

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ КЕРАМИЧЕСКОГО СЛОЯ ТЕПЛОЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ

Ключевые слова: спекание, сфероидизация, микроагрескивание.

Изучена стадия сфероидизации пор при спекании керамического слоя теплозащитного покрытия.

Keywords: sintering, spheroidization, microcracking.

The study of spheroidization of partially stabilised zirconia top layer pores have been investigated.

Введение

Плазменные теплозащитные покрытия (ТЗП) на основе оксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия (6-8 YSZ), наносятся на многие детали газотурбинных двигателях, имеющие воздушное охлаждение. Керамический слой ТЗП представляет собой пористую структуру, что дополнительно увеличивает эффект теплозащиты поверхности деталей. В условиях высокотемпературной эксплуатации керамический слой уплотняется (спекается), приобретает повышенную жесткость и прочность, что ведет к появлению недопустимых внутренних напряжений и снижению долговечности покрытий.

Спекание является одним из наиболее сложных физико-химических процессов, характерных для порошковых тел. До настоящего времени не существует единой теории спекания, описывающей процессы, происходящие в многокомпонентных металлических или керамических системах. Известны более десяти теорий спекания, разработанных как отечественными, так и зарубежными авторами. Однако процессы спекания, происходящие в газотермических покрытиях, представляющих собой частично спеченные тела практически не исследованы.

По данным М. Koolloos [1], спекание оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, начинается при температурах 1273–1373К. При этом считается, что спекание оксида циркония является жидкофазным процессом, что способствует снижению температуры и времени его протекания из-за наличия вязкого течения жидкой фазы [2].

Анализируя микроструктуру газотермических покрытий, в частности плазменных ТЗП, можно удостовериться, что сформированное покрытие представляет собой слоистую совокупность двух перемежающихся фаз (вещества и газовых включений - пор), возникающей при ударном взаимодействии частиц с поверхностью основы, деформировании частиц материала покрытия, растекании и кристаллизации с высокой скоростью. Частицы наслаиваются друг на друга, взаимопроникают за счет шероховатости поверхности основы (детали) и закристаллизовавшейся поверхности предыдущих микрослоев. Пластическая деформация жидких частиц, напорное давление сжатия, а также наличие активных центров на поверхности обеспечивают химическое взаимодействие на границах микрослоев - про-

хождению топохимических реакций [3,4]. Все эти процессы, как установлено авторами работы [5] проходят в жидкой фазе, что позволяет в короткий срок сформироваться «шейкам» межчастичных контактов, обеспечивающим адгезионную и когезионную прочность (рис.1).

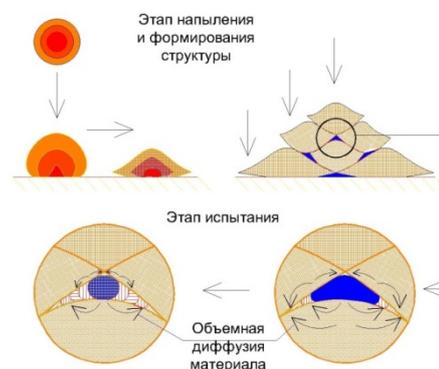


Рис. 1 - Модель сфероидизации поры в структуре ТЗП

При напылении формирование замкнутых пор еще не закончилось, но контакты между частицами уже исчезли, и границы между ними оказываются расположенными в перпендикулярном направлении относительно потока частиц. Это состояние порошкового тела можно идентифицировать как состояние, соответствующее окончанию второй стадии спекания, согласно известной классификации Я.Е.Гегузина [6], при которой происходит образование частично закрытой пористости. При дальнейшей изотермической выдержке, происходящей при эксплуатации, процессы спекания в ТЗП продолжают.

Пористость и наличие жидкой фазы в керамическом слое ТЗП обеспечивает движущие силы спекания, которые при воздействии циклического температурного поля достаточно высоки: массоперенос может осуществляться за счет сил поверхностной и объемной диффузии в зоны контакта частиц, имеющие малый радиус. Этот процесс заполнения веществом плоских пор способствует постепенному исчезновению поверхностей раздела между микрослоями, снижению объемной пористости и соответственно уплотнению, что повышает прочность, микротвердость, жесткость покрытия. Спекание керамического слоя ТЗП происходит при любом

режиме высокотемпературного воздействия независимо от наличия или отсутствия температурного градиента. Однако представляет практический интерес более строгое описание заключительных стадий спекания, сопровождающихся сфероидизацией пор.

