

Т. А. Ильинкова, А. Т. Тагиров

СПЕКАНИЕ КЕРАМИЧЕСКОГО СЛОЯ ТЕПЛОЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ ПРИ ЦИКЛИЧЕСКОМ ТЕРМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Ключевые слова: спекание, микротвердость, пористость.

Изучены закономерности спекания внешнего керамического слоя плазменных теплозащитных покрытий на основе оксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия, происходящего при циклическом нагреве. Кинетика спекания керамического слоя зависит от вида порошков и режимов высокотемпературного воздействия.

Keywords: sintering, microhardness, porosity, microstructure.

The laws of sintering ceramic outer layer of plasma thermal barrier coatings based on zirconium oxide partially stabilized with yttria occurring cyclic heating. The kinetics of the sintering of the ceramic layer depends on the type of powders and the high-exposure modes.

Введение

В современном энергетическом машиностроении применение теплозащитных покрытий (ТЗП) на основе диоксида циркония на деталях газотурбинных двигателях (ГТД), газотурбинных установках (ГТУ) имеющих воздушное охлаждение, позволяет значительно снизить температуру на поверхности деталей, устранить местные перегревы и, таким образом, значительно увеличить их ресурс.

Наиболее приемлемым способом нанесения ТЗП можно считать метод воздушно-плазменного напыления, для которого характерно сочетание достаточно высокого качества покрытий с производительностью процесса.

ТЗП представляют собой многослойную систему на металл – основу (деталь) как правило, наносят вначале жаростойкий порошковый сплав-подслой и далее теплозащитный керамический слой на основе частично стабилизированного оксидом иттрия оксид циркония. За счет низкой теплопроводности пористой и трещиноватой керамики подобным методом можно снизить температуру на поверхности основы на 100...150 °K [1,2,3]. Это позволяет улучшить качественные характеристики двигателей, уменьшить расход воздуха на охлаждение и увеличить экономичность. Одновременно повышается ресурс и надежность деталей, работающих при высоких температурах. Снижается выброс вредных веществ, что обусловлено более полным сгоранием горючего.

Однако в применении ТЗП существует ряд трудностей, связанные с различием КТР разнородных слоев системы. Это приводит к возникновению на границах контакта зон с повышенным внутренним напряжением, вследствие чего ТЗП становится уязвимым к циклическим термическим воздействиям в процессе работы ГТД. Кроме того, в условиях эксплуатации в ТЗП происходит ряд негативных процессов, скорость протекания которых влияет на ресурс покрытий. К таким процессам, в частности, относится процесс спекания керамического слоя, изучение кинетики

которого позволяет выработать рекомендации по созданию более надежных и долговечных покрытий.

Проведение высокотемпературных испытаний ТЗП на термическую усталость показало, что долговечность покрытий зависит от наличия или отсутствия температурного градиента, частоты прикладываемой нагрузки, скорости охлаждения, вида применяемых порошковых материалов [4]. Большое количество факторов, влияющих на долговечность покрытий, не позволяет однозначно оценить вид керамики в наименьшей степени подверженной деградации при высокотемпературной наработке.

Поэтому целью настоящей работы является исследование кинетических особенностей спекания керамического слоя покрытия.

Методика проведения эксперимента

Покрытия создавались по оптимизированной технологии с помощью роботизированного комплекса на базе плазменной установке УПУ-8М. После напыления образцы подвергались двойной термической обработке с целью восстановления объемных свойств металла основы и стехиометрического состава керамики.

Напыление покрытий производилось на пластины из жаропрочного сплава на никелевой основе ВХ-4А (ЭП648). В качестве подслоя были использованы два вида жаропрочных порошковых сплавов: ПНХ20К20Ю13 (ТУ 14-22-11-88) и ПВНХ16Ю6Ит (ТУ 14-22-34-90). Керамический слой на основе оксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия напыляли из порошков марок ЦИО-7-10-50 (ТУ 1-595-2-659-2002) и Z7Y-10-90 (ТУ 1762-003-57012661-2004). Выбор материалов осуществляли по рекомендациям предприятий, заинтересованных в результатах исследования.

На образцах ТЗП после термоциклических испытаний производили исследование микротвердости и объемной пористости керамического слоя покрытия. Микротвердость ТЗП определялась по ГОСТу 9450-76 с помощью твердомера – микроскопа Remet HX 1000ТМ при нагрузке 0,98 Н и выдержке 15 с. Место для

измерения микротвердости выбиралось на расстоянии не менее чем размер двух диагоналей отпечатка индентора от трещины или поры, имеющих линейный размер более двух диагоналей отпечатка. В среднем это расстояние составляло 12-20 мкм. Поры и микротрещины меньшего размера не выделялись как инородные объекты и входили в область измерения. Таким образом, на размер диагонали отпечатка оказывали влияние поры и микротрещины, входящие в область пластической деформации, возникающей при нагружении индентором.

