

УДК 66.017

В.С. Денисова¹, Е.В. Куршев¹, С.Л. Лонский¹, О.В. Власова¹

МОРФОЛОГИЯ И ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ЖАРСТОЙКИХ РЕАКЦИОННООТВЕРЖДАЕМЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-45-54-61

Структура поверхности реакционноотверждаемых покрытий на основе композиции тугоплавких стекол системы $BaO-Al_2O_3-SiO_2$ и тетраборида кремния изучена методами атомной силовой микроскопии и сканирующей электронной микроскопии в зависимости от условий термообработки покрытий. Выявлена незначительная шероховатость покрытий, уровень которой снижается в результате обжига в окислительной среде. Ключевой структурной особенностью реакционноотверждаемых покрытий является сохранение в объеме стекломатрицы недоокисленных частиц тетраборида кремния, что определяет высокий уровень свойств рассматриваемых покрытий.

Ключевые слова: стекло, тетраборид кремния, структура, никелевые сплавы, сканирующая электронная микроскопия, жаростойкость.

V.S. Denisova¹, E.V. Kurshev¹, S.L. Lonsky¹, O.V. Vlasova¹

MORPHOLOGY AND STRUCTURE FEATURES OF HEAT-RESISTANT REACTIVE FOR PROTECTION OF HEAT-RESISTANT NICKEL ALLOYS

The surface structure of reaction cured coatings based on a composition of refractory glass in system $BaO-Al_2O_3-SiO_2$ and silicon tetraboride was studied using atomic force microscopy and scanning electron microscopy depending on the conditions of heat treatment of coatings. Non-significant roughness of the coatings was revealed, the level of which reduces as the result of firing in oxidizing atmosphere. The key structural feature of the reaction cured coatings is the preservation of non-oxidized particles of silicon tetraboride in the glass matrix volume what determines the high level of reaction cured coatings properties.

Keywords: glass, silicon tetraboride, structure, nickel alloys, scanning electron microscopy, heat resistance.

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

В отечественных газотурбинных двигателях широко используются жаростойкие эмалевые и стеклокерамические покрытия в составе наиболее ответственных теплонагруженных узлов [1–2]. Жаростойкие покрытия показали свою высокую эффективность применительно к защите коррозионностойких сталей, жаропрочных никелевых сплавов и иных высокотемпературных субстратов от окисления и высокотемпературной газовой коррозии при температурах вплоть до 1000–1100 °С [3].

Отечественные разработки в области температуроустойчивых покрытий для жаростойких никелевых сплавов и коррозионностойких сталей свидетельствуют, что

стеклообразующая система $BaO-Al_2O_3-SiO_2$ является наиболее перспективной для получения высокотемпературных покрытий, отличающихся технологичностью, широким интервалом размягчения и достаточной тугоплавкостью. Составы в указанной системе при добавлении модифицирующих наполнителей позволяют получать жаростойкие покрытия, позволяющие эффективно защищать образцы и детали из жаростойких никелевых сплавов.

Исследования высокотемпературных эмалевых покрытий для никелевых сплавов были начаты в 1950-х гг. с разработки жаростойких эмалей А-417 (в США) и ЭВ-55А (во ФГУП «ВИАМ»), при этом токсичный оксид бериллия, входящий в состав эмали А-417, заменен на MgO . В отличие от ранее изученных зарубежных тугоплавких силикатных покрытий для деталей авиационной техники, в основе которых содержатся SiO_2 (35–45% (по массе)) и BaO (30–40% (по массе)) в близком соотношении, в ВИАМ разработаны высококремнеземные (с 55–65% (по массе) SiO_2) многоборные жаростойкие эмалевые покрытия системы $BaO-Al_2O_3-SiO_2$ с небольшой долей BaO (ЭВК-103) на рабочие температуры: 1000 °С – длительно и 1100 °С – кратковременно [4, 5].

Дальнейшие разработки жаростойких стеклокерамических покрытий, традиционно полученных с применением более высокотемпературных композиций для защиты металлических материалов, осложняются технологическими трудностями, прежде всего проблемой высокотемпературного обжига. С целью достижения необходимой вязкости формируемых покрытий требуется проводить их обжиг при температурах, превышающих рабочие на 150–300 °С. Для высокожаропрочных никелевых сплавов типа ВЖ171, эксплуатируемых в температурном диапазоне до 1200 °С, необходимо проводить формирование тугоплавких покрытий при 1400 °С и выше, что уже находится в интервале температур плавления никелевых сплавов [6–8], критически сказывается на качестве защищаемых деталей и приводит к короблению и разупрочнению материала. Рабочая температура и температурно-временной интервал обжига эмалевых покрытий в значительной мере определяются зависимостью от вязкости исходной фритты (стекла). За счет достаточно малой вязкости эмалевого расплава, в температурном интервале обжига, формируется сплошной беспористый защитный слой, прочно сцепленный с защищаемым металлом. Жаростойкая эмаль, обладающая достаточной вязкостью при температуре эксплуатации, обеспечивает возможность ее использования в условиях высокоскоростных потоков газа.