Поэтому целью настоящей работы было разработка методики количественного анализа параметров микроструктуры ТЗП и исследование заключительных стадий спекания, происходящих в керамическом слое ТЗП при эксплуатации.

Методика проведения эксперимента

Анализу подвергали микроструктуры покрытий двух типов керамик -ЦИО-7-10-50 и Z7Y-10-90 после высокотемпературной выдержки, выполненной по двум режимам: 1)режиму «термоциклирование» (нагрев до 1373К, выдержка при этой температуре 1 час, охлаждение на воздухе) и 2) режиму «изотермическая выдержка» (нагрев до 1373К,выдержка при этой температуре 8 час, охлаждение на воздухе).

Количественный автоматизированный анализ формы пор керамического слоя ТЗП проводился по трем фотографиям микроструктуры, полученных на универсальном оптическом металлографическом микроскопе Axiovert MAT при увеличениях x200 и x1000. Исползованный программный продуктAxioVision4.7позволяет одновременно анализировать до 5000 пор.

Этап сфероидизации пор сопровождается уменьшением периметра овальных пор, которые стремятся приобрести форму сферы. Поэтому степень близости формы реальной поры к форме сферы можно охарактеризовать через геометрический параметр - фактор формы (ФФ), который можно подчитать как:

$$ФФ = \frac{S}{P} \quad (1)$$

где S- площадь поры, P-периметр поры.

Результаты эксперимента и их обсуждение

На рисунках 2 и 3 представлены графики зависимости параметра ФФ от размера пор для покрытий в исходном состоянии и имеющих различную высокотемпературную наработку при термоциклировании. Пунктирной линией показан ФФ круга, как случай идеальной сфероидизации.

Из графиков видно, что в исходном покрытии поры радиусом 0...2 мкм имеют значения ФФ, более близкие к ФФ круга. По сравнению с порами большего радиуса.

С увеличением наработки линия тренда постепенно меняет угол своего наклона по отношению к оси X, что свидетельствует об увеличении ФФ и приобретении порами формы, более близкой к сферической. Увеличение ФФ формы особенно сильно проявляется для пор размером 410 мкм.

Сравнение выборок производились по уравнениям, полученных аппроксимацией экспериментальных данных к прямой линии (см. таблицу). В

таблице приведена величина коэффициента R², характеризующего степень близости прямой линии к экспериментальным точкам (достоверность аппроксимации).

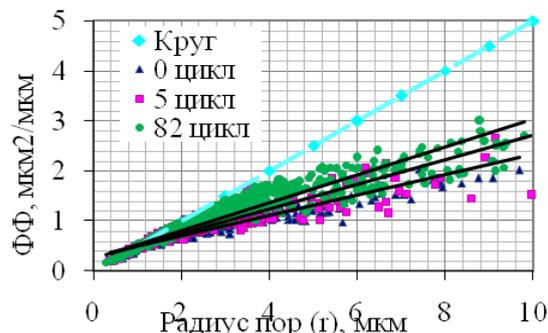


Рис. 2 – Зависимость фактора формы от радиуса пор. Покрытие ЦИО-7-10-50. Режим термоциклирование

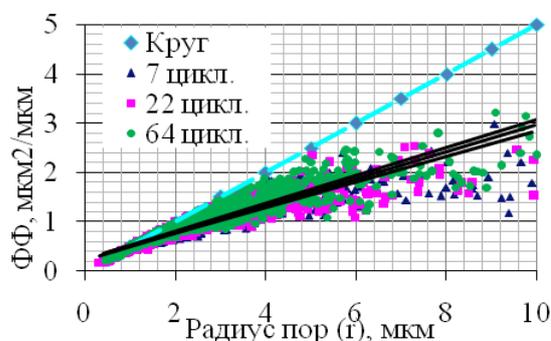


Рис. 3 - Зависимость фактора формы от радиуса пор. Покрытие Z7Y-10-90. Режим термоциклирование

