

УДК 629.7.023.224

Г.А. Малинина¹, В.С. Денисова¹, С.С. Солнцев¹, М.Л. Ваганова¹**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОКСИДНЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ЖАРСТОЙКОГО СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-5-87-95

Рассмотрены экспериментальные композиции покрытий на основе матричного стекла системы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ и модифицирующих добавок. В качестве модифицирующих добавок выбран ряд тугоплавких оксидов металлов. Исследовано влияние этих добавок на свойства расплава покрытия, такие как растекаемость и краевой угол смачивания, а также окисляемость полученных композиций. Установлено, что наилучшими защитными свойствами обладает экспериментальное покрытие, модифицированное оксидом алюминия. Введение модифицирующих добавок в количествах более 5 % признано нецелесообразным.

Ключевые слова: *стеклокристаллические покрытия, оксид алюминия, жаростойкость, расплав, растекаемость, смачиваемость.*

G.A. Malinina¹, V.S. Denisova¹, S.S. Solntsev¹, M.L. Vaganova¹**INVESTIGATION OF THE EFFECT OF OXIDE ADDITIVES ON THE PROPERTIES OF HEAT-RESISTANT GLASS-CRYSTAL COATING**

Experimental compositions of coatings based on $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ matrix glass and modifying additives are considered. A number of refractory metal oxides were selected as modifying additives. The influence of these additives on the properties of the coating melt, such as the spreadability and the wetting edge angle, as well as the oxidability of the resulting compositions, is studied. It was found that the experimental coating modified with aluminum oxide has the best protective properties. The introduction of modifying additives in quantities of more than 5 % is considered inappropriate.

Keywords: *glass-crystal coatings, aluminum oxide, heat resistance, melt, spreadability, wettability.*

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 конструкции камер сгорания отечественных газотурбинных двигателей (ГТД) используются жаропрочные никелевые сплавы, в том числе сплавы типа ЭП648 с высоким содержанием хрома. Хром способен сопротивляться газовой коррозии, обладает высокой температурой плавления (1870 °С) и сравнительно низкой плотностью (7,2 г/см³), в связи с чем он широко применяется в композициях жаропрочных никелевых сплавов. Введение хрома в состав сплавов существенно повышает их твердость и коррозионную стойкость. Однако в условиях высоких температур и окислительной среды детали из этих сплавов нуждаются в защите от высокотемпературной газовой коррозии. Для обеспечения надежности и ресурса жаропрочных никелевых сплавов используются жаростойкие стеклокерамические покрытия, в течение многих десятилетий применяемые с целью защиты сплавов от высокотемпературной газовой коррозии

и выполняющие функции барьера, препятствующего диффузии кислорода к защищаемым сплавам [1, 2].

Развитие авиационной и ракетно-космической техники предъявляет все более высокие требования к свойствам материалов для двигателестроения. Эти материалы должны сопротивляться воздействию высоких температур и агрессивных сред. В отечественном двигателестроении наблюдается тенденция к применению термобарьерных покрытий для защиты деталей камеры сгорания, в том числе жаровых труб. Однако до настоящего времени термобарьерные покрытия не нашли широкого распространения в отечественном двигателестроении для защиты деталей камеры сгорания, что обусловлено рядом недостатков покрытий данного класса:

- значительная открытая пористость наносимых покрытий, в связи с чем наносят несколько слоев термобарьерных покрытий;
- растрескивание покрытия в связи с разницей значений температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) большинства применяемых в настоящее время составов материала покрытия и подложки;
- высокие температуры спекания материалов керамических слоев термобарьерных покрытий – температура спекания покрытия YSZ, состоящего из оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, больше 1273 °С;
- вероятность протекания фазовых переходов в материалах керамических слоев, что может приводить к потере термобарьерных свойств покрытий;
- сложная технология нанесения, требующая применения специального оборудования;
- высокая стоимость термобарьерных покрытий, компенсируемая за рубежом за счет применения более дешевых и менее легированных материалов и неприемлемая в отечественном двигателестроении [3–5].

