

УДК 621.793.71

О.Г. Девойно, д-р техн. наук, профессор, В.В. Оковитый, асп.
БНТУ, г. Минск, Беларусь

Тел./Факс: (017)293-92-23; E-mail: scvdmmed@bntu.by

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДЛИТЕЛЬНЫХ ТЕРМИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ОКСИДОМ ЦЕРИЯ

Работа посвящена определению влияния долгосрочной фазы тепловых испытаний состава покрытий на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом церия.

Ключевые слова: теплозащитное покрытие, диоксид циркония, оксид церия, химический состав, стойкость к термическому удару, дифракции рентгеновских лучей.

Введение. Рабочая температура деталей и узлов газотурбинных двигателей (ГТД) последнее десятилетие характеризуется тенденцией роста (более 1150 °С), что в свою очередь позволяет повысить мощность установок и коэффициент полезного действия. В качестве материалов для керамического слоя теплозащитных покрытий (ТЗП) наибольшее применение в настоящее время получили композиции на основе диоксида циркония частичного стабилизированного оксидами редкоземельных металлов (ЧСЦД) [1-3]. Это обусловлено рядом его свойств: низким коэффициентом теплопроводности λ (0,6 - 1,3 Втм⁻¹К⁻¹) и сравнительно высоким коэффициентом линейного термического расширения α (6 - 13·10⁻⁶ град⁻¹), соизмеримым с коэффициентами для жаропрочных сплавов на основе Ni и Co (15 - 17·10⁻⁶ град⁻¹), возможностью обеспечения высоких механических свойств упрочненной керамики. В ряду стабилизаторов CeO₂, HfO₂, Yb₂O₃, Y₂O₃ [4-6] наиболее стабильными и долговечными при термоциклировании в условиях нагрева выше 1150 °С является CeO₂. Максимальное сопротивление термоусталости достигается при 22 – 24 % CeO₂. В случае формирования таких материалов спеканием оптимальное содержание стабилизатора в исходных порошках превышает концентрацию, которая требуется для фиксирования равновесной тетрагональной фазы ZrO₂, которая играет наиболее важную роль при получении ТЗП с высоким сопротивлением термической усталости. Кроме того теплозащитные покрытия ZrO₂ - CeO₂ по сравнению с ТЗП на основе ZrO₂ - Yb₂O₃ и ZrO₂ - Y₂O₃ обладают повышенной температурной стабильностью, вязкостью разрушения и лучшей тепловой изоляцией [7,8].

Определение влияния длительных термических испытаний на фазовый состав теплозащитных покрытий на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом церия.

Выполнялись дифракционные рентгеновские исследования (XRD) покрытий. Для каждого образца сканирование проводили:

- (i) непрерывное сканирование в области $2\Theta = 10^\circ - 30^\circ$, при 0,1 градус в с⁻¹;
- (ii) медленное сканирование при 0,005 градус в с⁻¹ в области $2\Theta = 71^\circ - 76^\circ$, для исследования (400) тип отражения;
- (iii) медленное сканирование при 0,01 градусах с⁻¹ области $2\Theta = 27^\circ - 32^\circ$, чтобы исследовать (111) и (111?) моноклинную и (111) тетрагональную/кубические отражения.

Распознавание перекрывающихся пиков выполняли вручную с использованием итеративного (повторяющегося) метода. Фазовый состав напыленных покрытий приве-

ден в табл. 1, параметри решетки в табл. 2. Составы с содержанием от 15 до 20 весовых % оксида церия состояли из тетрагональной и моноклинной фаз. Объемной содержание тетрагональной фазы увеличивается, а моноклинная фазы системно уменьшается, с увеличением содержания оксида церия. Сплав с 25 весовых % оксида церия не содержал никакой моноклинной фазы и состоял полностью из тетрагональной и кубической фаз, что подтверждает фазовая диаграмма [10]. Результаты X-лучевой рентгеновской дифракции покрытий, полученные в области (400) / (004) приведены на рис. 1.