На каждом образце производилось не менее двадцати измерений, которые подвергались статистической обработке.

Исследование микроструктуры проводилось на универсальном оптическом металлографическом микроскопе Axiovert MAT. Фотографирование производили трех участков на каждом образце при увеличениях $\times 200$ и $\times 1000$.

Количественные измерения размеров пор в керамике проводили с помощью автоматизированного программного продукта Axio Vision 4.7, принцип работы продукта которого основан на определении и количественном описании цветовых пикселей на фотографии.

С целью получения наиболее достоверных результатов каждая фотография до измерения подвергалась предварительной обработке: настройке контрастности, регулировке баланса белого цвета, оттенков черного цвета, яркости изображения. При этом каждый параметр численно фиксировался. На втором этапе подготовки изображения к исследованию осуществлялась настройка программы. Цель этого этапа - установление минимального различия в цветовых оттенках отдельных фаз микроструктуры, начиная с которого они начинают различаться, т.е. создание минимальной единицы измерения. Все тонкие настройки по подготовке изображения и программных критериев объединялись и сохранялись в виде программы исследования, которая была единой для всех исследованных образцов.

Результаты эксперимента и их обсуждение

На основании проведенных измерений было установлено, что с увеличением времени воздействия высокой температуры происходит увеличение микротвердости керамического слоя и снижение объемной пористости (рис.1). Данная тенденция является показателем уплотнения пористого керамического слоя за счет процессов спекания [5,6].

Аппроксимация результатов измерения показала, что процесс уплотнения керамики протекает в две стадии: первая - более интенсивная, вторая - вялотекущая. Это хорошо согласуется с известным положением теории спекания порошковых тел то, что спекание - процесс затухающий, при условии, что температура воздействия не увеличивается [7].

Для описания обеих стадий спекания были построены линейные тренды микротвердости и получены квадратичные уравнения зависимости изменения микротвердости от времени нагрева (рис.1 и 2, таблицы 1 и 2).

Микротвердость керамики возрастает более интенсивно при термоциклировании по сравнению с изотермической выдержкой. Кроме того, скорость ее роста связан с типом применяемого материала. Так, скорость уплотнения керамики марки Z7Y-10-90 значительно выше скорости уплотнения ЦИО-7-10-50 при термоциклировании (см. в таблицах 1 и 2 значения коэффициентов при N).

На второй стадии рост микротвердости резко замедляется для обеих керамик, отличие в скоростях уплотнения не значительны.

Коэффициенты корреляции Пирсона между пористостью и микротвердостью для обоих режимов испытания составляют соответственно 0,896 и 0,835 для керамики ЦИО-7-10-50 и 0,892 и 0,764 для Z7Y-10-90.

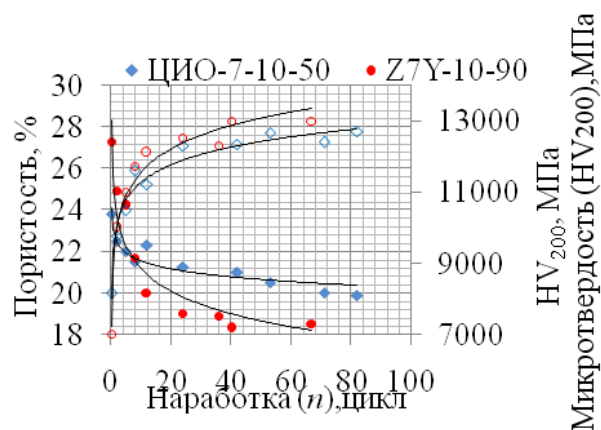


Рис. 1 – Зависимость пористости и микротвердости от наработки при термоциклировании

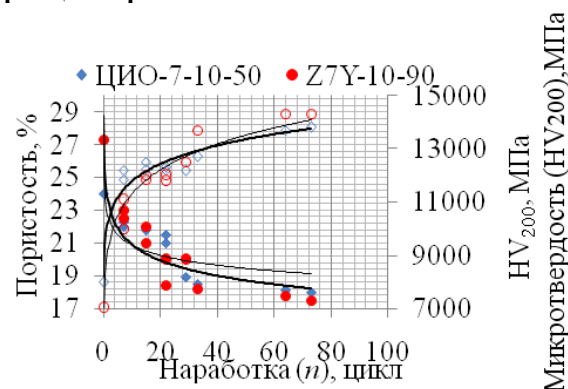


Рис. 2 – Зависимость пористости и микротвердости от наработки при изотермической выдержке

Это является очевидным доказательством, объясняющим природу увеличения микротвердости за счет уменьшения объемной пористости. При длительном высокотемпературном воздействии керамический слой спекается, поры уменьшаются в объеме, а также количественно.

