

УДК 629.7.023.224

С.С. Солнцев¹, В.С. Денисова¹, А.Б. Агарков¹, С.В. Гаврилов¹

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК СТЕКОЛ СИСТЕМЫ BaO–Al₂O₃–SiO₂ НА СВОЙСТВА РЕАКЦИОННООТВЕРЖДАЕМЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-1-11-11

Изложены результаты исследования составов жаростойких реакционноотверждаемых покрытий, содержащих дополнительно добавки тугоплавких стекол системы BaO–Al₂O₃–SiO₂. Определены оптимальные технологические параметры синтеза тугоплавких стекол, а также установлено, что введение добавки 25Ba% O–25% Al₂O₃–50% SiO₂ обеспечивает значительное повышение жаростойкости и термостойкости. Композиции реакционноотверждаемых покрытий, содержащие добавку 25% BaO–25% Al₂O₃–50% SiO₂, позволяют получать прочные, газоплотные, бездефектные покрытия, предназначенные для защиты жаропрочных никелевых сплавов при температурах до 1250°C.

Ключевые слова: жаростойкие покрытия, никелевые сплавы, стекло, барийалюмосиликатная система, тетраборид кремния, шликер.

S.S. Solntsev¹, V.S. Denisova¹, A.B. Agarkov¹, S.V. Gavrilov¹

THE INFLUENCE OF BaO–Al₂O₃–SiO₂-GLASSES ADDITION ON REACTION-CURED COATINGS PROPERTIES FOR NICKEL ALLOYS PROTECTION

The results of heat-resisant coatings containing the additives of refractory glasses in BaO–Al₂O₃–SiO₂ system are explained. The optimal technological parameters of refractory glasses are estimated, and that was found that the additive of 25% BaO–25% Al₂O₃–50% SiO₂ provides the increase of heat resistance and thermal stability. The compositions of reaction cured coatings provide solid gas-proof non-defective coatings designed to heat-resistant nickel alloys protection at temperatures up to 1250°C.

Keywords: heat-resisant coatings, nickel alloys, glass, barium-aluminium-silicate system, silicon tetraboride, slurry.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Создание жаростойких реакционноотверждаемых покрытий для защиты жаропрочных никелевых сплавов и коррозионностойких сталей является весьма перспективным направлением в области защиты металлов от высокотемпературной газовой коррозии. Оптимизация составов и технологии получения реакционноотверждаемых покрытий позволит решить важную материаловедческую проблему – исключить разупрочнение и деформацию металлических деталей и конструкций при высокотемпературном обжиге жаростойких покрытий [1]. Так, отличительной особенностью данного класса покрытий является возможность их формирования (обжига) в окислительной атмосфере при температурах, близких к рабочим температурам, при одновременном повышении общей температуростойкости благодаря комплексу сложных физико-химических превращений, протекающих при формировании таких покрытий в окислительной атмосфере.

Широкое внедрение разработанных в ВИАМ жаростойких силикатных эмалей в авиакосмической технике обусловлено следующими преимуществами: технологичностью в сравнении с другими применяемыми методами нанесения покрытий, высокой прочностью сцепления с металлами и сплавами, отсутствием пористости и исключением диффузии компонентов из газовой среды к сплаву и из сплава в покрытие, ремонтоспособностью, невысокой стоимостью [2–4]. Преимущества шликерно-обжиговой технологии нанесения позволяют получать эмалевые покрытия на крупногабаритных деталях сложной формы. Разработка жаростойких эмалевых покрытий для защиты никелевых сплавов началась в середине XX в. с создания жаростойкой эмали марки А-417 в США и отечественной эмали марки ЭВ-55А в ВИАМ, в которой токсичный оксид BeO , входящий в состав эмали А-417, был заменен на MgO .

