

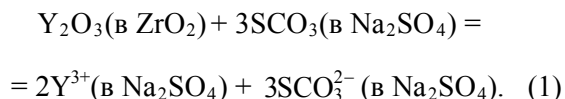
СОЗДАНИЕ ГРАДИЕНТНЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ДИОКСИДОМ ИТТЕРБИЯ

*Канд. техн. наук ОКОВИТЫЙ В. А.,
член-кор. НАН Беларуси, докт. техн. наук, проф. ПАНТЕЛЕЕНКО Ф. И.,
докт. техн. наук, проф. ДЕВОЙНО О. Г., студ. ОКОВИТЫЙ В. В.,
кандидаты техн. наук СОБОЛЕВСКИЙ С. Б., ШЕВЦОВ А. И.*

*Белорусский национальный технический университет,
РУП БелНИИТ «Транстехника»,
ГНУ «Институт порошковой металлургии» НАН Беларуси*

Покрытия на основе оксида циркония, содержащего от 6 до 8 весовых процентов оксида иттрия, в последние годы были наиболее применимы в качестве теплозащитных покрытий (ТЗП) для защиты деталей газотурбинных двигателей при высоких температурах. Улучшение данного класса теплозащитных покрытий осуществлялось как за счет оптимизации режимов плазменного нанесения покрытия, так и посредством изменения структуры подслоя и основного керамического слоя теплозащитного покрытия, в том числе и создания градиентных слоев [1–3]. Идея создания градиентных слоев в ТЗП впервые была выдвинута с целью получения материалов, выдерживающих тяжелые термомеханические нагрузки, возникающие при эксплуатации деталей авиационной техники и дизельных двигателей. Разрабатываемые материалы должны были совмещать термостойкость керамики с пластичностью металлов. Постепенное изменение микроструктуры без резких границ раздела, плавное изменение микротвердости и сближение модулей упругости керамического и металлического слоев должны были привести к увеличению прочности ТЗП и его долговечности. ZrO_2 – Y_2O_3 -покрытие показало превосходные теплозащитные свойства при температурах до 1000 °С [4–6]. К тому же покрытие не обладает хорошим сопротивлением в условиях горячей коррозии или в присут-

ствии солей ванадия. Дестабилизация покрытия возникает в связи с образованием соединения оксид ванадия – оксид иттрия и кислотного растворения Y_2O_3 в матрице ZrO_2 , происходящего по реакции:



Поэтому необходимо исследовать другие оксиды редкоземельных элементов, отличных от оксида иттрия, для получения ТЗП, работающих при температурах более 1000 °С в условиях горячей коррозии или в присутствии солей ванадия. Иттербий был выбран для напыления ТЗП в связи с тем, что его тривалентный ионный радиус (0,858 Å) значительно меньше, чем тривалентный ионный радиус иттрия (0,893 Å), и более приближен к тривалентному ионному радиусу циркония. Известно, что большие катионы вносят большие искажения в решетку ZrO_2 и требуют большего количества вакансий и более высокой температуры для образования тетраганальной фазы ZrO_2 , которая оказывает основное влияние на теплозащитные свойства. Следовательно, в системе ZrO_2 – Yb_2O_3 должен быть меньший уровень внутренних напряжений, чем в любых других системах

$ZrO_2-R_2O_3$ (где R – редкоземельный элемент). Вследствие изложенного выше было сделано предположение, что использование Yb_2O_3 в ZrO_2 позволит получать ТЗП с ресурсом, превышающим ресурс $ZrO_2-Y_2O_3$ -покрытия. Влияние реактивных элементов (иттрия, иттербия, гафния, церия) на жаростойкость подслоев ТЗП обусловлено их модифицирующим воздействием на защитную оксидную пленку, а также изменением диффузионной подвижности атомов в сплаве. Для реализации защитных свойств оксидная пленка должна иметь: 1) низкую проницаемость для компонентов среды и сплава, что обеспечивает медленный рост ее толщины; 2) высокие физико-механические свойства, согласованные со свойствами металла-подложки, что необходимо для сохранения адгезии пленки в условиях частых теплосмен. Увеличение жаростойкости сплавов при введении в порошок подслоя иттербия по сравнению с иттрием связывают, в первую очередь, с резким ростом адгезионной прочности оксидной пленки при термоциклировании. Опираясь на сказанное выше, авторы попытались решить проблему создания градиентного ТЗП с плавным изменением их физико-механических свойств, используя при этом технологии плазменного напыления на воздухе (APS) и в вакууме (VPS). В качестве керамического порошка для напыления был выбран ZrO_2 с концентрацией Yb_2O_3 12–15 %, поскольку именно в этих пределах после напыления в покрытии сохраняется максимальное количество тетрагональной фазы ZrO_2 (до 97 %), которая оказывает основное влияние на теплозащитные свойства [7].