Анализ уравнений, приведенных в таблице 1, показывает, что в исходном состоянии покрытие ЦИО-7-10-50 содержит в своем составе поры, имеющие форму, более близкую к сфере по сравнению с покрытием Z7Y-10-90. Очевидно, при формировании данного покрытия процессы спекания в нем проходят более полно по сравнению с покрытием Z7Y-10-90. Однако при дальнейшем высокотемпературном тепловом воздействии керамика Z7Y-10-90 становится более подверженной спеканию (так, тангенс угла наклона прямой, аппроксимирующей изменение ФФ при 67 циклах, составляет величину 0,33 по сравнению с керамикой ЦИО-7-10-50 (0,28).

Аналогичные результаты получены и для режима изотермической выдержки. При этом режиме сфероидизация пор в основном происходит равномерно в течение всей наработки, вплоть до 450 часов. Однако и в этом случае покрытие ЦИО-7-10-50 спекается медленнее по сравнению с Z7Y-10-90.

Таблица 1

Термоциклирование			
	0 циклов	8 циклов	67 циклов
Z7Y-10-90	$\Phi\Phi=0,2\tau+0,39$ ($R^2=0,89$)	$\Phi\Phi=0,28\tau+0,25$ ($R^2=0,92$)	$\Phi\Phi=0,32\tau+0,15$ ($R^2=0,98$)
ЦИО-7-10-50	$\Phi\Phi=0,23\tau+0,27$ ($R^2=0,80$)	$\Phi\Phi=0,25\tau+0,26$ ($R^2=0,86$)	$\Phi\Phi=0,28\tau+0,25$ ($R^2=0,90$)
Изотермическая выдержка			
	50 часов	150 часов	450 часов
Z7Y-10-90	$\Phi\Phi=0,27\tau+0,22$ ($R^2=0,91$)	$\Phi\Phi=0,32\tau+0,15$ ($R^2=0,98$)	$\Phi\Phi=0,34\tau+0,15$ ($R^2=0,97$)
ЦИО-7-10-50	$\Phi\Phi=0,26\tau+0,24$ ($R^2=0,85$)	$\Phi\Phi=0,28\tau+0,22$ ($R^2=0,88$)	$\Phi\Phi=0,30\tau+0,09$ ($R^2=0,96$)

Заключение

Таким образом, количественная оценка параметра структуры керамического слоя ТЗП – $\Phi\Phi$

пор в зависимости высокотемпературной наработки позволила оценить кинетические изменения, происходящие в покрытии. Метод позволяет обоснованно оценить поведение различных керамик при циклическом нагреве и обоснованно выбирать материал для создания ТЗП. По результатам исследования независимо от режима испытания покрытие ЦИО-7-10-50 подвержено спеканию в меньшей степени по сравнению с Z7Y-10-90. Причиной этому очевидно служит то, что спекание в этом покрытии более полно проходит уже при его формировании. В исходном состоянии покрытие поры, более близкие по форме к сфере по сравнению с Z7Y-10-90. Это и служит причиной тому, что движущие силы спекания в этом покрытии более слабые.

Литература

1. 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.
2. В.А. Барвинок, В.И. Богданович, Журнал технической физики, том 82. вып.2,105-112 (2012)
3. В.Б. Федосеев, Вестник Казанского технологического университета, 1, 62-67. (2010)
4. М.А. Беспятов, В.Н. Наумов, Вестник Казанского технологического университета, 1, 33-37. (2010)
5. J. Thornton Thermal Barrier Coatings, Australia Materials Forum, 22, p.159 – 181(1998).
6. Порошковая металлургия и напыленные покрытия/под ред. Б.С.Митина, Машиностроение, Москва, 1987, С.255-279.

© Т. А. Ильникова - д.т.н., доц. кафедры МСИБ, КНИТУ-КАИ, pochta20006@bk.ru; А. Т. Тагиров - ПИ "СОЮЗХИМПРОМПРОЕКТ", сотрудник КНИТУ, tagirv.albert@rambler.ru.