Решением задачи высокотемпературной защиты сплавов, сочетающейся с возможностью обжига покрытий при температурах ниже или равных рабочей, является применение эффекта реакционного отверждения. Это новый подход к синтезу жаростойких покрытий и результат комплекса сложных физических и химических переходов в ходе высокотемпературного процесса формирования в материале покрытий. Реализация эффекта реакционного отверждения приводит к формированию реакционноотверждаемых покрытий при температурах, меньших или равных рабочей, при сопутствующем росте температуростойкости композиций покрытий [9–12]. Известны композиции, позволяющие реализовать эффект реакционного отверждения прежде всего применительно к защите неметаллических материалов. Однако для перехода к защите металлических материалов от высокотемпературной газовой коррозии требуется изучение структурных изменений и превращений в ходе формирования реакционноотверждаемых покрытий при повышенных температурах для их контроля и возможности реализации в различных стеклокомпозициях.

Согласно значительному научному опыту, накопленному при разработке эрозия-стойких терморегулирующих покрытий для теплозащиты многоразового космического корабля «Буран», специальные композиции покрытий из высококремнеземных

стекло и тетраборид кремния позволяют достичь и высокого уровня свойств покрытий, и достаточно близкой к рабочей температуры формирования за счет применения добавки тетраборида кремния – тугоплавкого химического соединения, окисляющегося при термообработке с образованием легкоплавкого боросиликатного стекла [13–15]. Термин «реакционноотверждаемые», используемый сначала в зарубежной, а затем и в отечественной практике, характеризует такую особенность рассматриваемых материалов и покрытий, как возможность их формирования при температурах, меньших или равных рабочим (к тому же с повышением температуростойчивости в процессе обжига и эксплуатации).

Традиционные стекла и стеклоэмали характеризуются отсутствием температурной точки плавления, способностью к снижению вязкости при повышении температуры, увеличению вязкости и затвердеванию при охлаждении, а также обладают возможностью обратимого перехода из твердого состояния в вязкотекучее. Все указанные свойства не могут описывать особенности реакционноотверждаемых покрытий, обладающих не характерной для стеклоэмалей микроструктурой как результатом взаимодействия исходных компонентов покрытий с кислородом и между собой.

Стекло и материалы на его основе обладают повышенным уровнем диэлектрических свойств, в связи с чем при проведении микроструктурных исследований необходима дополнительная пробоподготовка. Одним из методов исследования покрытий, не требующим, в отличие от электронной микроскопии, специальной пробоподготовки, является атомная силовая микроскопия (АСМ) высокого разрешения. В работе данный метод использован для исследования влияния термической обработки на структуру поверхности реакционноотверждаемых покрытий. Кроме того, изучена корреляция с полученными ранее результатами исследования структуризации реакционноотверждаемых покрытий методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Цель работы – исследование особенностей структуры и процессов структуризации реакционноотверждаемых покрытий в ходе и после высокотемпературного обжига методами АСМ и СЭМ.

Материалы и методы

В композиции покрытий использованы следующие компоненты: многокомпонентное матричное стекло барийалюмосиликатной системы, характеризующееся температурой начала деформации 725,6 °С; модифицирующее стекло состава BaO–Al₂O₃–2SiO₂, температура начала деформации которого составляет 864,9 °С; тетраборид кремния, синтезируемый во ФГУП «ВИАМ» методом твердофазного спекания и вводимый в исследуемые композиции покрытий в количестве 0–5% (по массе). Разработанный тетраборид кремния SiB₄ (ТУ1-595-13-1240–2011, изменение 1) с содержанием основного компонента >95% (по массе) отличается минимальным содержанием свободного кремния и гексаборида кремния, что делает его перспективным материалом для использования в качестве модифицирующей добавки для защиты подложек различной природы.

