75%. Эффективность применения тонкопленочного покрытия обеспечивается низкой температурой его формирования (700°C), что значительно ниже рабочей температуры уплотнительного материала (900°C), и повышенной фазовой стабильностью аморфной структуры покрытия. Основное назначение модифицирующих компонентов – устранение дефектов в покрытии, возникающих как при их получении, так и эксплуатации.

Подготовка связующего полимера ПКС-М и модифицирующих компонентов к работе включала оценку их технологических характеристик: агрегатного состояния, дисперсности частиц, содержания твердой фазы, влажности. Высокое содержание влаги и летучих веществ в материалах является причиной появления дефектов в готовых изделиях. Недостаточное содержание растворителя может привести к снижению текучести материала и неравномерному распределению покрытия по поверхности волокон. Одним из важных свойств модифицирующих компонентов является их дисперсность. Наполнители, состоящие из крупных частиц, могут неравномерно распределяться в процессе нанесения и формирования покрытия, что будет приводить к нестабильности

их свойств. Необходимо, чтобы наполнители имели сопоставимо малые размеры частиц и равномерно распределялись в объеме керамических композиций. Для достижения стабильных результатов по испытанию свойств исходных компонентов и суспензий прекурсоров на основе керамообразующих полимеров, исследования проводились на трех партиях каждого компонента суспензий прекурсоров.

Для определения свойств полимера ПКС-21М, порошков бора аморфного и сернокислого кобальта и подготовленных рабочих растворов и суспензий прекурсоров были выбраны следующие методики: агрегатное состояние веществ определяли по ГОСТ 208411, твердую фазу полимера – весовым методом по достижении постоянной массы вещества при нагреве до 140°C (ГОСТ 17537), влажность порошка – по ГОСТ 9758, условную вязкость суспензий прекурсоров – на приборе ВЗ-246 (ГОСТ 8420), дисперсность, выраженную через удельную поверхность частиц $S_{уд}$ (м²/кг), – на приборе «Анализетте-22», плотность – ареометром (ГОСТ 18481–81).

В исходном состоянии исследуемый полимер представлял собой однородные куски темно-коричневого цвета без механических включений, содержание твердой фазы составляло 72–75% (по массе); бор аморфный ($B_{ам}$) – однородный сыпучий порошок черного цвета с дисперсностью частиц $S_{уд}=980–1050$ м²/кг, влажность порошка 3%; сернокислый кобальт ($CoSO_4$) – однородный сыпучий порошок розового цвета с $S_{уд}=700–780$ м²/кг, влажность 5%. Оценка качества суспензий прекурсоров включала в себя определение содержания твердой фазы, условной вязкости и плотности.

Исследовано влияние длительности помола модифицирующих компонентов ($B_{ам}$ и $CoSO_4$) на дисперсность порошков ($S_{уд}$) и режимов сушки – на их влажность. Установлено, что увеличение длительности помола с 10 до 40 ч приводит к повышению удельной поверхности порошков. Определено оптимальное время размла для модифицирующих компонентов. Определен режим сушки бора аморфного и сернокислого кобальта, обеспечивающий влажность порошков $\leq 1\%$. Установлено, что с увеличением содержания модифицирующих добавок ($B_{ам}$ и $CoSO_4$) концентрация твердой фазы, условная вязкость и плотность увеличиваются пропорционально количеству введенных наполнителей: концентрация твердой фазы прекурсора – с 72,6 до 77% (по массе); условная вязкость – с 20 до 35 с; плотность – с 660 до 770 кг/м³.

Исследованные прекурсоры на основе керамообразующих полимеров использовались для создания опытных образцов тонкопленочных покрытий. Характерной особенностью технологического процесса получения тонкопленочных покрытий из поли-

мерных прекурсоров является твердофазный синтез керамического слоя системы $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2$ на поверхности волокон по всему объему материала.

Исследование свойств тонкопленочного покрытия проводилось на образцах износостойкого уплотнительного материала, состоящего из металлических волокон сплава системы Fe(Ni)-Cr-Al-Y . На образцы размером $40 \times 15 \times 5$ мм наносили экспериментальные составы тонкопленочных покрытий.

