

УДК 543.456:621.793

В.С. Денисова<sup>1</sup>, С.Л. Лонский<sup>1</sup>, Е.В. Куршев<sup>1</sup>, Г.А. Малинина<sup>1</sup>

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ РЕАКЦИОННООТВЕРЖДАЕМЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-4-76-87

*Создание реакционноотверждаемых покрытий является перспективным направлением развития в области жаростойких стеклоэмалевых покрытий для защиты жаропрочных никелевых сплавов и коррозионностойких сталей. Особенностью реакционноотверждаемых покрытий является возможность их формирования при температурах, близких к рабочим. В данной работе методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа исследована структура реакционноотверждаемых покрытий на сплаве ВЖ171 и особенности ее формирования в процессе высокотемпературного обжига и эксплуатации.*

**Ключевые слова:** стекло, тетраборид кремния, структура, никелевые сплавы, высокотемпературная газовая коррозия, реакционное отверждение.

V.S. Denisova<sup>1</sup>, S.L. Lonski<sup>1</sup>, E.V. Kurshev<sup>1</sup>, G.A. Malinina<sup>1</sup>

## INVESTIGATION OF STRUCTURE FORMATION OF REACTION CURED COATINGS BY SCANNING ELECTRON MICROSCOPY

The design of reaction cured coatings is the advanced direction of development in the area of heat resistant glass enamel coatings for heat resistant nickel alloys and corrosion resistant steel. The advantage of reaction cured coatings is their ability of curing those at temperatures close to operating ones. In this work the structure and its specialities while high temperature forming and exploitation are investigated by scanning electron microscopy and electron probe microanalysis.

**Keywords:** glass, silicon tetraboride, structure, nickel alloys, hot corrosion, reaction cure.

---

<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

К деталям газотурбинных двигателей предъявляются повышенные требования по надежности и ресурсу эксплуатации. Для защиты теплонагруженных ответственных деталей горячего тракта газотурбинных двигателей применяются высокотемпературные жаростойкие покрытия, призванные обеспечить защиту металлов от высокотемпературной газовой коррозии, происходящей под действием газовой среды, а также продуктов сгорания топлива [1–4].

Среди высокотемпературных покрытий широкое внедрение получили жаростойкие эмали. Спрос на этот вид покрытий обусловлен рядом их очевидных преимуществ: высокая адгезия к защищаемому сплаву благодаря формированию при обжиге

промежуточного слоя «металл–покрытие», относительная простота технологии и отсутствие необходимости применения специальных энергозатратных установок, возможность нанесения шликера покрытия на крупногабаритные заготовки с обеспечением высокого качества покрытия на всех доступных для нанесения областях [5]. Жаростойкие эмали содержат недефицитные отечественные компоненты, что обеспечивает их невысокую стоимость. Шликерно-обжиговая технология нанесения жаростойких эмалей обеспечивает получение плотных, беспористых, прочно сцепленных с подложкой покрытий. Так, жаростойкое покрытие типа ЭВК широко применяется для защиты деталей из никелевых сплавов (ЭП648 и др.) практически во всех отечественных газотурбинных двигателях.

В настоящее время создаются и внедряются в конструкцию авиационных двигателей нового поколения современные материалы, такие как жаропрочные никелевые сплавы на основе систем Ni–Cr и Ni–Co–Cr [6]. В целях получения стабильной упрочненной структуры применяются процессы химико-термической обработки, в том числе азотирование или комбинированные методы [7]. Работоспособность новых жаропрочных свариваемых никелевых сплавов обеспечивается при температурах вплоть до 1200–1250°C [8].

Отечественные жаростойкие эмали на основе традиционных композиций уже не могут обеспечить потребность в защите никелевых сплавов при столь высоких температурах – так, эмали типа ЭВК работоспособны длительно только до 1000°C, стеклокерамические покрытия типа ВЭС – до 1100°C. Задача осложняется тем, что обжиг жаростойких эмалей проводят при температурах, превышающих рабочие на 150–300°C. Соответственно, обжиг тугоплавких эмалевых композиций при температурах 1400–1500°C неизбежно приведет к короблению тонкостенных деталей, разупрочнению защищаемого сплава и потере его механических свойств.

В решении данной задачи необходимо применить опыт научно-технических изысканий в области создания эрозионностойких терморегулирующих покрытий для плиточной теплозащиты орбитального корабля «Буран» [9–14]. Эксплуатация агрегата стала возможной благодаря применению специальной волокнистой высокопористой теплозащиты и «черных» эрозионностойких покрытий с высокой излучательной способностью и способностью обеспечить защиту от проникновения влаги воздуха. Одним из основных преимуществ данных покрытий является температура обжига, практически равная температуре эксплуатации. Обеспечить снижение температуры формирования покрытий позволяет введение добавки тетраборида кремния – достаточно тугоплавкого соединения, окисляющегося при термической обработке с образованием легкоплавкого боросиликатного стекла. К эрозионностойким покрытиям применяется термин «реакционноотверждаемые», что достаточно описывает их особенность – формирование при температурах, близких к рабочим при одновременном повышении температуростойчивости. К реакционноотверждаемым стеклам и покрытиям не могут быть применены традиционные представления о стекле как о материале, не имеющем температурной точки плавления и способном при нагревании до высокой температуры к постепенному уменьшению вязкости и переходу из твердого состояния в вязкотекучее и жидкое состояние, а при охлаждении с высоких до комнатной температуры обратимо увеличивать вязкость и затвердевать. Реакционноотверждаемые стекла и покрытия при нагревании постепенно размягчаются, их компоненты взаимодействуют между собой, а при достижении высоких температур данные материалы приобретают нехарактерную для силикатных стекол структуру и достаточно высокую вязкость или затвердевают.