Перспективные направления защиты теплонагруженных деталей ГТД связаны с разработкой композиционных, в том числе реакционно-отверждаемых и стеклокристаллических покрытий. Формируемая при высокотемпературном обжиге композиционная высоковязкая структура реакционно-отверждаемых покрытий и сохранение неокисленных частиц модифицирующих неоксидных соединений обеспечивает защиту реакционно-отверждаемыми покрытиями жаропрочных никелевых сплавов на основе системы Ni–Co–Cr при температурах 1200–1250 °С. Преимуществом реакционно-отверждаемых покрытий является возможность их формирования (высокотемпературного обжига) при температурах, близких или равных рабочим температурам [4–6].

Цель проводимых в настоящее время исследований – совершенствование жаростойких стеклокристаллических (стеклокерамических) покрытий для жаропрочных никелевых сплавов и исследование их свойств. Стеклокристаллические покрытия отличаются от традиционных эмалей тем, что состоят из множества микрокристаллов, равномерно распределенных в стеклофазе. В процессе формирования покрытия происходит объемная кристаллизация расплава с выделением тугоплавких фаз, что позволяет улучшить эксплуатационные характеристики. Однако наряду с явными преимуществами имеется ряд технологических трудностей: при кристаллизации возможны снижение прочности сцепления покрытия с защищаемым материалом, неоднородность состава, образование сколов и трещин. Для получения покрытия с хорошими эксплуатационными и технологическими свойствами необходимо введение модифицирующих добавок [6, 7].

Материалы и методы

Исследуемые покрытия формируют по шликерно-обжиговой технологии на образцах из сплава ЭП648. Сплав ЭП648 представляет собой жаропрочный сплав на

основе никеля. Основное его отличие от других подобных сплавов – высокое (>30 %) содержание хрома [8, 9]. Шликеры покрытий изготавливали путем мокрого помола фритты (стекломатериал, термообработанный до спекания, но не до оплавления), глины, модифицирующих добавок.

Фритта представляет собой закристаллизованный стекломатериал системы $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ с высокой температурой размягчения, содержащий 50 % тонкодисперсной тугоплавкой кристаллической фазы. В качестве модифицирующих добавок выбран ряд оксидов металлов. Соединения выбирали на основании их термодинамической устойчивости и стойкости к окислению.

Оксид алюминия – один из наиболее востребованных материалов для технической керамики, который отличается высокой химической и термической стойкостью, механическими свойствами. Оксид магния (MgO) имеет кубическую кристаллическую решетку, которая не претерпевает изменений вплоть до температуры плавления ($2800\text{ }^\circ\text{C}$). Он широко используется в производстве высококачественной керамики в качестве добавки или наполнителя (огнеупорное волокно). Оксид лантана представляет собой тугоплавкое соединение (температура плавления $2300\text{ }^\circ\text{C}$), отличающееся стабильностью в окислительной среде [10–13].

После размолта изготовленные смеси (шликеры) наносили методом распыления на предварительно подготовленную поверхность образцов из сплава ЭП648. Нанесенный слой покрытия высушивали, после чего образцы подвергали высокотемпературному обжигу.

Маркировка образцов приведена в табл. 1.

Таблица 1

Содержание модифицирующих добавок в составе исследуемых покрытий

Модифицирующая добавка	Содержание модифицирующей добавки, % (по массе)	Маркировка образца
Без добавки	0	О
Al_2O_3	5,0	5-Al
	10,0	10-Al
	15,0	15-Al
La_2O_3	5,0	5-La
	10,0	10-La
	15,0	15-La
MgO	5,0	5-Mg
	10,0	10-Mg
	15,0	15-Mg