В отличие от известных зарубежных жаростойких эмалей авиационного назначения, основу которых составляют SiO_2 (35–45% (по массе)) и BaO (30–40% (по массе)), в ВИАМ в 60-х годах прошлого века на основе системы $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ созданы высококремнеземные (содержание SiO_2 составляет 55–65% (по массе)) многоборные жаростойкие эмали с малым содержанием BaO (жаростойкая эмаль марки ЭВК-103) для эксплуатации при рабочих температурах 1000 (длительно) и 1100°C (кратковременно). Однако температура эксплуатации современных высокожаростойких никелевых сплавов типа ВЖ171 достигает 1150–1250°C. Применение серийных эмалей для защиты указанных сплавов невозможно ввиду их неработоспособности при столь высоких температурах. Температуры эксплуатации и обжига эмалей в значительной мере определяются температурной зависимостью вязкости исходной фритты (стекла). Низкая вязкость фритты при температуре обжига эмали способствует получению сплошного глянцевого слоя, прочно закрепленного на металле. Достаточно высокая вязкость эмали при рабочих температурах обеспечивает возможность ее надежной эксплуатации в высокоскоростном газовом потоке. Решение проблемы высокотемпературной защиты сплавов силикатными эмалями осложнено также трудностями получения этих покрытий, поскольку требуется температура обжига 1350–1450°C, что приводит к короблению, разупрочнению и потере свойств деталей из жаростойких сплавов [5].

Известно, что введение тетраборида кремния SiB_4 способствует снижению температуры формирования покрытий на основе тугоплавких стекол, однако результаты анализа научно-технических данных свидетельствуют о том, что разработанные в настоящее время композиции жаростойких покрытий, содержащие SiB_4 , не работоспособны при температурах 1200–1250°C. В связи с этим исследование возможности модифицирования жаростойких покрытий на основе многокомпонентных стекол неоксидными тугоплавкими наполнителями (прежде всего, боридами и силицидами [6]), а также их введение в состав стеклофритт высокой тугоплавкости являются актуальными для решения задач по защите современных никелевых сплавов [7, 8]. Наиболее перспективными для изучения являются составы на основе многокомпонентных фритт системы $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, дополнительно содержащие SiB_4 и трехкомпонентные фритты состава 25% BaO –25% Al_2O_3 –50% SiO_2 (здесь и далее – % (по массе)). Введение дополнительно фритт состава 25% BaO –25% Al_2O_3 –50% SiO_2 за счет химического и физического сродства с основой жаростойких покрытий – многокомпонентной фриттой – позволит повысить общую тугоплавкость и рабочие температуры покрытий [9].

По научно-техническим литературным данным, смесь оксидов бора и кремния в расплавленном состоянии полностью смешивается. В системе $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ могут выделяться обособленные наноразмерные области SiO_2 и B_2O_3 , которые рассматриваются как микроликвация [10]. Для жаростойких покрытий отмечается также возможность полного растворения стабильной фазы SiO_2 в боросиликатном расплаве [11]. Отсюда следует, что структура и свойства жаростойких покрытий, формируемых при температурах, близких к рабочим, определяются количеством образующихся при обжиге оксидов

бора и кремния. Чем больше оксида бора, тем больше жидкой фазы при обжиге, тем больше легкоплавкого боросиликатного стекла, меньше вязкость, пористость и температура обжига покрытия [12]. С увеличением содержания B_2O_3 в стеклах растет число бороксольных групп $[BO_3]$ за счет уменьшения тетраэдрических $[BO_4]$ структурных образований, что приводит к формированию двухмерной структуры – более простой, чем комплексная трехмерная, что и приводит к уменьшению вязкости. Однако дальнейшее окисление тетраборида кремния, рост содержания диоксида кремния, образование расплава боросиликатного стекла и его взаимодействие с матричным боросиликатным стеклом (92% SiO_2 –8% B_2O_3) приводит к росту содержания бора в четверной координации, уменьшению вязкости и росту температуроустойчивости. По научно-техническим литературным данным, увеличение содержания B_2O_3 с 0,5 до 5% (по массе) в системе B_2O_3 – SiO_2 приводит к уменьшению температуры размягчения с 1700 до 1460°C, а вязкость при температуре 1400°C уменьшается с 2,61 до 1,9 Па·с. Незначительное изменение содержания борного ангидрида и диоксида кремния может привести к значительному изменению структуры покрытия и получению заданных свойств. В результате отмеченных процессов можно получить пониженную температуру обжига покрытия, при которой формируется поликомпонентное композиционное покрытие, состоящее из матричного боросиликатного стекла, боросиликатных продуктов окисления тетраборида кремния и недоокисленных наночастиц тетраборида кремния. Химический состав и особенности структуры обеспечивают хорошую термостойкость и прочное сцепление покрытия с защищаемым субстратом [13, 14].