Достаточно изучены эксплуатационные свойства эрозионностойких покрытий для плиточной теплозащиты, однако особенности структурных превращений, протекающих в покрытиях в процессе обжига и эксплуатации, до настоящего времени не исследованы.

На основании вышеизложенного, перспективным направлением разработки новых жаростойких покрытий для жаропрочных никелевых сплавов является разработка композиций реакционноотверждаемых покрытий с добавкой тетраборида кремния. Требуется изучение процессов формирования и структурообразования при обжиге данных покрытий с целью выявления закономерностей формирования структуры покрытий для создания новых жаростойких стеклокерамических покрытий, работоспособных при температурах 1200–1250°C.

### Материалы и методы

В качестве объекта исследования выбраны экспериментальные композиции реакционноотверждаемых покрытий на основе стекла барийалюмосиликатной системы, являющегося матрицей покрытия, составляющего его основу и определяющего его общую тугоплавкость. Данный вид стекла изготавливается в промышленных условиях и применяется в составе покрытий типа ЭВК. При совмещении компонентов в помол вводили тетраборид кремния ( $\text{SiB}_4$ ) в количестве от 1 до 5% (по массе). Дополнительно изготавливали и вводили в помол модифицирующее стекло стехиометрического состава  $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$  (формула соответствует кристаллическому соединению цельзиан) путем высокотемпературной варки с грануляцией в воду. Модифицирующее стекло вводили в состав исследуемых композиций в количестве от 0 до 15% (по массе). Эффективность применения модифицирующей добавки заключается в повышении тугоплавкости композиции покрытия, так как введение только тетраборида кремния не обеспечивает достаточную жаростойкость при температуре испытаний 1200°C [15].

Исследуемым композициям присваивали обозначения по соотношению в них исходных компонентов – так, покрытие марки 80-15-5 содержит 80% (по массе) матричного барийалюмосиликатного стекла, 15% (по массе) модифицирующего стекла и 5% (по массе) тетраборида кремния.

Покрытия наносили на поверхность образцов из сплава ВЖ171 по штатной шликерно-обжиговой технологии.

Покрытия и исходные компоненты исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с помощью прибора TESCAN VEGA 3 XMU. Рентгеноспектральный микроанализ проводили на энергодисперсионном детекторе X-MAX 50 STANDARD. Количественную обработку полученных структур проводили с применением программного обеспечения анализа изображений ImageScope Color.

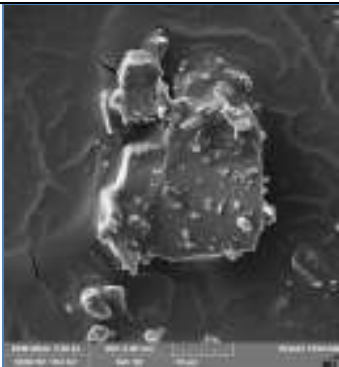
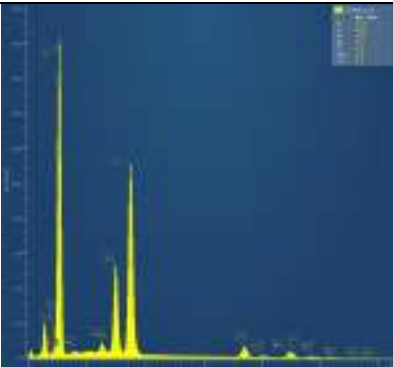
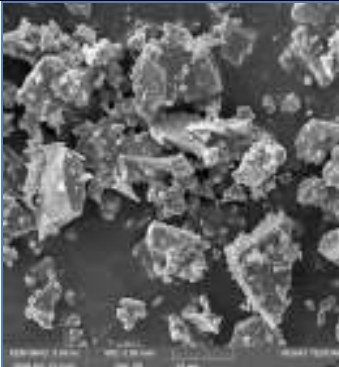
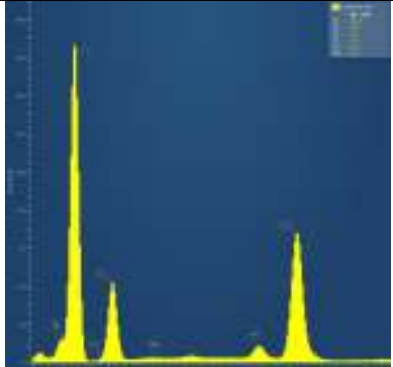
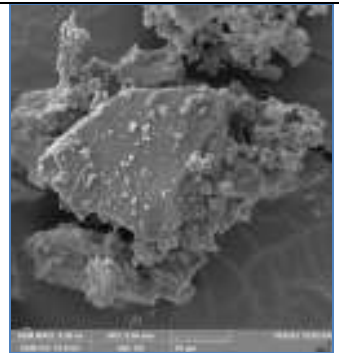
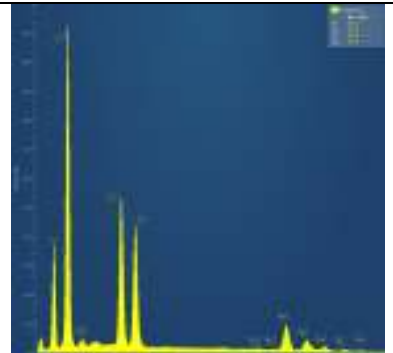
На поверхность токопроводящей ленты на основе углерода, приклеенной к держателю для образцов, наносили образцы исходных компонентов исследуемых покрытий. С помощью токопроводящей углеродной ленты к держателям образцов приклеивали образцы покрытий. Затем в установке для ионно-плазменного травления JFC-1100 (фирма Jeol) образцы покрытия подвергали травлению в течение 5 мин. На поверхность образцов и покрытий для микроструктурных исследований методом магнетронного напыления в вакуумной установке Q150R ES (фирма Quorum Technologies) наносили слой золота толщиной 20 нм. Для рентгеноспектрального микроанализа в установке магнетронного напыления наносили слой углерода толщиной 25 нм.