При проведении испытаний на растекаемость и смачиваемость использовали образцы сухих шликеров полученных покрытий. Для изготовления таких образцов полученную суспензию высушивали до влажности не более 8 %. Далее из сухих шликеров покрытий были спрессованы цилиндрические образцы равного диаметра и высоты. Испытания на растекаемость проводили по следующей методике: на пластину из сплава ЭП648 помещали спрессованные образцы сухого шликера исследуемых составов и термообработывали при температуре $1280\text{ }^\circ\text{C}$. Растекаемость образцов экспериментальных покрытий по поверхности защищаемого материала определяли по формуле

$$P = [(d_1 - d_0)/d_0] \cdot 100 \%,$$

где d_0 – исходный диаметр образца покрытия; d_1 – конечный диаметр образца покрытия; P – растекаемость.

Данная методика является сравнительной, однако позволяет быстро и без использования дополнительных приспособлений сравнить растекаемость расплавов эмалей по поверхности защищаемого материала.

Для оценки смачиваемости защищаемого материала расплавами покрытий определяли краевой угол смачивания подложки каплей расплава покрытия после термообработки. Спрессованные образцы сухих шликеров экспериментальных покрытий помещали на пластину из сплава ЭП648 и подвергали термообработке при температуре 1280 °С в течение нескольких минут. Косинус краевого угла смачивания вычисляли математически из соотношения высоты капли расплава и ее диаметра.

Жаростойкость образцов из сплава ЭП648 с покрытиями определяли на основании привеса этих образцов при термообработке в течение 100 ч при температуре 1000 °С и в течение 25 ч при температуре 1100 °С.

Фазовый анализ образцов стеклокристаллических покрытий выполнен с помощью дифрактометра с монохроматическим $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучением. Угловой диапазон сканирования в интервале углов 2θ : 10–90 градусов, рабочий режим дифрактометра: напряжение 40 кВ, ток 200 мА, время экспозиции 1,5 с на точку. Исследование фазового состава покрытий проводили непосредственно после формирования, а также после термообработки в течение 50, 100 и 200 ч при температуре 1000 °С.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлена зависимость растекаемости покрытий по поверхности пластин из сплава ЭП648 от вида и концентрации модифицирующей добавки.

Очевидно, что введение даже 5 % (по массе) модифицирующей добавки резко снижает этот показатель. Увеличение концентрации оксидов магния и алюминия приводит к дальнейшему снижению растекаемости исследуемых композиций.

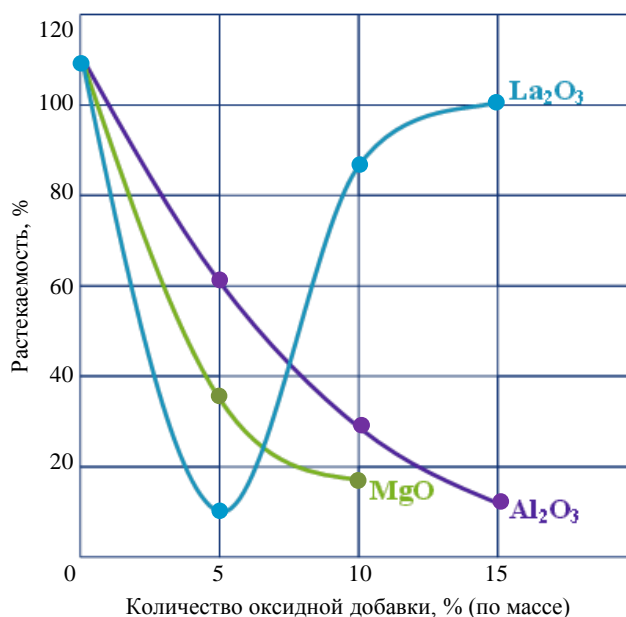


Рис. 1. Зависимость растекаемости образцов покрытий по поверхности пластины из сплава ЭП648 от содержания оксидных добавок

Однако нетипично в этом случае влияние оксида лантана. Кривая зависимости растекаемости составов с добавкой оксида лантана характеризуется колоколообразной формой. Образец состава 5-La обладает самой низкой растекаемостью из исследуемых модифицирующих добавок. Но с возрастанием содержания оксида лантана в составе

покрытия, его растекаемость возрастает и для образца состава 15-La достигает почти той же величины, что и для покрытия без добавок.