Целью данной работы являются исследование свойств и испытания композиций жаростойких покрытий, содержащих многокомпонентную фритту на основе системы BaO – Al_2O_3 – SiO_2 с тетраборидом кремния SiB_4 , модифицированных путем введения трехкомпонентных стекол состава 25% BaO –25% Al_2O_3 –50% SiO_2 . Для исследования выбраны составы барийалюмосиликатных стекол, имеющих достаточно высокие температуры плавления, с целью повышения общей тугоплавкости экспериментальных композиций покрытий.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 14.1. «Конструкционные керамические композиционные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [4].

Материалы и методы

В качестве исходных материалов для варки трехкомпонентных фритт-модификаторов использовали высококремнеземное стекло (ВКС), оксид алюминия марки ч.д.а., карбонат бария марки ч. Варку фритт проводили в электропечи в алундовых тиглях при температурах 1500–1780°C с последующим охлаждением расплава в воде с целью получения стеклогранулята. Контроль провара фритт производили путем вытягивания нити из расплава. В табл. 1 приведены составы синтезируемых трехкомпонентных стекол.

Таблица 1

Составы модифицирующих трехкомпонентных стекол

Условный номер состава	Содержание соединений, % (по массе)		
	SiO_2	Al_2O_3	BaO
1	36	17	46
2	48	27	25
3	65	24	11
4	50	25	25
5	32	27	41

Тетраборид кремния SiB_4 синтезировали по разработанной во ФГУП «ВИАМ» технологии с последующим контролем качества на соответствие техническим условиям.

Изготовление суспензий покрытий осуществляли путем совместного размол в фарфоровых барабанах емкостью 2 л на валковых мельницах. Перед нанесением контролировали вязкость суспензий покрытий по вискозиметру ВЗ-246. Обработку металла перед нанесением покрытия осуществляли путем опескоструивания электрокорундом белым марки 25А. Обжиг образцов с покрытиями проводили в камерной печи в окислительной атмосфере при температурах 1150–1200°C.

С целью определения оптимального состава покрытия использовали следующие методы исследования: определение размера частиц по дифракции лазерного излучения (анализатор Analysette 22 NanoTec, MicroTec фирмы Fritsch), дифференциальную сканирующую калориметрию на приборе STA 449 C Jupiter (фирма Netzsch), высокотемпературную дилатометрию с помощью прибора марки DIL 402 PC (фирма Netzsch). В качестве подложки использовали жаропрочный свариваемый никелевый сплав ВЖ171. Жаростойкость экспериментальных композиций оценивали по ГОСТ 9.312–89.

Результаты и обсуждение

Процесс варки фритты является одним из наиболее важных факторов, определяющих постоянство физико-химических и эксплуатационных свойств покрытий на основе синтезированных фритт. Для выбранных составов определена оптимальная температура варки, обеспечивающая отсутствие непровара, однако варка состава 2 при температурах вплоть до 1780°C приводит к получению плотной спекшейся массы, очевидно, ввиду недостаточного содержания оксида-стеклообразователя.