**Результаты и обсуждение**

*Аттестация исходных компонентов*

С целью обеспечения дальнейшей идентификации фаз при изучении образцов покрытий исследованы их исходные компоненты. Для исследования отбирали подготовленные пробы в соответствии с требованиями технических условий. Результаты исследований представлены в таблице.

**Микроструктуры и спектры поверхности частиц исходных компонентов**

Компонент	Микроструктура (×5000)	Спектр поверхности
Матричная фритта		
Тетраборид кремния		
Модифицирующая фритта		

В матричной фритте можно выделить две фракции частиц – более крупных с многогранной неправильной формой и мелких округлых частиц с размером на порядок меньше частиц крупной фракции ( $S_{cp}=150 \text{ мкм}^2$  и  $S_{cp}=0,94 \text{ мкм}^2$  соответственно). Соответственно, при высокотемпературном обжиге начальной стадией будет являться оплавление мелких частиц, способствующих началу оплавления более крупных частиц. Спектр поверхности матричной фритты позволяет выявить присутствие таких элементов, как Si, Al, O, Ba, Ca, Ti, Mg.

Частицы тетраборида кремния имеют в целом схожую многоугольную форму и близкие размеры частиц. Спектр поверхности свидетельствует о наличии в исследуемых образцах бора в количестве 84,4% (атомн.), кремния 8% (атомн.) и незначительного количества кислорода и титана.

Элементный анализ частиц модифицирующей фритты указывает на отсутствие в исследуемых образцах примесных элементов и позволяет идентифицировать интенсивные пики кислорода, алюминия, кремния и несколько пиков бария.

### *Исследование структуры покрытия в процессе высокотемпературного обжига*

Для выявления структурных превращений, протекающих в процессе высокотемпературного обжига, изготовлены образцы реакционноотверждаемых покрытий на никелевом сплаве ВЖ171 размером  $10 \times 10 \times 1,25$  мм с целью исследования методом сканирующей электронной микроскопии. Образцы обжигали при соответствующих для каждого состава температурах обжига в течение: 1; 1,5; 2 и 3 мин – для выявления процессов, происходящих непосредственно на каждой стадии формирования.

Необходимо отметить затруднения при пробоподготовке образцов с выдержкой при высокотемпературном формировании в течение 1 мин – при столь малой выдержке отсутствовало сцепление покрытия с защищаемым материалом, так как за столь короткий промежуток времени не образуется достаточный слой окислы на поверхности металлической подложки. При этом покрытие ослаивается полностью, поскольку слой уже достаточно плотно спечен.

На рис. 1–7 приведены микроструктуры образцов реакционноотверждаемых покрытий составов: 99-0-1, 89-10-1, 97-0-3, 87-10-3, 95-0-5, 85-10-5 и 80-15-5. Данные составы имеют наиболее выраженные структурные особенности, характерные для исследованных составов (всего 20 композиций).

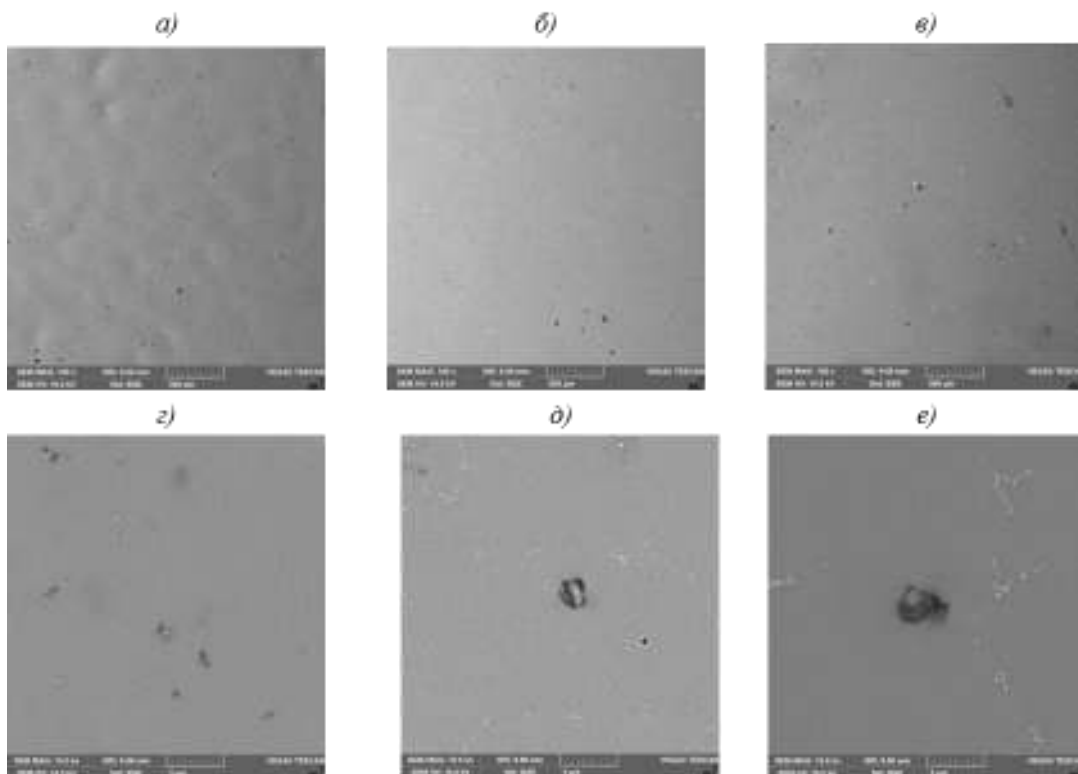


Рис. 1. Микроструктуры (а–в –  $\times 100$ ; з–е –  $\times 10000$ ) образцов покрытия 99-0-1 после обжига в течение 1,5 (а, з); 2 (б, д) и 3 мин (в, е)