Таблица 1. Влияние химического состава частично стабилизированного диоксида циркония на фазовый состав покрытий, на стойкость к термоциклированию и на прочностные характеристики

Химический состав материала	Содержание фаз, %			Количество тероциклов	Прочность сцепления, МПа
	м*	т	к		
ZrO ₂ -12% мас.% Yb ₂ O ₃	-/4	98,9/78,9	1,1/17,1	620	22,6
ZrO ₂ -15 мас.% CeO ₂	10/27	90/62	-/11	520	18,1
ZrO ₂ -20 мас.% CeO ₂	8/11	92/85	-/4	860	26,1
ZrO ₂ -25 мас.% CeO ₂	-/10,1	94/89,9	6/-	936	28,3

м* - моноклинная; т - тетрагональная; к - кубическая

Фазовый состав плазменных покрытий до / после термоциклирования

Таблица 2. Параметры решетки диоксида циркония частично стабилизированного оксидом церия после плазменного напыления

Состав материала	Параметры решётки			I(004) _t /I(004) _m
	a _t (nm)	c _t (nm)	a _t c _t	
ZrO ₂ -15 мас.% CeO ₂	0,5110	0,520	1,0175	4,46
ZrO ₂ -20 мас.% CeO ₂	0,5124	0,520	1,0170	1,82
ZrO ₂ -25 мас.% CeO ₂	0,5137	0,5209	1,0155	1,45

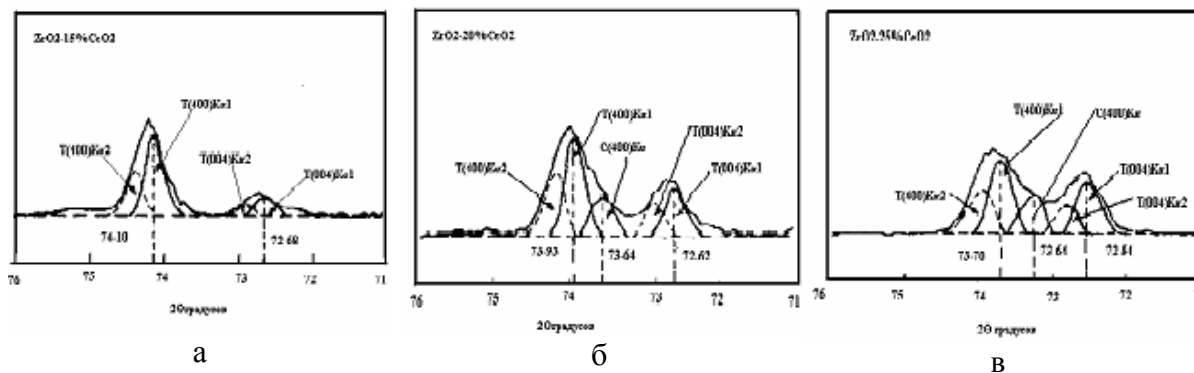


Рис. 1. Результаты рентгеновской дифракции покрытий, полученные в области (400) / (004): а - ZrO₂-15 мас.% CeO₂; б - ZrO₂-20 мас.% CeO₂; в - ZrO₂-25 мас.% CeO₂

На основании таблиц 1 и 2 и рис.1 можно сделать следующие выводы:

- параметры а и с решетки увеличиваются с увеличением содержания оксида церия. Воздействие плазменной дуги изменяет степень окисления иона церия с Ce^{4+} до Ce^{3+} и быстрое охлаждение не дает достаточно времени для восстановления стехиометрии. Происходит увеличение объема единичной ячейки с увеличением содержания оксида церия. Это объясняется тем, что, ион Ce^{3+} имеет ионный радиус 0,101 нанометра [10], а ион Ce^{4+} (0,80 нанометра);

-происходит уменьшение в относительной интенсивности пиков (004) и (400) с увеличением содержания оксида церия;

- с увеличением содержания оксида церия наблюдается расширение и нечеткость графиков пиков. Мы полагаем, что это является следствием изменение степени окислений церия с Ce^{4+} до Ce^{3+} в плазменной дуге. В связи с высокой скоростью охлаждения плазменного покрытия на подложке ион церия не успевает восстановить свою стехиометрию. Это приводит к изменению структуры, так как Ce^{3+} имеет атомный радиус на 10 %, чем радиус Ce^{4+} и подрешетки кислорода будут теперь содержать вакансии кислорода. Распределение этих вакансий нарушает порядок в решетке, и нехватка ионов кислорода в подрешетке может вносить изменения в конфигурацию тех пиков, фактор структуры которых в значительной степени зависит от содержания ионов кислорода.