По оптимальной технологической схеме были изготовлены образцы для исследования жаростойкости, термостойкости, коррозионной стойкости и истираемости пористых материалов из волокон сплава системы Fe(Ni)-Cr-Al-Y с тонкопленочным покрытием.

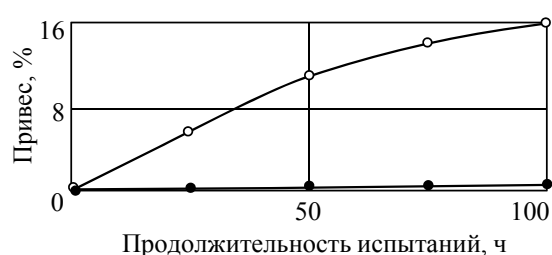


Рисунок 2. Жаростойкость образцов износостойкого уплотнительного материала системы Fe(Ni)-Cr-Al-Y с тонкопленочным покрытием (●) и без покрытия (○)

На рис. 2 приведена жаростойкость образцов износостойкого уплотнительного материала системы Fe(Ni)-Cr-Al-Y с тонкопленочным покрытием. Применение тонкопленочного покрытия для износостойкого уплотнительного волокнистого металлического материала системы Fe(Ni)-Cr-Al-Y обеспечивает его работоспособность при температуре 1100°C в течение 100 ч без разрушения, в то время как без покрытия уплотнительный материал вследствие сильного его окисления теряет работоспособность и разрушается.

Высокая противоокислительная стойкость тонкопленочного покрытия является следствием образования на поверхности тонких дискретных металлических волокон сплошной стеклокерамической пленки из материала системы $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2$, обладающей высокой адгезией к волокнам.

Образцы разработанного износостойкого уплотнительного материала сохраняют свою целостность также при термоциклических испытаниях. На рис. 3 показан внешний вид образцов пористого износостойкого материала из дискретных металлических волокон с тонкопленочным покрытием после испытания на окисляемость и термостой-

кость. Покрытие на образцах плотное без трещин, равномерно распределено по всему объему волокна.



Рисунок 3. Внешний вид образцов пористого износостойкого материала с тонкопленочным покрытием после испытания на окисляемость и термостойкость

Основные технические характеристики уплотнительного материала системы Fe(Ni)–Cr–Al–Y с тонкопленочным покрытием представлены в таблице.

Основные технические характеристики уплотнительного материала с тонкопленочным покрытием

Показатели	Значения показателей для материала	
	с покрытием	без покрытия
Рабочая температура, °С	1100	900–950
Плотность, г/см ³	≤2,2	≤2,1
Истираемость (соотношение износа уплотнительного материала к износу торца лопатки при врезании, температура испытания 1100°С)	5:1	Материал неработоспособен
Жаростойкость (привес после 100 ч работы), %	≤1,5	≥6
Термостойкость – число циклов $T_{\text{раб}} \pm 20^\circ\text{C}$ без видимых разрушений (1 цикл: 1 мин)	100	<100
Пористость, %	≥60	62