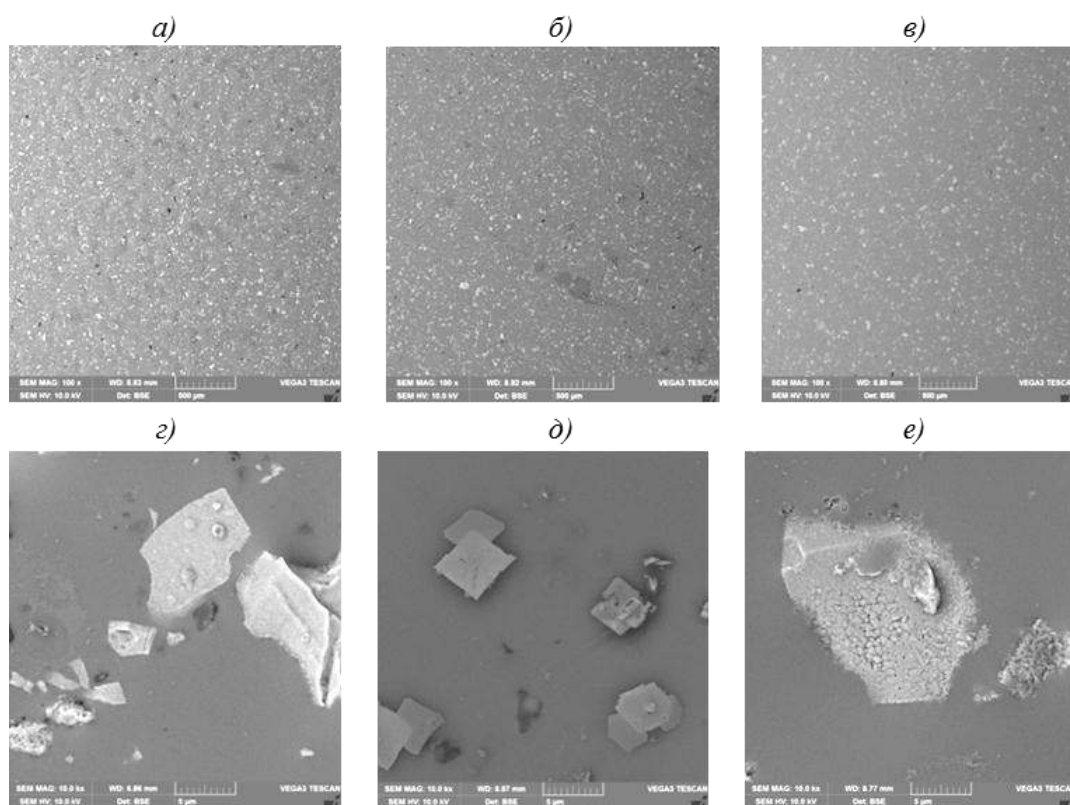


Рис. 2. Микроструктуры (а-в –  $\times 100$ ; г-е –  $\times 10000$ ) образцов покрытия 89-10-1 после обжига в течение 1,5 (а, г); 2 (б, д) и 3 мин (в, е)

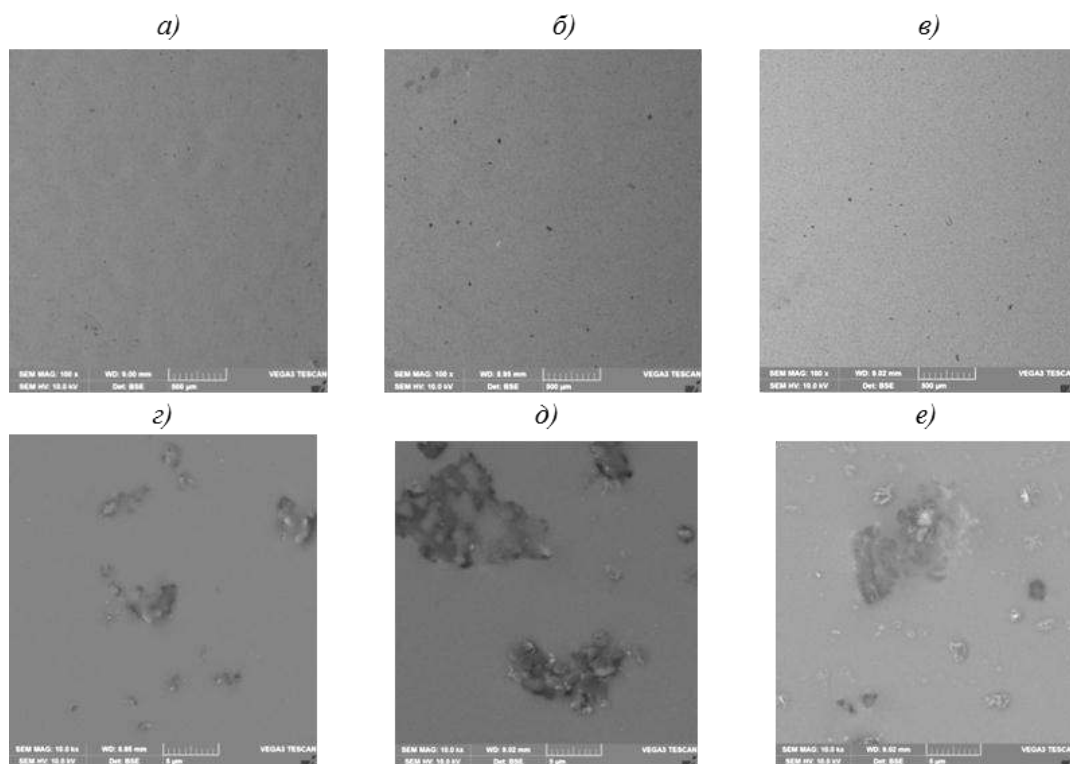


Рис. 3. Микроструктуры (а-в –  $\times 100$ ; г-е –  $\times 10000$ ) образцов покрытия 97-0-3 после обжига в течение 1,5 (а, г); 2 (б, д) и 3 мин (в, е)