Напыленные покрытия по цветовой гамме изменялись от оранжевого (15 весовых %) до темно-коричневого (25 весовых % оксида церия). Для того, чтобы проверить нестехиометрию, образец сплава с 25 весовых %оксида церия был отожжен при 700 °С в течение 5 минут на воздухе. Цвет покрытия изменился от темно-коричневого до бледно-желтого цвета. Фазовая структура отожженного покрытия приведена на рис. 2. (400) тип отражения этого покрытия стал намного более отличным от напыленного покрытия; отношение интенсивности увеличилось и кубическая фаза, которая предварительно фиксировалась исчезла. Удаление вакансий иона кислорода - самая вероятная причина для исчезновения кубической фазы. Аналогия может быть проведена с двуокисью циркония - оксидом иттрия и другими системами, где замена иона M^{4+} на ион M^{3+} приводит к формированию вакансии в подрешетке кислорода, и это в свою очередь вносит свой вклад в стабильность кубической фазы.

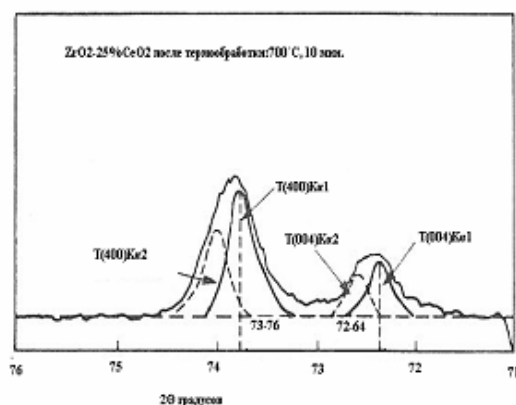


Рис. 2. Результаты рентгеновской дифракции покрытий ZrO_2 -25 мас.% CeO_2 , полученные в области (400) / (004) после термообработки 700 °С в течении 10 минут

Порошки двуокиси циркония, содержащей 15, 20 и 25 весовых % оксида церия были изготовлены по технологии, описанной в [9]. Образцы для исследования были

отожжены при температурах 1200, 1300, 1400, 1500 и 1600 °С в период времени до 100 часов. После каждой операции отжига термообработанные образцы удалялись из печи и охлаждались воздухом. Использовалась высокая скорость охлаждения ($> 50 \text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$), предполагалось, что фазовый состав, полученный в результате термообработки будет сохранен при охлаждении образца до комнатной температуры.

Фазовая структура отожженного покрытия $\text{ZrO}_2 - 25 \text{ мас.}\% \text{ CeO}_2$ приведена на рис.3. Полученные результаты указывают на то, что сплав, содержащий 15 весовых % CeO_2 проявляет незначительные колебания в стабильности после отжига. Следы тетрагональной фазы находились во всех отожженных покрытиях кроме долгосрочного отжига при 1600 °С. Исчезновение тетрагональной фазы при этой температуре, происходит через формирование промежуточной оторомбической (призматической) фазы. Влияние оксида церия на стабильность тетрагональной фазы очевидно в отожженных покрытиях с 20 весовых % оксида церия. Значительные количества тетрагональной фазы все еще присутствовали после отжига в течение 100 часов при 1200 и 1300 °С и после 1 часа при 1500 °С.

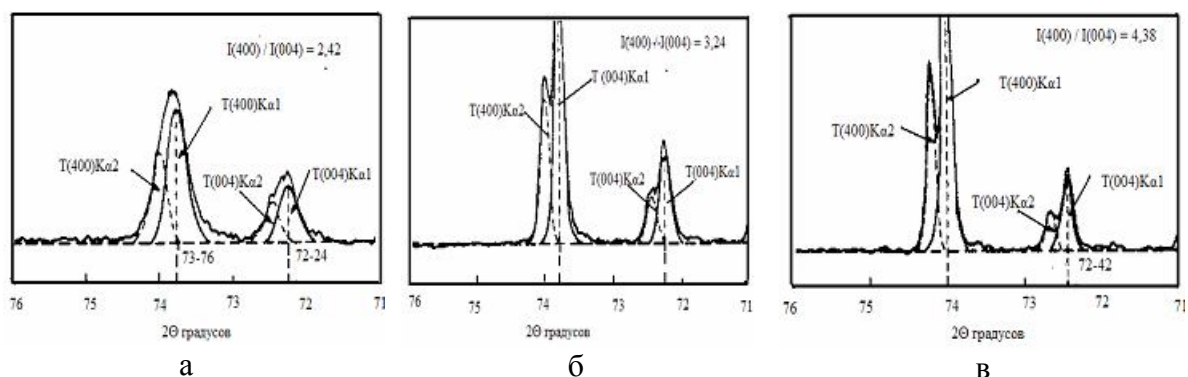


Рис. 3. Результаты рентгеновской дифракции покрытий $\text{ZrO}_2-25 \text{ мас.}\% \text{ CeO}_2$, полученные в области (400) / (004) после термообработки : а -1200 °С в течении 100 часов; б – 1400 °С в течении 100 часов; в – 1600 °С в течении 100 часов