Экспериментальные составы шликеров готовили на основе многокомпонентной фритты системы $BaO-Al_2O_3-SiO_2$ в количестве от 80 до 95% (по массе), тетраборид кремния вводили в количестве 5% (по массе), добавки синтезированных экспериментальных стекол (табл. 1) – от 0 до 15% (по массе). Жаростойкие покрытия наносят на поверхность деталей в виде равномерного слоя заданной толщины, который после обжига должен обладать комплексом свойств, гарантирующим качество готовой детали: сплошность, плотность, отсутствие натеков, разнотолщинности и дефектов [15]. В связи с этим требуется контроль гранулометрического состава шликера покрытия, который должен находиться в высокодисперсном состоянии. Результаты исследований размера частиц по дифракции лазерного излучения на приборе Analysette 22 NanoTec свидетельствуют, что после совместного помола компонентов в течение 36 ч минимальный размер частиц шликера составляет 0,898 мкм, максимальный размер: 33,263 мкм, содержание частиц шликера размером не более 10 мкм составляет 85%, что соответствует уровню значений, характерных для серийных шликеров жаростойких эмалей (рис. 1).

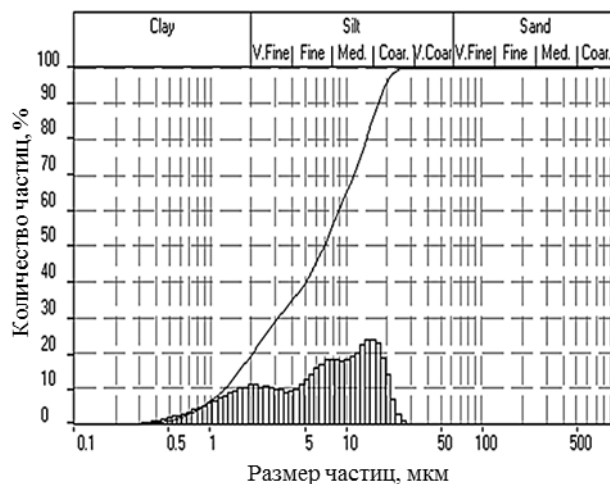


Рис. 1. Интегральная и дифференциальная кривые распределения частиц шликера по размерам

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) исследованы экспериментальные составы покрытий, а также порошок тетраборида кремния, являющийся одним из основных компонентов покрытия, определяющих его свойства. Результаты исследования представлены на рис. 2.

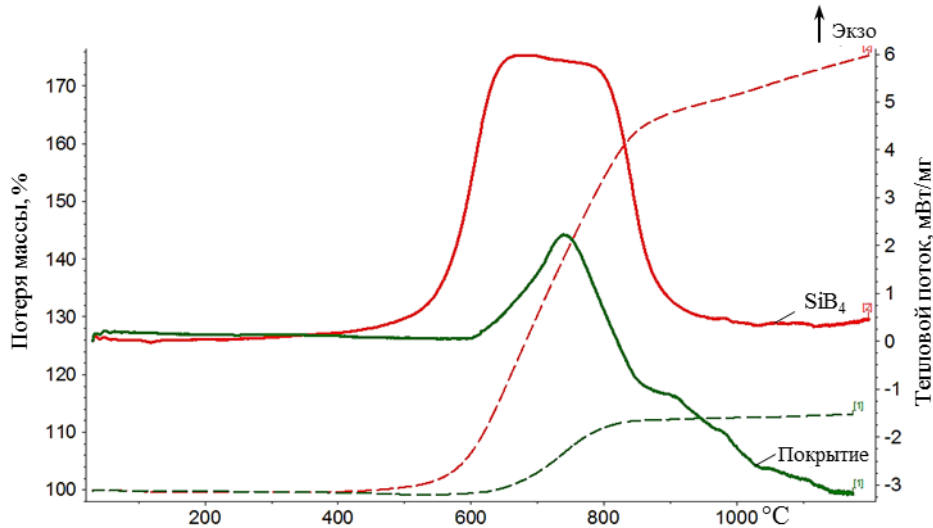


Рис. 2. Дифференциальные кривые для образцов тетраборида кремния и исследуемого жаростойкого покрытия