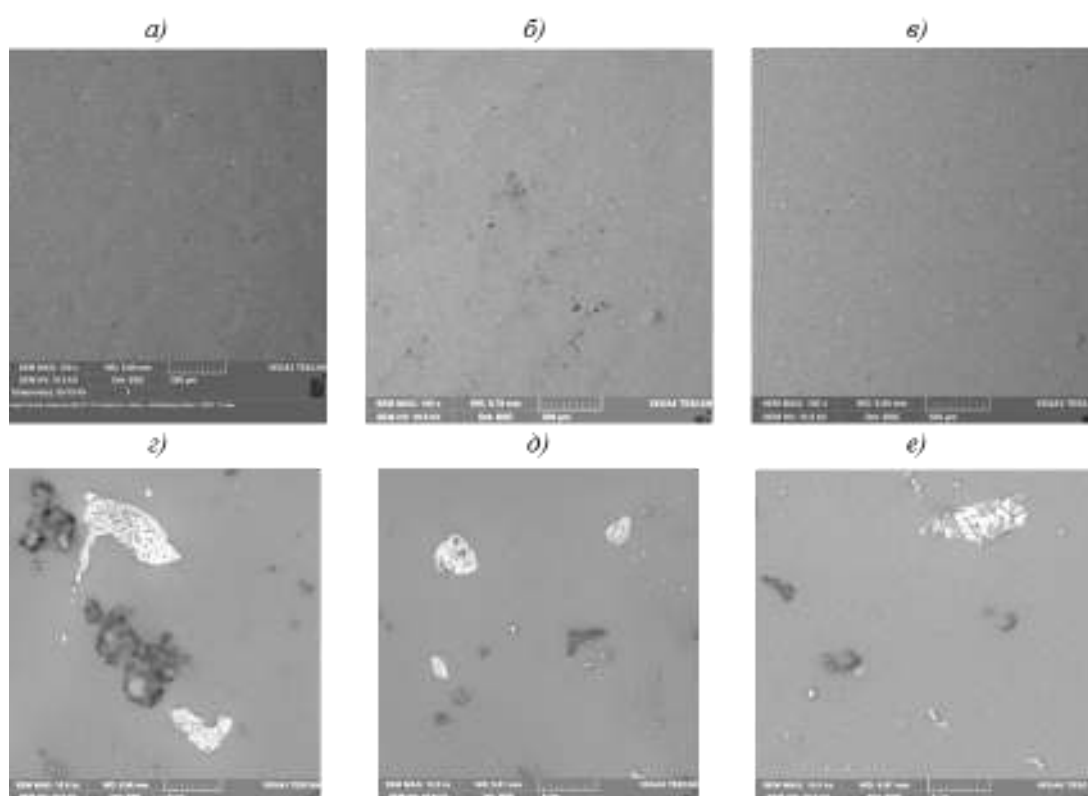


Рис. 4. Микроструктуры (а-в –  $\times 100$ ; г-е –  $\times 10000$ ) образцов покрытия 87-10-3 после обжига в течение 1,5 (а, г); 2 (б, д) и 3 мин (в, е)