Покрытия, содержащие 25 весовых % оксида церия значительно отличались от других покрытий (рис.3). С единственным исключением для покрытия, отожженного в течение 100 часов при 1600 °С, каждое из отожженных покрытий состояло только из тетрагональной фазы после охлаждения до комнатной температуры. Никаких следов равновесной кубической фазы, составляющей 6 % в напыленном, нетермообработанном покрытии, не было обнаружено ни в одном из отожженных покрытий. Отношение с/а было примерно постоянно в пределах 1.0181 - 1.0187, по сравнению с значением для напыленного покрытия - 1.014. Это происходило прежде всего из-за увеличения с параметра решетки, хотя наблюдалось небольшое уменьшение а параметра решетки. Было также особенно отмечено увеличение отношения интенсивности (400) и (004) пиков (рис. 3). Это было особенно заметно в покрытии, отожженном при 1600°С, где отношение увеличивалось от 2.58 до 4.38 с увеличением времени отжига. Напротив, отношение интенсивности для (200) пика было относительно неизменно в 1.83 - 1.91. Вычисления, выполненные, используя факторы строения атома и факторы поляризации ясно показывают, что такие изменения в отношениях интенсивности не могут быть произведены исключительно (только) перемещением ионов кислорода из идеальных флюоритовых положений, как это в источнике [11,12]. Поэтому вероятно, действует другой механизм, и возможно, что в отожженной структуре происходит упорядочивание метал-

лических ионов. Возможно самый существенный фактор - присутствие 13 % моноклинной фазы в образце, отожженном при 1600 °С в течении 100 часов.

Заключение. В напыленных теплозащитных покрытиях на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом церия нет равновесной кубической фазы, за исключением незначительного количества - 6 % в покрытии, содержащем 25 весовых % CeO_2 . Цветовое изменение, исчезновение кубической фазы, и изменения в относительной интенсивности пиков (004) и (400) после отжига покрытия с 25 весовых % CeO_2 при 700 °С определенно указывают, что фазовая структура находится под влиянием стехиометрии. Воздействие плазменной дуги изменяет степень окисления иона церия с Ce^{4+} до Ce^{3+} и быстрое охлаждение не дает достаточно времени для восстановления стехиометрии. Параллель может быть проведена с системой двуокись циркония - оксид иттрия, где полагается, что вакансии вызванные заменой иона M^{3+} в решетке на ион M^{4+} вызывают вакансии иона кислорода и вносят свой вклад в стабильность кубической фазы. Низкотемпературный отжиг возвращает ионы церия к состоянию Ce^{4+} и удаляет вакансии иона кислорода. При таких обстоятельствах кубическая фаза трансформируется в тетрагональную. В напыленных покрытиях найдены только моноклинная и тетрагональная фаза. Однако, возвращение к стехиометрии в процессе нагревания - фактор, который вносит свой вклад в изменения фазовой структуры в процессе высокотемпературного отжига. Отожженные покрытия с 15 весовых % CeO_2 были фактически полностью моноклинными. Особенно интересно - обнаружение орторомбической (призматической) фазы в покрытиях, отожженных при 1600 °С. Причины для формирования этой фазы неясны. Одно возможное объяснение состоит в том, что отжиг при 1600 °С будет повышать плотность покрытия до такой степени, что $t \rightarrow m$ трансформация, происходящая в процессе охлаждения вызовет высокие внутренние напряжения. Они могут предотвратить полное преобразование тетрагональной фазы в моноклинную. В процессе увеличения температуры при цикле нагрева моноклинная фаза трансформируется в тетрагональную и в результате изменения объема возникающее напряжение компенсируется процессами зарождения трещин. В течение цикла охлаждения обратная трансформация тетрагональной фазы в моноклинную приводит к возникновению больших внутренних напряжений, которые генерируют разрушительное микро-растрескивание. Экспертизой образца после испытания обнаружено наличие трещин. Разрушительная природа этого преобразования вызывает серьезные сомнения относительно использования сплавов двуокись циркония - оксида церия, содержащих 20 весовых % CeO_2 или меньше для теплозащитных покрытий. В сплаве, содержащем 25 весовых % CeO_2 температура $\text{M}_s(t \rightarrow m)$ трансформации близка к комнатной температуре. Все отожженные покрытия были совершенно тетрагональными, за исключением образца, отожженного в течение 100 часов при 1600 °С, который содержал 13 % моноклинной фазы. Возможное объяснение этого состоит в том, что отжига в течении 100 часов при 1600 °С достаточно продолжителен, для того привести покрытие в равновесное состояние в области тетрагональной и кубических фаз. При этом уменьшается содержание CeO_2 в тетрагональной фазе, что позволяет ей трансформироваться в моноклинную при охлаждении, кубическая фаза при охлаждении трансформируется в тетрагональную.

