

УДК 666.7

Д.С. Кашин<sup>1</sup>, П.А. Стехов<sup>1</sup>

**СОВРЕМЕННЫЕ ТЕПЛОЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ,  
ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ  
ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО НАПЫЛЕНИЯ (обзор)**

DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-2-10-10

*Рассмотрены различные составы и технологии получения теплозащитных покрытий для деталей газотурбинных двигателей (ГТД). Анализ показал, что для повышения рабочей температуры керамического слоя теплозащитного покрытия (ТЗП) наилучшим методом является изменение химического состава керамики путем введения дополнительного количества легирующих редкоземельных элементов. Это обеспечивает возможность получения определенного уровня значений температурного коэффициента линейного расширения, что приводит к увеличению продолжительности работы охлаждаемой детали ГТД до разрушения керамического слоя ТЗП.*

**Ключевые слова:** никелевые сплавы, керамический слой, теплозащитные покрытия (ТЗП), YSZ, электронно-лучевое напыление (EB-PVD), коэффициент теплопроводности.

D.S. Kashin<sup>1</sup>, P.A. Stekhov<sup>1</sup>

**MODERN THERMAL BARRIER COATINGS  
OBTAINED BY ELECTRON-BEAM  
PHYSICAL VAPOR DEPOSITION (review)**

*Different compositions and technologies for obtaining heat-shielding coatings for gas turbine engine parts (GTE) are considered in the article. The analysis showed that in order to increase the working temperature of the ceramic layer of heat-shielding coating, the best method is to change the chemical composition of the ceramic by introducing an additional amount of rare-earth alloying elements. This provides the possibility of obtaining a certain level of the thermal coefficient of linear expansion, which leads to an increase in the operating time of the cooled GTE part before the destruction of the ceramic layer of the TBC.*

**Keywords:** nickel alloys, ceramic layer, thermal barrier coating (TBC), YSZ, electron-beam physical vapor deposition (EB-PVD), thermal conductivity coefficient.

---

<sup>1</sup>Федеральное 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**

В настоящее время применение теплозащитных покрытий (ТЗП) на деталях авиационных газотурбинных двигателей (ГТД) является наиболее эффективным способом повышения их технических характеристик, в том числе ресурса работы и температуры рабочего газа турбины. На практике ТЗП находят применение на деталях из жаропрочных сплавов на основе никеля, рабочая температура которых на основании прочностных характеристик составляет до 1150°C [1–4]. Распространенным в промышленности материалом керамического слоя ТЗП в настоящее время является состав ZrO<sub>2</sub>–(7–8% (по массе))Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (YSZ) [5, 6] с подслоем системы Me–Cr–Al–Y с рабочей

температурой до 1200°C. Основным эффективным способом нанесения ТЗП является метод электронно-лучевого испарения и последующего осаждения из паровой фазы на подложку. В начале 1980-х г. в электронно-лучевую технологию испарения и последующего осаждения из паровой фазы (ЕВ-PVD) керамического слоя на основе диоксидов циркония и иттрия для защиты лопаток ГТД уже использовали все ведущие двигателестроительные фирмы мира, что обеспечило ресурс работы ГТД в течение 14000 ч [7]. Но опыт эксплуатации ТЗП с использованием оксидов YSZ обозначил ряд проблем, без решения которых дальнейшее развитие газотурбинной техники не представляется возможным. Основными проблемами ТЗП являются снижение в процессе эксплуатации величины теплозащитного эффекта (разности температур на внешней и внутренней границах керамического слоя), вероятность скола керамики из-за роста нормальных к поверхности детали ГТД напряжений, а также высокая стоимость оборудования и технологии производства ТЗП.

Во ФГУП «ВИАМ» работы по разработке теплозащитных покрытий и технологий их нанесения ведутся в рамках реализации комплексного научного направления 17.3. «Многослойные жаростойкие и теплозащитные покрытия, наноструктурные упрочняющие коррозионные и коррозионностойкие, износостойкие, антифреттинговые покрытия для защиты деталей горячего тракта и компрессора ГТД и ГТУ» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [8].

#### Используемые материалы и методы исследования

Основным направлением исследований является поиск новейших материалов керамического слоя ТЗП, работоспособных при высоких температурах (1200–1400°C и более) и имеющих низкую теплопроводность (до 1,2–1,8 Вт/(м·К)), а также поиск новых и усовершенствование существующих составов жаростойкого соединительного слоя.