Установлено, что в интервале температур около 600–800°C происходит окисление тетраборида кремния, которое сопровождается образованием боросиликатного стекла. Образование легкоплавкого оксида бора в процессе окисления влияет на температуру формирования исследуемых покрытий. На рис. 2 также представлена кривая исследуемых экспериментальных композиций жаростойких покрытий, характер которой свидетельствует о протекании процессов частичного окисления тетраборида кремния.

С помощью прибора марки DIL 402 PC проводили дилатометрический анализ образцов исследуемых экспериментальных композиций жаростойких покрытий, а также образцов серийной жаростойкой эмали (не содержащей добавки SiB₄) и исходной многокомпонентной фритты системы BaO–Al₂O₃–SiO₂. Значения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) и температура начала деформации (T_{н.д.}) представлены в табл. 2.

Таблица 2

Значения ТКЛР (в интервале 140–640°C) и температура начала деформации исследуемых покрытий и фритты

Состав	T _{н.д.} , °C	ТКЛР: α·10 ⁶ , K ⁻¹
Составы с добавками стекол I–5	630,9–649,9	8,187–10,362
Серийная жаростойкая эмаль	750,9	5,158
Многокомпонентная фритта	693,2	7,617

На основании результатов высокотемпературной дилатометрии выявлено, что введение тетраборида кремния SiB₄ снижает температуру начала деформации исследуемых композиций, содержащих помимо SiB₄ многокомпонентную фритту системы BaO–Al₂O₃–SiO₂ в качестве основы, а также добавки тугоплавких стекол составов I–5. Снижение уровня теплофизических свойств указывает на возможность снижения

температуры формирования покрытий. Анализ результатов ДСК тетраборида кремния в сопоставлении с результатами дилатометрии свидетельствует о возможности формирования структуры исследуемых покрытий в процессе обжига, содержащей частицы SiB_4 , частично окисляющиеся в интервале температур 600–700°C, вплоть до достижения вязкости исследуемых покрытий, достаточной для образования защитного слоя, препятствующего дальнейшему окислению SiB_4 и диффузии кислорода из атмосферы к поверхности защищаемого металла. Согласно представленным результатам дилатометрического анализа, теплофизические параметры экспериментальных покрытий позволяют получать покрытия при температурах, достаточных для защиты от полного окисления частиц SiB_4 , что также влияет на общую жаростойкость исследуемых покрытий. Известно, что температура плавления SiB_4 составляет ~1370°C. Все составы имеют уровень значений ТКЛР, обеспечивающий достаточное согласование с металлом и, таким образом, надежное сцепление покрытий с подложкой.

Одно из основных эксплуатационных свойств – жаростойкость покрытия при температуре 1250°C. Результаты испытаний образцов на жаростойкость представлены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты испытаний сплава ВЖ171 с различными покрытиями на жаростойкость по режиму испытаний при 1250°C в течение 100 ч

Покрытие	Привес, г/(м ² ·ч)	Внешний вид после испытаний
Серийное жаростойкое покрытие	Покрытие не работоспособно; 1,5 (без покрытия)	Покрытие полностью скололось через 45 ч испытаний
Экспериментальные покрытия с добавками стекол составов 1 и 3	Покрытие не работоспособно; 1,5 (без покрытия)	Сколы по острой кромке после 75 ч испытаний
Экспериментальные покрытия с добавками стекол составов 4 и 5	0,09 (с покрытием); 1,5 (без покрытия)	Цвет темно-серый, присутствует незначительная матовость, сколов и трещин нет

Установлено, что экспериментальные композиции с добавками стекол составов 4 и 5 превосходят по уровню жаростойкости образцы серийной жаростойкой эмали и образцы с покрытиями экспериментальных композиций, содержащих добавки стекол составов 1 и 3. Исследованные жаростойкие покрытия могут быть использованы для защиты никелевых сплавов авиационного назначения при температурах до 1250°C.