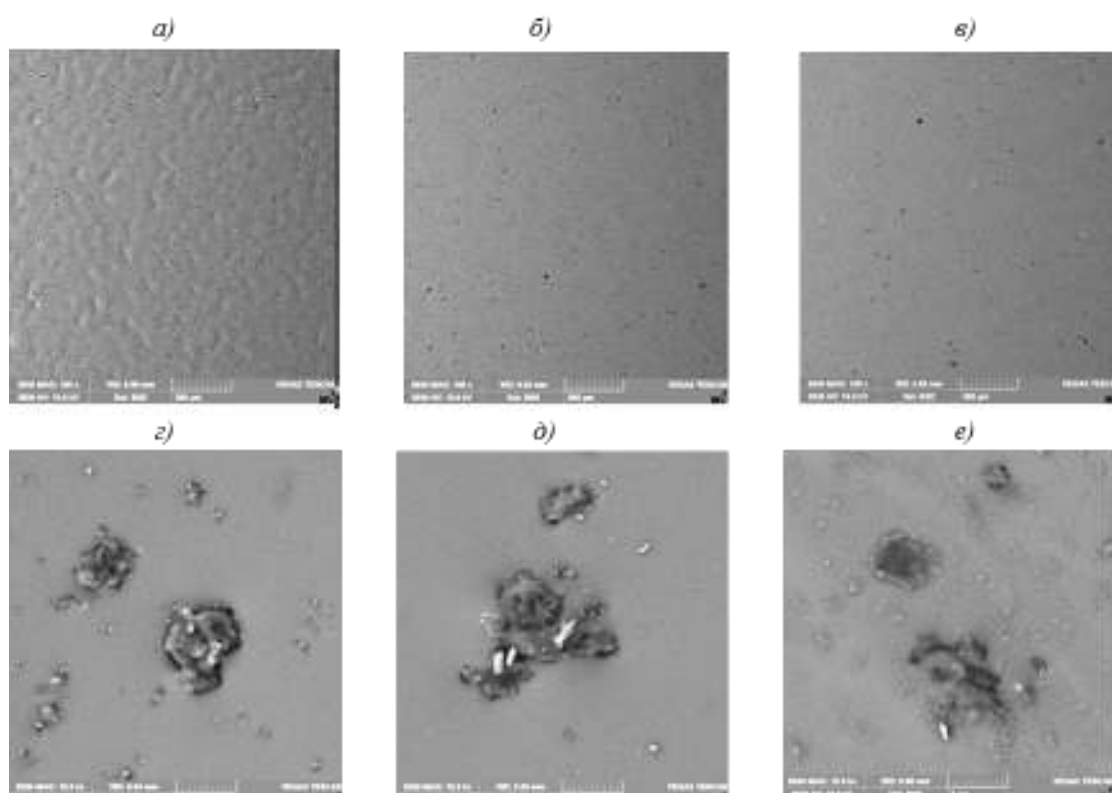


Рис. 5. Микроструктуры (а-в –  $\times 100$ ; г-е –  $\times 10000$ ) образцов покрытия 95-0-5 после обжига в течение 1,5 (а, г); 2 (б, д) и 3 мин (в, е)

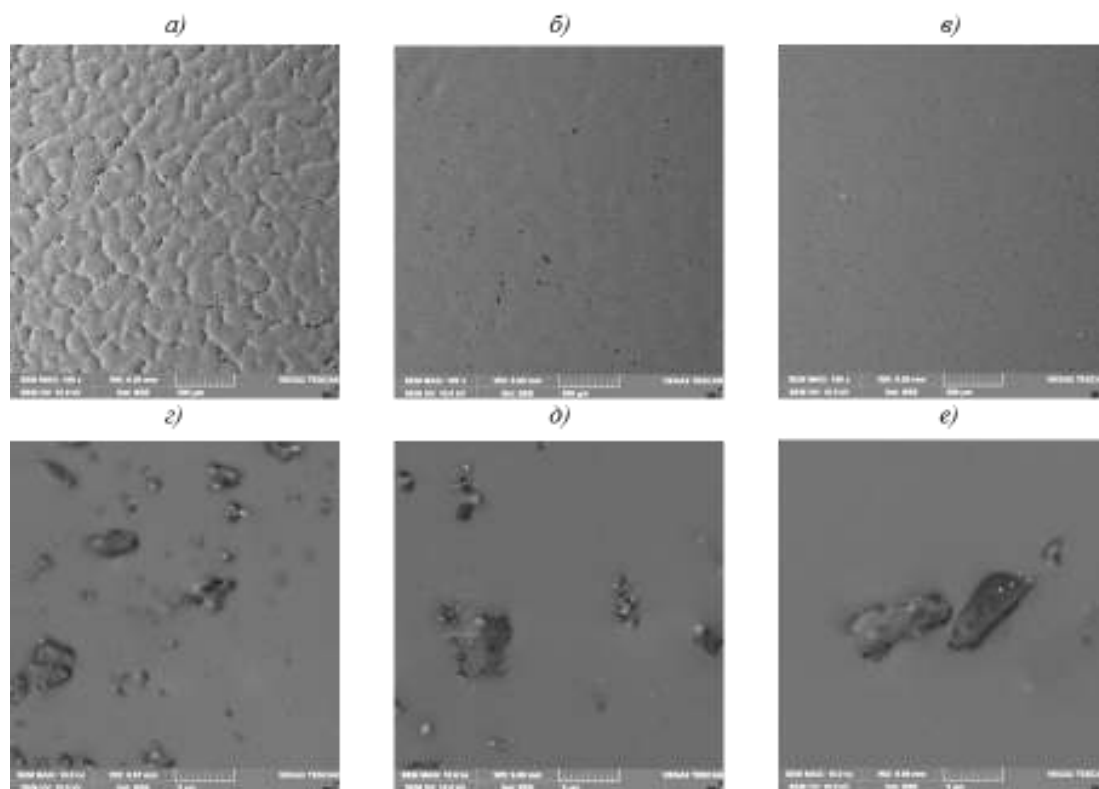


Рис. 6. Микроструктуры (а-в –  $\times 100$ ; г-е –  $\times 10000$ ) образцов покрытия 85-10-5 после обжига в течение 1,5 (а, г); 2 (б, д) и 3 мин (в, е)