Нанесение ТЗП осуществляется двумя наиболее широко используемыми методами: электронно-лучевым осаждением из паровой фазы (ЕВ-PVD) и атмосферным плазменным напылением (APS). Для нанесения керамики на детали ГТД чаще используют метод ЕВ-PVD, так как нанесенный методом ЕВ-PVD керамический слой имеет характерную столбчатую структуру, которая является оптимальной. Эта структура позволяет как снизить коэффициент теплопроводности, так и повысить термостойкость покрытия (см. таблицу) [9].

**Свойства теплозащитных покрытий, нанесенных различными методами**

Свойства	Значения свойств покрытий, нанесенных методом	
	ЕВ-PVD	APS
Шероховатость, мкм	1,5	10,0
Адгезионная прочность, МПа	400	20
Модуль упругости, ГПа	90	200
Относительная скорость эрозии	1	7
Теплопроводность, Вт/(м·К)	1,5–1,9	0,8–1,1

Атмосферное плазменное напыление неэффективно вследствие низкой термостойкости и скалывания керамического слоя покрытия в условиях термоциклирования.

Для использования электронно-лучевой технологии испарения и последующего осаждения из паровой фазы необходимы керамические слитки из испаряемого керамического материала. Качество конденсированного керамического слоя зависит от однородности испаряемого слитка. Технология нанесения теплозащитного покрытия состоит из следующих операций: подготовка поверхности, нанесение подслоя, нанесение керамического слоя, отжиг керамического слоя.

Электронно-лучевая установка для нанесения керамических слоев состоит из трех технологических камер: загрузки, предварительного нагрева и напыления. На рисунке показана схема нанесения покрытия.

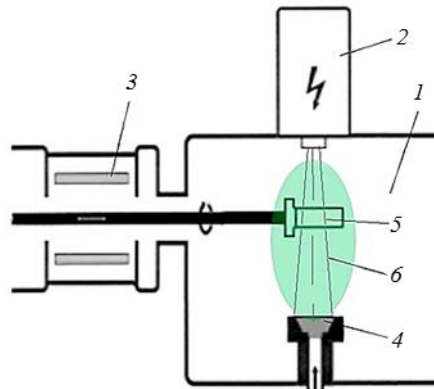


Схема нанесения керамического слоя покрытия:

1 – вакуумная камера; 2 – электронно-лучевая пушка; 3 – нагреватели; 4 – водоохлаждаемый тигель; 5 – деталь; 6 – паровой поток

Процесс нанесения основан на осаждении из парового потока при электронно-лучевом испарении керамического слитка. Процесс испарения слитка происходит при сканировании поверхности керамики электронным лучом мощностью от 10 кВт. При этом происходит образование жидкой ванны на поверхности керамического слитка. Скорость нанесения керамического покрытия на вращающуюся подложку получается не менее 0,5 мкм/мин. В институте электросварки им. Е.О. Патона (НАН Украины) также разработаны более совершенные установки электронно-лучевого нанесения покрытий, в которых установлены сразу несколько водоохлаждаемых тиглей, с помощью которых можно наносить сразу несколько слоев ТЗП.

В работе [10] рассматривается технология ремонта ТЗП на рабочих лопатках, при котором на керамический слой наносится металлический слой ПХ25Ю5 с целью увеличения долговечности. После отжига керамического слоя покрытия производилось нанесение металлического слоя толщиной 6–8 мкм. Показано, что осаждение металлического слоя на керамический после проведения термической вакуумной обработки позволяет снизить напряжения в керамике и повысить долговечность рабочих лопаток с таким покрытием.

Керамический слой не может защитить подложку от окисления, и поэтому использование ТЗП без металлического подслоя нецелесообразно. Использование такого подслоя также обеспечивает ряд преимуществ для ТЗП – улучшает адгезию и уменьшает разницу между значениями температурного коэффициента линейного расширения керамического слоя и подложки. На поверхности металлического подслоя происходит окисление поверхности с образованием оксида алюминия, что ведет к росту отрывающих напряжений. При достижении критического значения толщины оксидной пленки (~10 мкм) происходит скол керамического слоя.