В качестве защищаемого субстрата использован жаропрочный свариваемый никелевый сплав ВЖ171. После нанесения покрытий производили маркировку образцов в соответствии с содержанием компонента (% (по массе)) каждом из изучаемых составов, где первое число указывает на содержание в покрытии матричного барийалюмосиликатного стекла, второе – на содержание модифицирующего стекла, третье – на содержание тетраборида кремния.

Процесс обжига покрытий в окислительной среде осуществляли в камерной печи SNOL 30/1300 на субстратах из сплава ВЖ171 для проведения дальнейших

микроструктурных исследований. Формирование выполняли при одной оптимальной для каждой из исследуемых композиций температуре в течение 1,5 и 3 мин после загрузки в печь.

Для изучения микроструктуры поверхности реакционноотверждаемых покрытий использовали метод атомной силовой микроскопии. Пробоподготовка при проведении наноструктурных исследований заключалась в тщательной очистке поверхности путем продувки сжатым воздухом безмасляным воздушным поршневым компрессором Vambi PT24. До проведения АСМ все образцы рассматриваемых реакционноотверждаемых покрытий прошли контроль качества поверхности с помощью оптического микроскопа Olympus BX 51M при увеличении от $\times 50$ до $\times 200$. После оптического контроля образцы покрытий приклеивали к держателям с помощью токопроводящей углеродной ленты, а затем проводили их ионно-плазменное травление в вакуумной установке JFC-1100 (Jeol) в течение 2 мин. Подготовленную таким образом поверхность покрытий изучали в динамическом режиме сканирования на экспериментальном измерительном комплексе на базе зондового атомно-силового микроскопа «Нанотоп-207М», предназначенного для измерения и анализа микро- и субмикрорельефа поверхности с высоким разрешением. Для проведения исследования поверхности образцов реакционноотверждаемых покрытий применяли зонд с резонансной частотой 115–190 кГц. Наноструктурные исследования поверхности таких покрытий проводили в помещении при температуре 21 °С и влажности 45% (измеренными термогигрометром ИВА-6АР).

Результаты исследований, проведенных с помощью атомной силовой микроскопии, сравнивали с результатами, полученными методом СЭМ, для этих же композиций реакционноотверждаемых покрытий, термообработанных по аналогичным режимам [16]. Для проведения СЭМ использовали устройство марки TESCAN VEGA 3 XMU. Исследование, оценку и обработку полученных микроструктур проводили с применением программного обеспечения анализа изображений ImageScope Color. Выбран режим отраженных электронов BSE (Back-Scattered Electron), являющийся наиболее информативным для указанного типа материалов и обеспечивающий выявление структурных элементов реакционноотверждаемых покрытий, так как контрастность изображений в данном режиме зависит и от рельефа поверхности, и от электронной плотности. Пробоподготовку при проведении СЭМ осуществляли аналогично описанной ранее со следующими изменениями: ионно-плазменное травление проводили в течение 5 мин, а с целью снижения скопления заряда наносили слой золота толщиной 20 нм в вакуумной установке Q150R ES (Quorum Technologies).

Результаты и обсуждение

В отличие от методов оптической микроскопии, атомная силовая микроскопия является методом, позволяющим фиксировать структурные элементы малого размера, что актуально для реакционноотверждаемых покрытий. Сравнение результатов, полученных методами АСМ и СЭМ, позволяет достичь более полного представления о процессах структурообразования рассматриваемых покрытий в ходе высокотемпературного обжига в окислительной среде.

В таблице представлены результаты исследований 2D- и 3D-изображений поверхности реакционноотверждаемых покрытий составов 99-0-1, 89-10-1, 97-0-3, 87-10-3. Об отсутствии трещин, сколов и других дефектов покрытия непосредственно после высокотемпературного обжига свидетельствуют 2D-изображения микроструктур,

что позволяет сделать выводы о достаточном смачивании и растекании расплава покрытия по подложке. Основой исследуемых составов является достаточно хорошо изученное в широком диапазоне температур стекло барийалюмосиликатной системы, за счет свойств которого обеспечивается получение плотной бездефектной поверхности. Однако применение в качестве основы только матричного стекла не гарантирует высокой температуры эксплуатации, так как вязкость стекла при 1200 °С и более крайне мала. Ключевую функцию выполняет модификация тетраборидом кремния, за счет регламентированного окисления которого достигают и понижения температуры обжига, и увеличения температуроустойчивости реакционноотверждаемых покрытий.