На рис. 2 представлены результаты измерения краевого угла смачивания и его зависимость от вида и концентрации модифицирующей добавки. Как известно, смачивание поверхности происходит, когда краевой угол смачивания < 90 градусов, т. е. $\cos\theta > 0$. Отсутствие смачивания поверхности защищаемого материала расплавом стеклокристаллического покрытия приводит к сколам и отслаиванию покрытия в процессе эксплуатации.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что поверхность защищаемого материала смачивается расплавами экспериментальных покрытий составов 5-Al, 10-Al, 10-La, 15-La, 5-Mg.

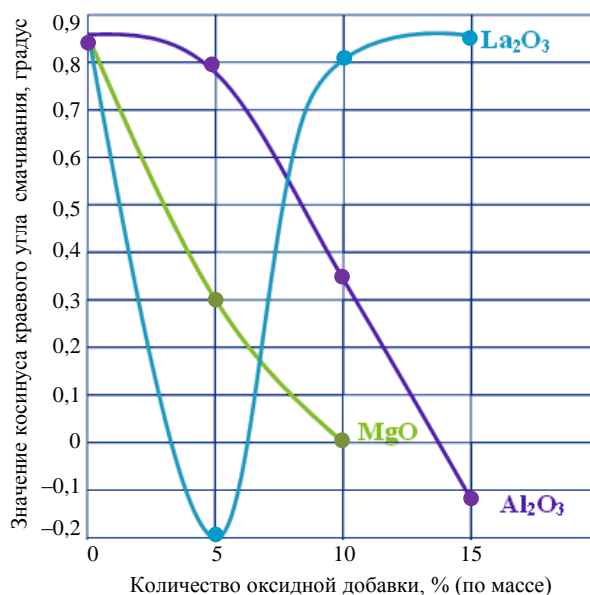


Рис. 2. Зависимость краевого угла смачивания от концентрации оксидных добавок

Анализируя данные, представленные на рис. 1 и 2, можно сделать вывод, что введение оксидов магния и алюминия негативно влияет на растекаемость покрытий и смачиваемость поверхности подложки расплавом, что может приводить к недостаточной прочности сцепления между покрытием и защищаемым материалом. Такое влияние объясняется тем, что увеличение концентрации этих оксидов в стекле повышает поверхностное натяжение расплава и его склонность к кристаллизации.

Другое действие оказывает введение оксида лантана. При введении его в состав покрытий в количестве 5 % (по массе) происходит резкое снижение растекаемости и увеличение краевого угла смачивания, однако в количествах более 10 % он снижает поверхностное натяжение и повышает растекаемость покрытий. Это можно объяснить тем, что в определенном диапазоне концентраций оксида лантана в стекломатериале происходит изменение структуры и фазового состава. Так, оксид лантана, введенный в состав стекла в малых количествах, провоцировал кристаллизацию расплава, а с возрастанием концентрации полностью растворялся в стеклофазе [14, 15].

На основании этих данных можно сделать вывод, что введение оксидов магния и алюминия в состав покрытий в количествах более 5 % (по массе) нецелесообразно, так как снижается кроющая способность покрытий и, как следствие, сцепление между покрытием и защищаемым материалом. Кроющая способность расплавов является функцией

нескольких переменных – их смачивающей способности, поверхностного натяжения, вязкости, химической активности, дисперсности и растворимости включенных частиц.

На рис. 3 и 4 представлены результаты испытаний образцов из сплава ЭП648 без покрытия и с экспериментальными покрытиями, содержащими 5 % (по массе) оксидной добавки, на жаростойкость.