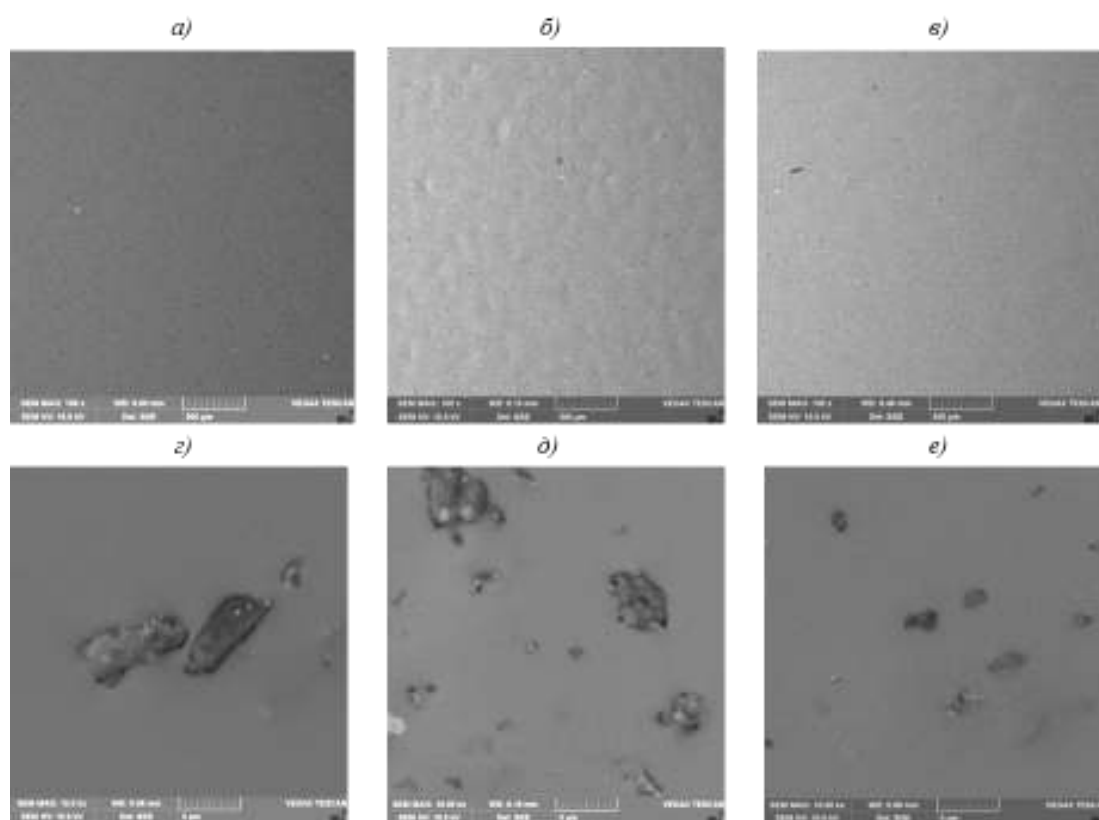


Рис. 7. Микроструктуры (а-в –  $\times 100$ ; г-е –  $\times 10000$ ) образцов покрытия 80-15-5 после обжига в течение 1,5 (а, г); 2 (б, д) и 3 мин (в, е)

Для изучения микроструктуры наиболее информативным являлся режим отраженных электронов (BSE – Back-Scattered Electron), так как контраст изображений зависит не только от рельефа образца, но и от электронной плотности, что позволяет идентифицировать структурные элементы покрытий.

Все исследованные покрытия достаточно хорошо сформировались после 3 мин термообработки – имели плотную стеклянную огнеполированную поверхность без видимых дефектов. Формирование поверхности покрытия ( $\times 100$ ) проходит через несколько стадий: на начальной стадии в процессе термообработки в течение 1,5 мин образуется ориентированная волнообразная фазовая микроструктура, далее на последующих стадиях после 2 мин и более поверхность покрытия сглаживается вследствие растекания расплава покрытия, формируется плотный защитный слой.

Структура исследуемых составов, содержащих 1% (по массе) тетраборида кремния, характерна для жаростойких эмалей без добавок, так как на всех образцах наблюдаются цепочечные начальные агломерированные структуры. С увеличением продолжительности выдержки при обжиге агломераты уменьшаются, очевидно растворяясь в расплаве покрытия. Элементный микроанализ показывает, что такие цепочки содержат соединения кремния, кристаллизующиеся при обжиге из покрытия. Особенно заметны кристаллические образования правильной формы на микроструктуре образца 89-10-1 после 2 мин выдержки при увеличении  $\times 10000$ . Чаще всего кристаллические образования представляют силикаты или алюмосиликаты бария.

На всех микроструктурах покрытий обнаружены неоднородности, имеющие неправильную форму и размеры. Содержание таких частиц в конкретном случае не зависит от продолжительности термообработки, а только от состава, увеличиваясь с ростом содержания тетраборида кремния в исследуемых композициях. Размер включений варьируется от 0,8 до 25 мкм – соответственно, темные участки на микроструктурах являются частицами тетраборида кремния. Светлые участки, такие как на микроструктурах образца 87-10-3, являются частицами модифицирующего стекла  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$ . Матричное и модифицирующее стекла имеют близкую природу и химический состав, однако не полностью смешиваются в процессе обжига. Неполное смешивание барийалюмосиликатных стеклофаз закономерно и ярко проявляется в составах с 10 и 15% (по массе) модифицирующего стекла  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$ . Так, на рис. 8 представлена микроструктура образца 80-15-5 после 3 мин высокотемпературной выдержки. При увеличении  $\times 1000$  хорошо видны яркие контрастные области модифицирующего барийалюмосиликатного стекла.

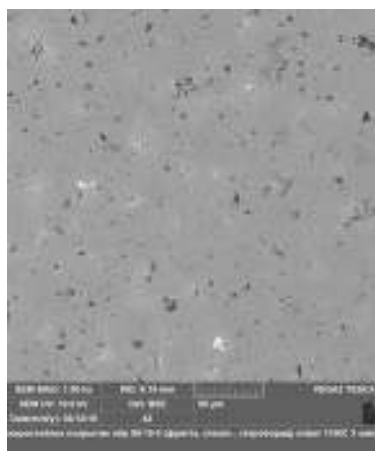


Рис. 8. Микроструктура ( $\times 1000$ ) покрытия 80-15-5 после обжига в течение 3 мин

Методом синхронного термоанализа установлено, что в области температур 600–800°C тетраборид кремния окисляется, при этом на кривой ДСК данный процесс характеризуется интенсивным непрерывным увеличением теплового потока на единицу массы. Известно, что для промышленно изготавливаемого матричного стекла (фритты) барийалюмосиликатной системы характерна температура начала деформации, не превышающая 725°C. Дилатометрическая кривая образца матричного стекла представлена на рис. 9.