Таблица 1 - Режим термоциклирование

	Аппроксимация результатов измерения микротвердости, HV и пористости, P керамического слоя ТЗП	
Порошок	Стадии спекания	
ЦИО-7-10-50	1 стадия	2 стадия
	$HV=401n+8503$ ($R^2=0,9452$)	$HV=29n+11427$ ($R^2=0,784$)
	$P=22,8n^{-0,0255}$; ($R^2=0,8795$)	
	$HV_{200}=9558,8n^{0,0682}$; ($R^2=0,9661$)	
Z7Y-10-90	$HV=537n+7921$; ($R^2=0,8191$)	$HV=36n+1610$; ($R^2=0,967$)
	$P=23,6n^{-0,0309}$; ($R^2=0,5348$)	
	$HV_{200}=9243n^{0,0611}$; ($R^2=0,9683$)	

Таблица 2- Режим изотермической выдержки

	Аппроксимация результатов измерения микротвердости, HV и пористости, P керамического слоя ТЗП	
Порошок	Стадии спекания	
ЦИО-7-10-50	1 стадия	2 стадия
	$HV=77n+7993$ ($R^2=1$)	$HV=2n+11916$ ($R^2=0,8128$)
	$P=26,9n^{-0,0506}$; ($R^2=0,5478$)	
	$HV_{200}=9242,7n^{0,0611}$; ($R^2=0,9683$)	
Z7Y-10-90	$HV=81n+7012$; ($R^2=1$)	$HV=4n+11254$; ($R^2=0,8474$)
	$P=25,584n^{-0,0507}$; ($R^2=0,7709$)	
	$HV_{200}=8153n^{0,0827}$; ($R^2=0,9243$)	

Следующим, этапом спекания является уплотнение порошкового тела за счет усадки. Спекание керамического порошкового тела отличается от спекания металлических порошковых тел: в силу более высокой хрупкости керамики, усадка по всему объему тела невозможна. Поэтому можно говорить лишь о локальной усадке, происходящей при массопереносе с поверхностей, имеющих большую кривизну, на поверхности с малым радиусом кривизны.

Если эти локальные области усадки находятся вблизи друг друга, то между ними возникают участки с внутренними напряжениями, которые усиливаются на этапе охлаждения при термоциклировании.

Через некоторое время, эти напряжения превышают предел прочности материала, что вызывает возникновение релаксационных трещин на границе двух областей спекания.

Известно, что микротвердость керамики на границе с трещиной несколько ниже по сравнению с основным материалом [8,2,9], что свидетельствует о релаксации внутренних напряжений в керамике.

Рост микротрещин с увеличением высокотемпературной наработки и вызывает разброс значений микротвердости.

Таким образом, по всему объему керамического слоя возникает сетка микротрещин, которую количественно трудно оценить стандартными методами исследования микроструктуры. Однако возникновение и рост сетки микротрещин можно оценить по результатам статистической обработки значений микротвердости. Объем выборки при этом составлял не менее 20 измерений.

Стандартное отклонение отдельных значений микротвердости определялось как мера вариативности (разброса) данных по формуле (1):

$$S = \sqrt{\frac{n}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}, \quad (1)$$

где n - объём выборки; x_i - i-й элемент выборки; $\bar{x}$ - среднее арифметическое выборки.

На рис. 4 представлены зависимости величины стандартного отклонения (рассеяния) значений микротвердости для обеих керамик с увеличением высокотемпературной наработки. Видно, что скорость микрорастрескивания для ЦИО-7-10-50 значительно выше по сравнению с Z7Y-10-90.

В первые 10-12 часов высокотемпературной наработки происходит интенсивное растрескивание керамики: на этом участке кривые зависимости имеют наибольший угол наклона по отношению к оси абсцисс. С увеличением наработки кривые становятся более пологими, что хорошо коррелирует с зависимостью изменения пористости и микротвердости покрытия. Установлено, что керамический слой ЦИО-7-10-50 имеет большую склонность к микрорастрескиванию: при наработке в 72 цикла стандартное отклонение для этого покрытия достигает 1760 МПа, а для Z7Y-10-90 - не превышает 1600 Мпа.