Для сплавов типа ЭП648 характерна параболическая зависимость окисления при температурах 1000–1150 °С. В процессе окисления сплавов системы Ni–Co–Cr на поверхности образуется оксидная пленка, состав которой изменяется в зависимости от температуры и продолжительности термообработки, при этом, как правило, образуется несколько слоев – тонкий поверхностный слой, содержащий оксид никеля NiO и соединения шпинели NiOCr₂O₃, и глубокий слой, обогащенный легирующими элементами. При кратковременном воздействии температуры в окалинном слое образуются оксиды шпинельного типа с включениями NiO и α-Cr₂O₃. С ростом температуры в составе окалины в основном наблюдаются фазы Cr₂O₃ и NiCr₂O₄ [8, 9].

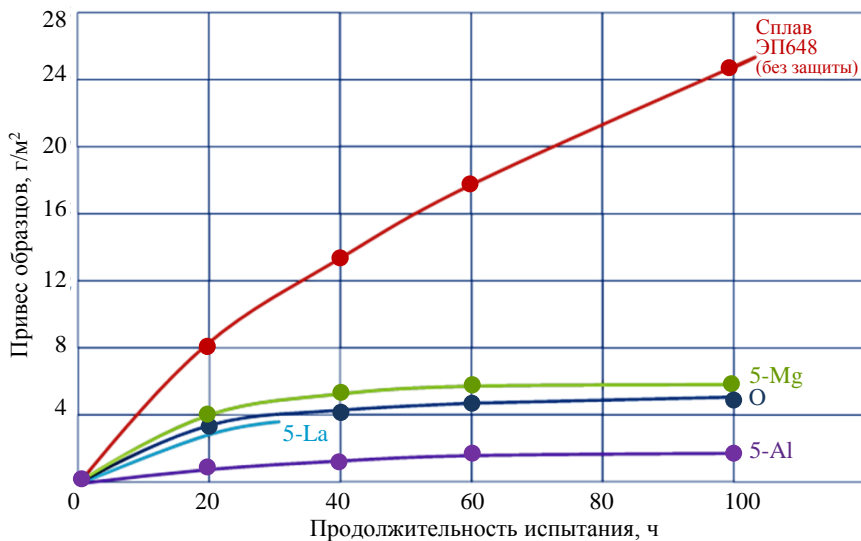


Рис. 3. Результаты испытаний на жаростойкость при температуре 1000 °С в течение 100 ч

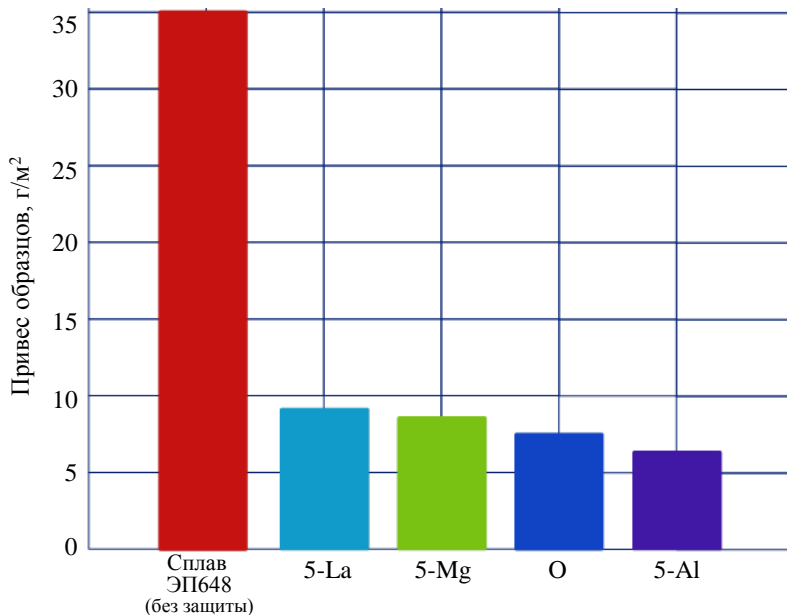


Рис. 4. Результаты испытаний на жаростойкость при температуре 1100 °С в течение 25 ч

Наилучшими защитными свойствами обладает покрытие, содержащее добавку оксида алюминия. Привес этих образцов с течением времени менялся незначительно и оставался самым низким среди исследованных композиций. Покрытие, содержащее оксид лантана, после испытаний в течение 25 ч становилось рыхлым и скалывалось с поверхности образцов. Это можно объяснить склонностью оксида лантана к гидратации.