Заключения

Синтезированы экспериментальные составы жаростойких покрытий на основе многокомпонентных фритт на основе системы $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, дополнительно содержащие тетраборид кремния SiB_4 и тугоплавкие трехкомпонентные фритты состава 25% BaO –25% Al_2O_3 –50% SiO_2 , обладающие физико-химическим сродством к основе покрытий и вводимые с целью повышения общей тугоплавкости покрытий. Отработаны технологии варки фритт и нанесения жаростойких покрытий, позволяющие получить плотные бездефектные покрытия, являющиеся барьером на пути агрессивной среды и регламентирующие окисление сплавов. Результаты ДСК и дилатометрии свидетельствуют о частичном окислении тетраборида кремния, что способствует снижению температуры формирования покрытий. По результатам испытаний на жаростойкость выявлено, что экспериментальные композиции с добавками стекол составов 4 и 5 обеспечивают надежную защиту сплава при температуре 1250°C в течение 100 ч.

ЛИТЕРАТУРА

1. Солнцев С.С., Денисова В.С., Розененкова В.А. Реакционное отверждение – новое направление в технологии высокотемпературных композиционных покрытий и материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 329–343. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-329-343.
2. Каблов Е.Н. Материалы для изделия «Буран» – инновационные решения формирования шестого технологического уклада // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №S1. С. 3–9.
3. Солнцев С.С., Денисова В.С., Розененкова В.А. Жаростойкие эмали для защиты никелевых сплавов и сталей // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2016. №1. С. 22–28.
4. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения // *Защита и безопасность*. 2014. №4. С. 28–29.
5. Овсепян С.В., Лукина Е.А., Филонова Е.В., Мазалов И.С. Формирование упрочняющей фазы в процессе высокотемпературного азотирования свариваемого жаропрочного деформируемого сплава на основе системы Ni–Co–Cr // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №1. С. 3–8.
6. Гращенков Д.В. Стратегия развития неметаллических материалов, металлических композиционных материалов и теплозащиты // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 264–271. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.
7. Goldstein H.B. et al. Reaction cured borosilicate glass coating for low-density fibrous insulation // *Borate glasses. Structure, properties, application: plenum press*. New York, 1978. P. 623–634.
8. Garofalini S.H., Banas R., Creedon J. Development of high viscosity coatings for advances Space Shuttle application // *11th National SAMPE technical conference*. Boston, 1979. P. 114–124.
9. Петцольд А., Пешман Г. Эмаль и эмалирование. Пер. с нем. М.: *Металлургия*, 1990. 576 с.
10. Шелби Дж. Структура, свойства и технология стекла. Пер. с англ. М.: *Мир*, 2006. 288 с.
11. Дембовский С.А., Четчикова Е.А. Стеклообразование. М.: *Наука*, 1990. 276 с.
12. Горопов Н.А., Бараковский В.К., Лапини В.В. и др. Диаграммы состояния силикатных систем: справочник. Л.: *Наука*, 1972. Вып. 3: Тройные силикатные системы. 448 с.
13. Каримбаев Т.Д., Мезенцев М.А., Ежов А.Ю. Разработка и экспериментальные исследования неметаллических деталей и узлов горячей части перспективного газотурбинного двигателя // *Вестник Самарского университета. Аэрокосмическая техника, технологии и машиностроение*. 2015. Т. 14. №3–1. С. 128–138.
14. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // *Металлы Евразии*. 2015. №1. С. 36–39.
15. Баньковская И.Б., Коловертнов Д.В. Развитие работ по созданию покрытий для защиты углеродных материалов при высоких температурах // *Физика и химия стекла*. 2017. Т. 43. №2. С. 156–171.