В работе [11] предложена модель разрушения ТЗП, нанесенного по электронно-лучевой технологии. Авторами предложена модель разрушения, в которой керамические столбики ТЗП подвержены изгибу от действия эксплуатационных нагрузок. Согласно разработанной модели, произведена оценка напряженного состояния керамического слоя ТЗП. Показана необходимость проводить расчетную оценку напряженно-деформированного состояния столбчатого керамического ТЗП для избежания выкрашивания.

В НПП «Элтехмаш» [12] разработаны ТЗП, в которых в качестве подслоя используют сплавы систем  $Me-Cr-Al-Y$  и  $Me-Cr-Al-Y-Hf-Si-Zr$  с таким соотношением компонентов, которое обеспечивают высокую пластичность и достаточную жаростойкость. Показано, что эти слои служат для снижения напряжений в ТЗП, а также для замедления развития трещин с поверхности вглубь основы. Показано значение формирования барьерного микрослоя на границе «металлический подслоя–керамический слой». Подобный барьерный слой затормаживает образование оксидной пленки и увеличивает долговечность ТЗП.

В работе [13] описана установка и метод электронно-лучевого направленного осаждения паров (EB-DVD), который является усовершенствованным методом EB-PVD и предполагает использование в процессе нанесения керамического слоя направленного в сторону подложки потока инертного газа.

Несмотря на универсальность оксида YSZ, у данного покрытия существует предел по рабочей температуре – свыше  $1200^{\circ}C$  состав  $ZrO_2-(7-8\% \text{ (по массе)})Y_2O_3$  начинает спекаться, что значительно повышает коэффициент теплопроводности. При этом снижение концентрации  $Y_2O_3$  до 4% (по массе) приводит к растрескиванию и разрушению покрытия. Поэтому при повышении температуры внутри турбины необходимы альтернативные материалы для формирования керамического слоя. Как правило, эти материалы могут быть лучше, чем оксид YSZ по нескольким параметрам, но критически уступают по другим. Это привело к разработке многослойных систем. В этом случае оксид YSZ используется как связующий слой между металлическим соединительным слоем и керамическим слоем с низким коэффициентом теплопроводности.

В работе [14] рассмотрена важность оптимизации толщины всех керамических слоев ТЗП. Толщина керамического слоя играет важную роль в долговечности покрытия. Недостаточная толщина не сможет обеспечить необходимую защиту сплава, а слишком большая толщина приводит к проблемам с адгезией. Оптимальную толщину определяли с помощью испытаний на жаростойкость образцов с разной толщиной керамического слоя покрытия. Рассмотрены толщины керамического слоя до 400 мкм. Оптимальный состав ТЗП позволяет увеличить ресурс работы деталей в 600 раз (в сравнении с деталью без покрытия).

В работе [15] предлагается использовать двухслойный металлический соединительный слой с разными составами. Второй соединительный слой должен содержать на 10% (по массе) больше Al, что позволяет увеличить долговечность ТЗП.

Активным полем деятельности для разработчиков ТЗП также является структура керамического слоя. В последние годы в патентах часто встречаются исследования, в которых описываются ТЗП с двумя и более слоями керамики. В работе [16] рассмотрено ТЗП с двухслойным керамическим слоем, в котором первый слой – это стандартный состав  $ZrO_2-Y_2O_3$ , а второй слой предлагается со структурой типа «пирохлора» – например,  $Gd_2Zr_2O_7$ . Для повышения прочности и стойкости к спеканию покрытия предлагается способ формирования керамического покрытия со столбцами переменного диаметра, что достигается варьированием параметров технологического процесса.

В работе [17] компании United Technologies Corporation рассмотрены ТЗП на основе оксида циркония, стабилизированного 30% (по массе) оксида скандия с добавлением сесквиоксидов лантановой группы РЗМ в количестве от 0,001 до 30% (мольн.). Утверждается, что в структуре керамического слоя содержится менее 10% (объемн.) фаз со структурой пирохлора. Коэффициент теплопроводности такого керамического слоя равен  $1,37 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ .

В работе [18] компания Chromalloy Gas Turbine Corporation предлагает использовать двухслойное ТЗП с рабочей температурой до  $1200^{\circ}C$ , первый слой которого

представляет собой стандартный диоксид циркония, стабилизированный диоксидом иттрия (от 6 до 8% (по массе)), а внешний слой – с повышенным содержанием диоксида иттрия (от 18 до 20% (по массе)), получаемого методом EB-PVD. Слоистая микроструктура керамического покрытия была получена путем чередования испарения керамических слитков из двух тиглей. Показано, что при увеличении количества чередующихся слоев уменьшается теплопроводность, толщина каждого слоя составляет от 5 до 25 мкм. Полученная система покрытия обеспечивает снижение теплопроводности до 60%, что позволит уменьшить толщину ТЗП приблизительно наполовину при одинаковом теплозащитном эффекте. Это позволяет снизить стоимость нанесения покрытия, за счет экономии времени, а также экономии материала слитка и электроэнергии при производстве. Теплопроводность такого покрытия составляет 0,6–1,2 Вт/(м·К) в температурном диапазоне 600–1100°C.

Столбчатая структура ТЗП наиболее желательна и применяется многими фирмами-разработчиками, причем зачастую вместе с вертикальными микротрещинами, которые проще сформировать в столбчатой структуре. В столбчатых кристаллах также предлагается формировать трехслойное покрытие, в котором первый и третий слои являются обычными керамическими слоями со столбчатой структурой, а второй – содержит дополнительные включения, снижающие теплопроводность [19]. При этом первый и третий слои могут иметь как одинаковые, так и разные составы. Однако вертикальные микротрещины, как и пористость, снижают прочность ТЗП, поэтому в работе [20] рекомендуется наносить теплозащитный трещиностойкий слой, а затем ТЗП с вертикальными микротрещинами.

В работе [21] компанией Mitsubishi Heavy Ind. Ltd рассмотрены ТЗП с керамическими слоями с формулой  $A_2Zr_2O_7$ , где А – один из редкоземельных элементов (La, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Lu). В качестве примеров приведены составы  $Gd_2Zr_2O_7$ ,  $Sm_2Zr_2O_7$  и  $Dy_2Zr_2O_7$ , которые наносились как единственные керамические слои, так и в сочетании со стандартным YSZ-покрытием. Дано сравнение полученных покрытий с различной пористостью (от 1 до 30%) и показано, что наилучшие результаты по теплопроводности получены при использовании двухслойной композиции YSZ+ $Sm_2Zr_2O_7$  с пористой структурой.

В работе [22] рассмотрено ТЗП, состоящее из металлического подслоя Me–Cr–Al–Y и керамического слоя  $ZrO_2$ – $HfO_2$  с добавлением  $La_2O_3$ . Это позволило получить столбчатую структуру керамического слоя с порами, причем такой слой имеет пористость – от 10 до 50%. Благодаря этому теплопроводность данного покрытия стала меньше и уменьшилось влияние на коэффициент теплопроводности при рабочей температуре. За счет снижения температуры металлического подслоя значительно увеличивается долговечность ТЗП.

В последнее время активно разрабатываются новые методы нанесения ТЗП, не уступающие по эксплуатационным свойствам методу EB-PVD. Так, в работе [23] описан метод плазменного физического осаждения паров (PS-PVD), который является дальнейшим развитием технологии вакуумного плазменного напыления (VPS, LPPS). По сведениям авторов, данным методом можно получать не только столбчатую структуру покрытия, но и значения коэффициента теплопроводности  $\sim(0,8-1)$  Вт/(м·К), а также пористость  $\sim 15\%$ .

Во ФГУП «ВИАМ» разработан магнетронный процесс нанесения керамического слоя, который позволяет получать столбчатую структуру керамических слоев ТЗП, похожую на столбчатую структуру, получаемую методом электронно-лучевого испарения и последующего осаждения из паровой фазы. Такая структура является оптимальной и позволяет получить низкий коэффициент теплопроводности (1,1–1,5 Вт/(м·К)), а также

повысить характеристику термостойкости керамики. Использование многослойного керамического слоя и введение редкоземельных элементов в состав керамики позволяет увеличить рабочую температуру до 1300–1400°C [24].

### Заключения

Анализ рассмотренных научно-технических литературных источников в области развития материалов и технологий нанесения ТЗП показал, что основным методом повышения рабочей температуры керамического слоя ТЗП является изменение химического состава керамики путем введения дополнительного количества легирующих редкоземельных элементов. Это обеспечивает возможность получения определенного уровня значений температурного коэффициента линейного расширения, что приводит к увеличению продолжительности работы охлаждаемой детали ГТД до разрушения керамического слоя ТЗП.

Основными методами увеличения долговечности ТЗП являются оптимизация толщины керамического слоя и формирование барьерного микрослоя на границе раздела «металлический подслой–керамический слой».