Для оценки стабильности стеклокристаллического покрытия необходимо исследовать изменения, происходящие в составе покрытия при эксплуатации. Результаты исследования фазового состава экспериментального покрытия, содержащего 5 % (по массе) оксида алюминия, показывают, что в процессе термообработки образцов при температуре 1000 °С происходит интенсивная кристаллизация. Установлено, что во время формирования покрытия образуется одна кристаллическая фаза, состоящая из алюмотитаната магния. Однако при дальнейшей термообработке деталей с покрытием происходит усложнение фазового состава и рост доли кристаллической фазы в покрытии. Так, фазы сапфирина, рутила и корунда появляются в течение 50 ч выдержки при температуре 1000 °С. Увеличение длительности термообработки до 100–200 ч не вызывает изменения содержания кристаллических фаз, что свидетельствует о достаточной стабильности фазового состава покрытия с добавкой оксида алюминия.

Свойства кристаллических фаз, выделяющихся при кристаллизации покрытия с добавкой оксида алюминия, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Свойства кристаллических фаз

Кристаллическая фаза	Формула	Тип кристаллической решетки	Температура плавления, °С	Плотность, г/см ³	ТКЛР: $\alpha \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$
Шпинель	$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	Кубическая	2135	3,6	8,0
Сапфирин	$4\text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	Моноклиная	1500	3,5	8,2
Рутил	TiO_2	Тетрагональная	2098	3,9	8,1
Корунд	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Гексагональная	2050	4,0	8,6

Керамика на основе алюмомагниевого шпинели востребована в радиоэлектронике и других областях промышленности во многом благодаря своей огнеупорности, химической стойкости и механической прочности. Рутил представляет собой природную форму оксида титана – минерал, используемый в производстве пигментов. Корунд – одно из важнейших соединений для производства технической керамики. Он характеризуется очень высокой химической и термической стойкостью, твердостью. Однако как конструкционный материал он обладает одним существенным недостатком – хрупкостью.

Шпинель и рутил не только относятся к минералам высшей огнеупорности (классификация по ГОСТ 28874–2004), но и отличаются механической прочностью. Их присутствие в составе стеклокристаллического материала улучшает его эксплуатационные характеристики, а равномерное распределение кристаллов в стекломассе обеспечивает однородность и сплошность покрытия.

Основные кристаллические фазы, формирующиеся в покрытиях (алюмотитанат магния, рутил, корунд, сапфирин) имеют близкие значения ТКЛР. Следовательно, при кристаллизации данного покрытия его ТКЛР будет изменяться незначительно, что предотвращает возникновение напряжений и разрушение покрытия при его эксплуатации [16, 17].

Заключения

Введение в состав покрытий оксида магния оказывает негативное влияние на эксплуатационные и технологические свойства полученного материала. Увеличение его концентрации негативно влияет на поверхностное натяжение расплава и увеличивает склонность покрытия к кристаллизации.

Введение оксида лантана в состав покрытий снижает вязкость и поверхностное натяжение расплава, повышая растекаемость расплава по поверхности защищаемого материала, однако защитные свойства при этом снижаются.

Наилучшее влияние на защитные свойства покрытия оказывает введение добавки оксида алюминия.

Установлено, что введение оксидных модифицирующих добавок в целом оказывает негативное влияние на растекаемость расплава покрытия и смачивание им поверхности защищаемого материала. Таким образом, введение оксидных добавок в количестве более 5 % (по массе) признано нецелесообразным, поскольку снижаются кроющая способность полученных покрытий и, как следствие, прочность сцепления между покрытием и защищаемым материалом.