На 3D-изображениях исследуемых покрытий видно, что шероховатость поверхности после обжига значительно уменьшается. Это особенно заметно на примере тугоплавких композиций составов 89-10-1 и 87-10-3, формируемых в результате окисления тетраборида кремния SiB_4 , и формирования новой легкоплавкой боросиликатной фазы (что является иницилирующим фактором), а затем и размягчения матричного стекла системы $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ как промежуточного фактора формирования покрытий. Лимитирует процесс размягчение модифицирующего тугоплавкого стекла системы $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$, ограниченно или не растворяющегося в матричном стекле.

Выявлена корреляционная зависимость результатов АСМ и СЭМ исследованных композиций реакционноотверждаемых покрытий. За счет их перехода в вязкотекучее состояние при температуре обжига с увеличением продолжительности обжига шероховатость поверхности снижается и не зависит от исходного рельефа защищаемого субстрата. Шероховатость поверхности покрытий определяется не только длительностью формирования при температурах обжига, но и фазовым составом исследуемых композиций покрытий. Рельефность поверхности определяет присутствие в композиции покрытий не полностью окисленных частиц тетраборида кремния SiB_4 , а также высокотемпературного модифицирующего стекла системы $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$, кристаллизующегося в диапазоне температур эксплуатации в виде силикатов бария.

По АСМ-изображениям, полученным после 3 мин обжига, дополненным результатами оптического контроля, выявлено, что 3 мин обжига в оптимальном температурном диапазоне достаточно для формирования сплошного, практически беспористого защитного слоя на поверхности субстрата. Остаточные микронеровности не ухудшают качества покрытия.

Такие факторы, как химический состав исходных компонентов и их композиций, процессы взаимодействия компонентов с кислородом атмосферы печи и между собой, комбинации исходных компонентов, продукты химических взаимодействий, оказывают определяющее влияние на протекание процесса реакционного отверждения.

Разработка композиционных материалов и покрытий с использованием эффекта реакционного отверждения открывает новые возможности эксплуатации материалов при повышенных и сверхвысоких температурах в конструкциях перспективной авиационной, космической и специальной техники. Достижение повышенного уровня свойств реакционноотверждаемых композиционных покрытий обусловлено формированием структуры, не характерной для высокотемпературных силикатных эмалей, которая является результатом химических реакций окисления и стеклообразования отдельных компонентов материала, компонентов между собой и кислородом воздушной среды.

Результаты исследования 2D- и 3D-изображений поверхности реакционноотверждаемых покрытий различных составов методами АСМ и СЭМ

Состав покрытия	99-0-1		89-10-1		97-0-3		87-10-3	
	1,5	3	1,5	3	1,5	3	1,5	3
Продолжительность обжига, мин								
	АСМ				СЭМ			
2D								
3D								
×100								
×10000								

Заключения

С использованием методов атомной силовой микроскопии и сканирующей электронной микроскопии изучена морфология и проведено исследование структуры реакционноотверждаемых покрытий, показаны особенности микроструктуры, определяющие преимущества исследуемого типа покрытий. В рамках работы в качестве субстрата использован жаропрочный никелевый сплав ВЖ171. В динамике показана эффективность выбранных режимов высокотемпературного обжига покрытий. Каждый структурный элемент в составе реакционноотверждаемых покрытий оказывает влияние на их температуру обжига и температуроустойчивость. Результатом обжига является получение композиционной многокомпонентной структуры покрытий, формирующейся поэтапно, где в ходе эксплуатации покрытия уровень свойств определяют образующиеся новые связи между барийалюмосиликатными стеклами, легкоплавким боросиликатным стеклом, тетраборидом кремния, а также, очевидно, сохраняется ковалентная связь Si–B.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-33-00207 мол_а.

Библиографический список

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). 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.-техн. журн.* 2013. №1. Ст. 05. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 03.02.2020).
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. Брагина Л.Л. *Технология эмали и защитных покрытий*. Харьков: НТУ ХПИ, 2003. 483 с.
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 Ni–Co–Cr основе // *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 Московского государственного технического университета 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 С.С. Эрозионностойкие влагозащитные терморегулирующие покрытия многообразной теплозащиты орбитального корабля «Буран» // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №S1. С. 94–124.
13. Солнцев С.С. Некоторые особенности покрытий для плиток многообразной теплозащиты орбитальных космических кораблей // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2014. №2. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 09.02.2020). 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.-техн. журн.* 2018. №1 (61). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 09.11.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-1-92-98.
16. Денисова В.С., Лонский С.Л., Куршев Е.В., Малинина Г.А. Исследование структурообразования реакционноотверждаемых покрытий методом сканирующей электронной микроскопии // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2019. №4 (76). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 09.02.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-4-76-87.