Ранее было установлено [2], что образцы с керамическим слоем марки ЦИО-7-10-50 обладали большей устойчивостью к термической усталости по сравнению с Z7Y-10-90. Сопоставляя эти факты можно сделать вывод, для плазмонапыленных керамических покрытий микрорастрескивание является позитивным процессом, способствующим увеличению долговечности путем локального снятия внутренних напряжений.

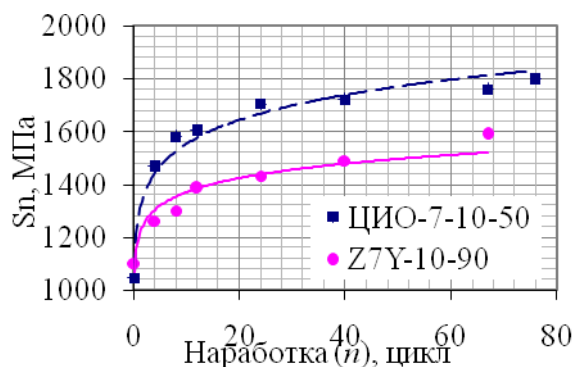


Рис. 3 - Зависимость стандартного отклонения значений микротвердости от наработки при термоциклировании

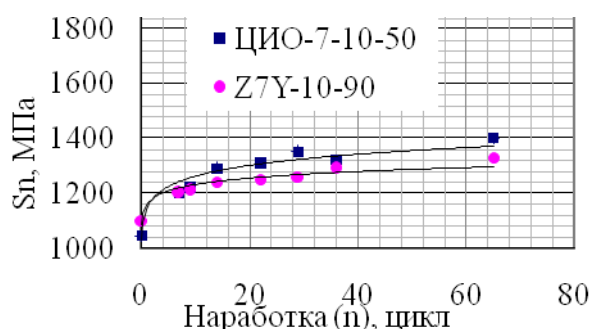


Рис. 4 - Зависимость стандартного отклонения значений микротвердости от наработки при изотермической выдержке

Заклучение

Установлено, что в процессе длительного высокотемпературного воздействия на ТЗП происходит спекание керамического слоя покрытия, что можно квалифицировать как деградационный процесс. Спекание сопровождается ростом микротвердости за счет уменьшения объемной пористости. Изменение физико-механических свойств керамики происходит неравномерно. Выделены две стадии процесса, которые протекают с различной скоростью. На основе аппроксимации

экспериментальных данных получено, что скорость спекания различается в зависимости от режима нагрева, а также вида керамики. Изотермическая выдержка является режимом, при котором спекание происходит в меньшей степени. Очевидно, что увеличение частоты теплосмен является фактором, активизирующим движущие силы спекания. Кроме того, скорость спекания зависит от марки порошка керамики, т.е. особенностей технологии его получения. Согласно экспериментальным данным покрытие ЦИО-7-10-50 подвержено спеканию в меньшей степени, что объясняется причиной более высокой термической долговечности данного покрытия.

Литература

1. K.W. Schlichting, N.P. Padturea, E.H. Jordan, M.Gell, Mater. Sci. and Eng., A 342, p.120-130 (2003).
2. Т.А. Ильинкова, Р.Р.Валиев, *межд.н-т.конф. «Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья – основа инновационного развития России»* (Москва, ВИАМ, июнь, 2012).
3. М.А. Беспятов, В.Н. Наумов, Вестник Казанского технологического университета, 1, с.33-37. (2010).
4. Т.А. Ильинкова, Р.Р.Валиев, А.Т.Тагиров, Вестник КГТУ, 2, с. 24-29 (2010).
5. J.A. Thompson, T.W. Clyne, Acta Materials, 49, p.1565 - 1575 (2001).
6. Т.А.Ильинкова, А.Т.Тагиров, Е.А.Барсукова, *XXII Всерос. Межвуз. н-т.конф. «Электромеханические и внутрикамерные процессы в энергетических установках, струйная акустика и диагностика, приборы и методы контроля природной среды, веществ, материалов и изделий»*, Казань, май 2010, часть 1, с. 343- 345.
7. Порошковая металлургия и напыленные покрытия/под ред. Б.С.Митина, Машиностроение, Москва, 1987, 792 с.
8. M.F.J. Koolloos Behaviour of low porosity microcracked thermal barrier coatings under thermal loading / proefschrift – Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2001, ISBN 90-386-2712-2.
9. Федосеев В.Б. Влияние размера зерна на плотность дефектов // Вестник Казанского технологического университета. 2010. №1. С.62-67.