Исследованы процессы формирования кристаллических фаз покрытия, содержащего 5 % (по массе) оксида алюминия. При длительной термообработке происходит рост и усложнение кристаллической составляющей покрытия.

Основные количественные и качественные изменения фазового состава происходят в первые 50 ч термообработки. Дальнейшие изменения незначительны, что свидетельствует о достаточной стабильности покрытия.

Все кристаллические фазы имеют близкие значения ТКЛР и плотности, что снижает вероятность возникновения напряжений и трещин.

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). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Оспенникова О.Г., Подьячев В.Н., Столянков Ю.В. Тугоплавкие сплавы для новой техники // *Труды ВИАМ*. 2016. № 10 (46). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.02.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-10-5-5.
3. Каблов Е.Н. Роль химии в создании материалов нового поколения для сложных технических систем // Тез. докл. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Екатеринбург: УрО РАН, 2016. С. 25–26.
4. 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.
5. Кашин Д.С., Дергачева П.Е., Стехов П.А. Жаростойкие покрытия, наносимые шликерным методом (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2018. № 5 (65). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.02.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-5-64-75.
6. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С. Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы // *Российский химический журнал*. 2010. Т. LIV. № 1. С. 20–24.
7. Солнцев С.С. Защитные технологические покрытия и тугоплавкие эмали. М.: Машиностроение, 1984. 256 с.
8. Каблов Е.Н., Евгенов А.Г., Оспенникова О.Г., Семенов Б.И., Семенов А.Б., Королев В.А. Металлопорошковые композиции жаропрочного сплава ЭП648 производства ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ в технологиях селективного лазерного сплавления, лазерной газопорошковой наплавки и высокоточного литья полимеров, наполненных металлическими порошками // *Известия высших учебных заведений. Сер.: Машиностроение*. 2016. № 9. С. 62–80. DOI: 10.18698/0536-1044-2016-9-62-80.

9. Евгенов А.Г., Горбовец М.А., Прагер С.М. Структура и механические свойства жаропрочных сплавов ВЖ159 и ЭП648, полученных методом селективного лазерного сплавления // Авиационные материалы и технологии. 2016. № S1 (43). С. 8–15. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S1-8-15.
10. Житнюк С.В. Влияние спекающих добавок на свойства керамики на основе карбида кремния (обзор) // Труды ВИАМ. 2019. № 3 (75). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.02.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-79-86.
11. Бирюкова А.А., Джиеналыев Т.Д., Боронина А.В. и др. Влияние модифицирующих добавок на синтез и свойства кордиеритомуллитовой керамики из сырья Казахстана // Научные исследования и разработки. 2017. № 3. С. 148–152.
12. Лысенко В. Керамика из нанопорошка оксида магния: создание и свойства // Наноиндустрия. 2016. № 4. С. 94–97. DOI: 10.22184/1993-8578.2016.66.4.94.97.
13. Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С. Влияние оксида лантана на свойства химически стойкой керамики, получаемой с использованием гальванического шлама // Международный научно-исследовательский журнал. 2019. № 10 (88). С. 35–39.
14. Алексеев Р.О., Савинков В.И., Сигаев В.Н. Оптические стекла с высокими значениями коэффициентов преломления и дисперсии // Успехи в химии и химической технологии. 2018. Т. XXXII. № 2. С. 34–36.
15. Chakraborty I.N., Shelby J.E., Condrate R.A. Properties and structure of lanthanum borate glasses // Journal of the American Ceramic Society. 1984. Vol. 67. No. 12. P. 782–785.
16. Бетехин А.Г. Курс минералогии. М.: Книжный дом «Университет», 2007. 721 с.
17. Бараз В.Р., Левченко В.П., Повзнер А.А. Строение и физические свойства кристаллов: учеб. пособие. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2009. 164 с.