Список литературы:

1. Стернс К.А. Теплозащитные покрытия // Аэрокосмическая техника.- 1997.- №10.- С. 144-164.

2. Ильющенко А.Ф. Плазменные покрытия на основе керамических материалов / А.Ф. Ильющенко, В.А. Оковитый, А.И. Шевцов. - Минск: Беспринт, 2006.- 316 с.
3. Claussen N. Stress-Induced Transformation of Tetragonal ZrO₂ Particles in ceramic Matrices // Journal of the American ceramic Society.- 1990.- Vol. 61, №1. P. 85-86.
4. Оковитый В.А. Влияние технологических параметров керамического слоя теплозащитного покрытия на стойкость к термоциклированию / В.А. Оковитый // Порошковая металлургия. - Гомель: ИММС НАНБ, 1998.- Вып.21.- С. 101-105.
5. Способ получения керамических порошков: а.с.1736119 СССР, МКИ⁴ С04 В35/48/ С.Б. Соболевский, А.А. Верстак, В.А. Оковитый; Ин-т порошковой металлургии-№ 4818348; заявл 23.04.1990; Опубл. 7.02.1991.
6. Пат. № 13690 РБ МПК С04В 35/10. Способ получения копозиционного керамического материала / Оковитый В.А., Пантелеенко Ф.И., Девойно О.Г., Пантелеенко А.Ф., Оковитый В.В. Заявитель и патентообладатель БНТУ-№ заявки а 20090464 ; заявл. 30.03.2009;Бюл.№ 5,2010.
7. Авторское свидетельство СССР №1316413,С04В41/50,1987
8. Оковитый В.А. Влияние технологических параметров керамического слоя теплозащитного покрытия на стойкость к термоциклированию / В.А.Оковитый, // Порошковая металлургия.-Гомель: ИММС НАНБ, 1998.- Вып.21.- С. 101-105.
9. Способ получения керамического порошка: пат. 13736 Респ. Беларусь, МПК С04В 35/48 / Оковитый В.А., Соболевский С.Б., Пантелеенко Ф.И., ШевцовА.И., Оковитый В.В.; заявитель - ГНУ "Институт порошковой металлургии -№ заявки а 20090431; заявл. 24.03.2009; опубл. 30.10.10 // Афіцыйны бюл. Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2010. - № 4
10. Tanl M. Yoshimura and S. Somiya, J. Am. Ceram. Soc., 66 (2003) 606-610.
11. Greenwood N. N. Ionic Crystals. Lattice Defects and ffon-stoichiometry, Butterworths, London, 1998.
12. Tonya M. Am. Ceram. Soc., 67 (2004) c183-c184.

Надійшла до редакції 02.06.2014

O.Devoino, V.Okovitiy

DETERMINATION OF THE EFFECT OF LONG THERMAL TESTS ON THE PHASE COMPOSITION COATINGS BASED ON ZIRCONIUM DIOXIDE STABILIZED CERIUM OXIDE

Abstract: Work is devoted to determining the effect of long-term thermal testing phase composition of coatings based on zirconium dioxide stabilized with cerium oxide.

Key words: Thermal barrier coating, zirconia, ceria, chemical composition, thermal shock resistance, X-ray diffraction.

О.Г. Девойно, В.В. Оковитий

ВИЗНАЧЕННЯ ВПЛИВУ ТРИВАЛИХ ТЕРМІЧНИХ ВИПРОБУВАНЬ НА ФАЗОВИЙ СКЛАД ТЕПЛОЗАХИСНОГО ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ ДІОКСИДУ ЦИРКОНІЮ, СТАБІЛІЗОВАНОГО ОКСИДОМ ЦЕРІЮ

Робота присвячена визначенню впливу довгострокової фази теплових випробувань складу покриттів на основі діоксиду цирконію, стабілізованого оксидом церію.

Ключові слова: теплозахистне покриття, діоксид цирконію, оксид церію, хімічний склад, стійкість до термічного удару, дифракції рентгенівських променів.