Формирование многослойной структуры керамического слоя и создание дополнительных включений в промежуточных слоях позволяет снизить коэффициент теплопроводности на 60%, что дает возможность снизить толщину покрытия.

Для увеличения стойкости ТЗП к скалыванию также применяют новые составы жаростойких покрытий с повышенным содержанием алюминия и пониженным содержанием хрома, так как при температурах >1000°C образование оксидного слоя связано с преимущественным образованием оксида алюминия, в то время как оксидная пленка на основе хрома разрушается и приводит к скалыванию керамического слоя ТЗП.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Литые лопатки газотурбинных двигателей: сплавы, технологии, покрытия / под общ. ред. Е.Н. Каблова. 2-е изд. М.: Наука. 2006. 632 с.
2. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Демонис И.М. Никелевые литейные жаропрочные сплавы нового поколения // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №5. С. 36–52.
3. Чубаров Д.А., Матвеев П.В. Новые керамические материалы для теплозащитных покрытий рабочих лопаток ГТД // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №4. С. 43–46.
4. Мубояджян 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.
5. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Жаростойкие и теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №5. С. 60–70.
6. Чубаров Д.А., Будиновский С.А., Смирнов А.А. Магнетронный способ нанесения керамических слоев теплозащитных покрытий // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. №4. С. 23–30. DOI: 10.18577/2107-9140-2016-0-4-23-30.
7. Terry S.G., Litty J.R., Levi C.G. Evolution of porosity and texture in thermal barrier coatings grown by EB-PVD // *Elevated Temperature Coatings: Science and Technology III* edited by J.M. Hampikian and N.B. Dahotre // *The Minerals, Metals and Materials Society*. 1999. P. 13–26.
8. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения // *Защита и безопасность*. 2014. №4. С. 28–29.
9. Тамарин Ю.А., Качанов Е.Б. Электронно-лучевая технология нанесения теплозащитных покрытий // *Новые технологические процессы и надежность ГТД / ЦИАМ*. 2008. №7. С. 144–158.
10. Баранов Д.А., Древняк В.О., Пашенко Г.Т. Особенности технологии ремонта теплозащитных покрытий // *Научный вестник МГТУ ГА*. 2012. №183. С. 59–62.

11. Бычков Н.Г., Хамидуллин А.Ш., Першин А.В. Оценка напряженного состояния теплозащитного покрытия столбчатой структуры на сопловых лопатках турбин и сегментах жаровых труб камер сгорания с учетом сил трения между керамическим слоем и газодинамическим потоком // Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета. 2011. №3 (27). С. 253–257.
12. Гречанюк Н.И., Кучеренко П.П., Гречанюк И.Н. и др. Современные теплозащитные покрытия для лопаток газотурбинных двигателей и оборудование для их получения // Наукові нотатки. 2011. №31. С. 92–99.
13. Electron beam vapor deposition apparatus and method of coating: pat. 8419857 US; publ. 16.04.13.
14. Gurrappa I., Sambasiva Rao A. Thermal barrier coatings for enhanced efficiency of gas turbine engines // Surface & Coatings Technology. 2006. №201. P. 3016–3029.
15. Spallation-resistant thermal barrier coating: pat. 9506140 US; publ. 29.11.16.
16. Ceramic thermal barrier coating system with two ceramic layers: pat. 2385155 EP; publ. 24.06.15.
17. Thermal barrier coatings with low thermal conductivity: pat. 6730422 US; publ. 04.05.04.
18. Thermal barrier coating having low thermal conductivity: pat. 6764779 US; publ. 20.07.04.
19. Article métallique ayant une couche formant barrière thermique et procédé pour sa fabrication: pat. 0902104 EP; publ. 27.12.00.
20. High temperature insulative coating (XTR): pat. 2007087210 US; publ. 19.04.07.
21. Thermal barrier coating material, thermal barrier member, and member coated with thermal barrier and method for manufacturing the same: pat. 7859100 US; publ. 28.12.10.
22. Thermal barrier coating system and method of manufacturing the same: pat. 7785671 US; publ. 31.08.10.
23. Method of applying a thermal barrier coating: pat. 8986792 US; publ. 24.03.15.
24. Чубаров Д.А., Будиновский С.А. Выбор керамического материала для теплозащитных покрытий лопаток авиационных турбин на рабочие температуры до 1400°C // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №4. Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 09.01.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-4-7-7.