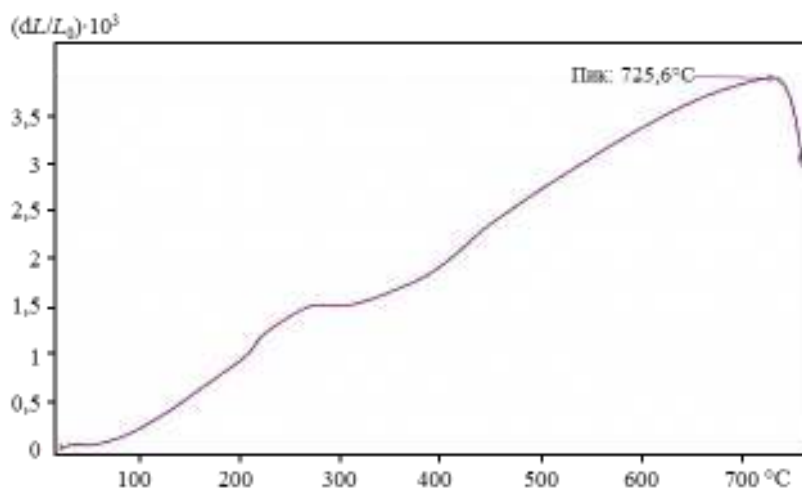
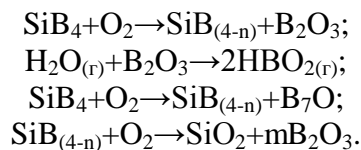


Рис. 9. Дилатометрическая кривая стекла BaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>

Таким образом, размягчение и переход в вязкотекучее состояние матричного стекла лимитирует процесс окисления тетраборида кремния ввиду образования структуры типа «ядро–оболочка». Дополнительную защиту обеспечивает и практически исключает диффузию кислорода образующееся при окислении тетраборида кремния боросиликатное стекло, отличающееся от матричного и модифицирующего стекол достаточной легкоплавкостью. Соответственно, на начальных стадиях формирования покрытия окисление тетраборида кремния с последующим образованием жидкой фазы боросиликатного стекла является основным фактором, способствующим оплавлению покрытий и снижению температуры их формирования.

При окислении тетраборида кремния протекает комплекс физико-химических превращений, который частично может быть описан следующими химическими реакциями:



Выявление достаточно крупных частиц тетраборида кремния в структуре исследованных покрытий после обжига позволяет предположить, что в процессе формирования покрытия, а также при его дальнейшей эксплуатации возможно не только сохранение ковалентной связи Si–B, но и образование новых связей между тетраборидом кремния, боросиликатным стеклом и матричным барийалюмосиликатным стеклом. Формирующиеся при термической обработке связи могут способствовать получению композиционного реакционноотверждаемого покрытия, для описания свойств которого при температурах обжига и эксплуатации могут быть применены комплексные модели

вязких и вязкоупругих материалов. Только исследований микроструктуры и проведения элементного анализа недостаточно, в связи с чем для изучения особенностей структуры дополнительно необходимо применение методов спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии.

### Заключения

Результаты исследования структурообразования реакционноотверждаемых покрытий свидетельствуют о наличии нескольких стадий образования покрытия: формирование макроструктуры, сопровождаемое сначала окислением тетраборида и формированием жидкой фазы боросиликатного стекла, затем размягчением матричного стекла; формирование микроструктуры, содержащей фазы матричного стекла, частиц модифицирующего стекла и тетраборида кремния с видимыми при значительных увеличениях границами раздела. Получаемые покрытия являются композиционными, и для их изучения необходимо дополнительно применение методов спектроскопии и электронной микроскопии высокого разрешения.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-33-00207 мол\_а.*

### ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н., Солнцев С.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А. Современные полифункциональные высокотемпературные покрытия для никелевых сплавов, уплотнительных металлических материалов и бериллиевых сплавов // *Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-технич. журн.* 2013. №1. Ст. 5. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 03.02.2019).
3. 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.
4. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // *Крылья Родины*. 2016. №5. С. 8–18.
5. Денисова В.С., Соловьева Г.А. Жаростойкое стеклокерамическое покрытие для защиты деталей камер сгорания газотурбинных двигателей // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. №4 (45). С. 18–22. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-4-18-22.
6. 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.
7. Козлова О.Ю., Овсепян С.В., Помельникова А.С., Ахмедзянов М.В. Влияние высокотемпературного азотирования на структуру и свойства свариваемых жаропрочных никелевых сплавов // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер.: Машиностроение*. 2016. №6 (111). С. 33–42.
8. Лукина Е.А., Овсепян С.В., Давыдова Е.А., Ахмедзянов М.В. Структурные особенности жаропрочного сплава на основе системы Ni–Co–Cr, упрочняемого объемным азотированием // *Цветные металлы*. 2016. №7 (883). С. 76–82.
9. Каблов Е.Н. Материалы для изделия «Буран» – инновационные решения формирования шестого технологического уклада // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №S1. С. 3–9.

10. Каблов Е.Н., Солнцев С.С. Окситермосинтез – новый шаг к материалам для перспективной авиакосмической техники // Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2002. М.: ВИАМ, 2002. С. 131–137.
11. 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.
12. Солнцев Ст.С. Эрозионностойкие влагозащитные терморегулирующие покрытия многоразовой теплозащиты орбитального корабля «Буран» // Авиационные материалы и технологии. 2013. №S1. С. 94–124.
13. Солнцев Ст.С. Некоторые особенности покрытий для плиток многоразовой теплозащиты орбитальных космических кораблей // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №2. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 09.02.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-2-1-1.
14. Доспехи для «Бурана». Материалы и технологии ВИАМ для МКС «Энергия–Буран» / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: Наука и жизнь, 2013. 128 с.
15. Солнцев С.С., Денисова В.С., Агарков А.Б., Гаврилов С.В. Влияние добавок стекол системы  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  на свойства реакционноотверждаемых покрытий для защиты никелевых сплавов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №1 (61). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 09.11.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-1-11-11.