Разработанные высокотемпературные тонкопленочные покрытия системы SiC–Si₃N₄–SiO₂ повышенной окислительной стойкости на основе керамообразующих полимеров могут быть использованы при изготовлении истираемых уплотнений проточной части компрессора и турбины ГТД, что позволит снизить износ по торцам дорогостоящих лопаток, получив экономию топлива путем повышения КПД компрессора, увеличить их ресурс.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мигунов В.П., Ломберг Б.С. Пористоволокнистые металлические материалы для звукопоглощающих и уплотнительных конструкций /В сб. 75 лет. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2007: Юбилейный науч.-технич. сб. М.: ВИАМ. 2007. С. 270–275.
2. Мигунов В.П., Фарафонов Д.П., Деговец М.Л., Ступина Т.И. Уплотнительные материалы для прочностного тракта ГТД /В сб.: Авиационные материалы и технологии: Юбилейный науч.-техн. сб. (приложение к журналу «Авиационные материалы и технологии»). М.: ВИАМ. 2012. С. 94–97.
3. Мигунов В.П., Фарафонов Д.П., Деговец М.Л. Пористоволокнистый материал сверхнизкой плотности на основе металлических волокон /В сб.: Авиационные материалы и технологии. М.: ВИАМ. 2012. №4. С. 38–41.
4. Мигунов В.П., Фарафонов Д.П. Исследование основных эксплуатационных свойств нового класса уплотнительных материалов для проточного тракта ГТД //Авиационные материалы и технологии. 2011. №3. С. 15–20.
5. Оспенникова О.Г. Стратегия развития жаропрочных сплавов и сталей специального назначения, защитных и теплозащитных покрытий /В сб.: Авиационные материалы и технологии: Юбилейный науч.-техн. сб. (приложение к журналу «Авиационные материалы и технологии»). М.: ВИАМ. 2012. С. 19–36.
6. Гращенко Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов /В сб.: Авиационные материалы и технологии: Юбилейный науч.-техн. сб. (приложение к журналу «Авиационные материалы и технологии»). М.: ВИАМ. 2012. С. 231–242.
7. Солнцев С.С. Высокотемпературные композиционные материалы и покрытия на основе стекла и керамики /В сб. 75 лет. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2007: Юбилейный науч.-технич. сб. М.: ВИАМ. 2007. С. 90–99.
8. Солнцев С.С., Розененкова В.А., Исаева Н.В., Швагерова В.В. Применение стеклокерамических материалов и покрытий в авиакосмической технике /В сб. Авиационные материалы. Избранные труды ВИАМ 1932–2002: Юбилейный науч.-технич. сб. М.: ВИАМ. 2002. С. 137–150.
9. Солнцев Ст.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А. Высокотемпературные стеклокерамические покрытия и композиционные материалы /В сб.: Авиационные материалы и технологии: Юбилейный науч.-техн. сб. (приложение к журналу «Авиационные материалы и технологии»). М.: ВИАМ. 2012. С. 359–368.

10. Солнцев С.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А., Гаврилов С.В. Защитные технологические покрытия для термической обработки высокопрочных сталей типа ВКС //Стекло и керамика. 2011. №10. С. 28–32.
11. Солнцев С.С. Высокотемпературные композиционные материалы и покрытия на основе стекла и керамики /В сб. 75 лет. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2007: Юбилейный науч.-технич. сб. М.: ВИАМ. 2007. С. 90–99.
12. Ивахненко Ю.А., Бабашов В.Г., Зимичев А.М., Тинякова Е.В. Высокотемпературные теплоизоляционные и теплозащитные материалы на основе волокон тугоплавких соединений /В сб.: Авиационные материалы и технологии: Юбилейный науч.-техн. сб. (приложение к журналу «Авиационные материалы и технологии»). М.: ВИАМ. 2012. С. 380–385.
13. Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Кузнецов Н.Т. Синтез высокодисперсного тугоплавкого оксида циркония–гафния–иттрия с использованием золь-гель техники //Журнал неорганической химии. 2012. №57(3). С. 355–361.
14. Каблов Е.Н., Герасимов В.В., Висик Е.М., Демонис И.М. Роль направленной кристаллизации в ресурсосберегающей технологии производства деталей ГТД //Труды ВИАМ. 2013. №3. С. 3–10 (Электронный журнал).
15. Солнцев С.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А. и др. Термоармирующие покрытия для тепловозпоглощающих материалов //Труды ВИАМ. 2013. №1. С. 31–36 (Электронный журнал).
16. Мубояджан С.А., Будиновский С.А., Гаямов А.М., Матвеев П.В. Высокотемпературные жаростойкие покрытия и жаростойкие слои для теплозащитных покрытий //Авиационные материалы и технологии. 2013. №1. С. 17–20.
17. Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Игнатов Н.А., Ежов Ю.С., Симоненко Н.П., Кузнецов Н.Т. Низкотемпературный синтез нанодисперсных карбидов титана, циркония и гафния //Журнал неорганической химии. 2011. Т. 56. №5. С. 707–719.
18. Солнцев С.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А., Гаврилов С.В. Высокотемпературные тонкопленочные покрытия для уплотнительных материалов из металлических волокон //Авиационные материалы и технологии. 2012. №1. С. 30–36.