Методика эксперимента. Фазовый состав покрытий определяли методом рентгеноструктурного анализа на рентгенографическом дифрактометре ДРОН-3, количественное содержание фаз – на сканирующем электронном микроскопе Nanolab-7. Прочность сцепления устанавливали на отрывной машине Instron. Количественные оценки параметров определяли как усредненные по пяти измерениям. Покрытия подвергались циклическому тестированию в печи при температуре 1120 °С. Температуру в печи замеряли платиновой термопарой и поддерживали в пределах (1120 ± 8) °С. Цикл состоял из нагрева в течение 10 мин, выдержки при 1120 °С в течение 60 мин и 60-минутном охлаждении при 300 °С. Каждые 10 циклов об-

разцы извлекали из печи для проверки, когда температура опускалась до 300 °С. Испытания продолжались до разрушения керамического покрытия, за которое принимали формирование трещины, видимой невооруженным взглядом. Для сравнительного анализа напыляли два вида покрытий:

а) пятислойное покрытие – по технологии, описанной в [6] (рис. 1а), верхний слой $ZrO_2 - 7\% Y_2O_3 - 200-250$ мкм, 80 % $ZrO_2 - 7\% Y_2O_3 - 20\% NiCrAlY - 100$ мкм; 50 % $ZrO_2 - 7\% Y_2O_3 - 50\% NiCrAlY - 100$ мкм; 20 % $ZrO_2 - 7\% Y_2O_3 - 80\% NiCrAlY - 100$ мкм и, наконец, $NiCrAlY - 100-150$ мкм, подслои и первый слой напыляли на воздухе, остальные слои – при постепенном повышении давления до 300 мбар, а градиентное соотношение керамики и сплава на основе никеля в промежуточных слоях создавали одновременной подачей на срез плазматрона из одного дозатора сплава на основе никеля, из другого дозатора порошка керамики на основе оксида циркония и регулировкой режимов подачи порошков: расхода транспортирующего газа, скорости вращения тарелки, скорости вращения ворошителя;

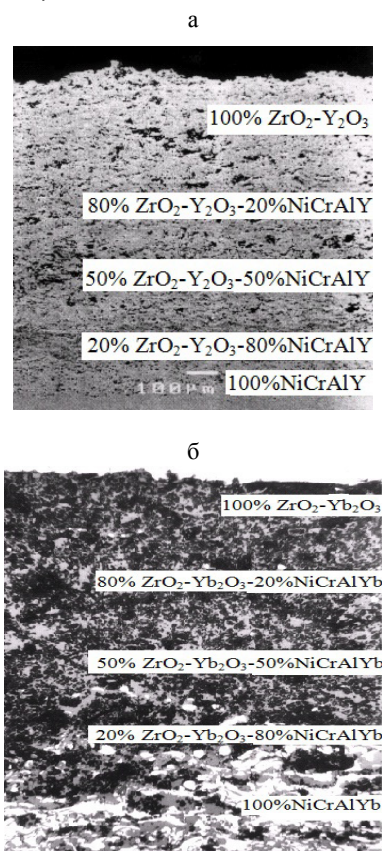


Рис. 1. Пятислойное ТЗП: а – напыленное по технологии, описанной в [6] ($\times 400$); б – то же, предлагаемой авторами ($\times 400$)

б) пятислойное покрытие – по технологии, разработанной авторами [7] (рис. 1б), верхний слой $ZrO_2 - 12-15\% Yb_2O_3 - 100$ мкм; $80\% ZrO_2 - 12-15\% Yb_2O_3 - 20\% NiCrAlYb - 100$ мкм; $50\% ZrO_2 - 12-15\% Yb_2O_3 - 50\% NiCrAlYb - 100$ мкм; $20\% ZrO_2 - 12-15\% Yb_2O_3 - 80\% NiCrAlYb - 100$ мкм и, наконец, подслой $NiCrAlYb - 100$ мкм.

Подслой $NiCrAlYb$ и первые два промежуточных слоя ($20\% ZrO_2 - 12-15\% Yb_2O_3 - 80\% NiCrAlYb$; $50\% ZrO_2 - 12-15\% Yb_2O_3 - 50\% NiCrAlYb$) наносили в вакууме при пониженном давлении, с постепенным его повышением при увеличении количества керамики в механической смеси, два верхних слоя ($80\% ZrO_2 - 12-15\% Yb_2O_3 - 20\% NiCrAlYb$; $ZrO_2 - 12-15\% Yb_2O_3$) напыляли на воздухе с интенсивным охлаждением. Градиентное соотношение керамики и сплава на основе никеля в

промежуточных слоях создавали по схеме, описанной в [6]. Режимы напыления обоих слоев приведены в табл. 1.

Обсуждение результатов. На рис. 2а представлены результаты по прочности сцепления напыленных ТЗП. Как видно из рис. 2а, градиентные покрытия, напыленные по технологии, разработанной авторами, показали прочность сцепления в 1,2–1,3 раза выше, чем при напылении по методу, описанному в [6]. При этом покрытия, напыленные на подслое из $NiCrAlYb$, в среднем имеют прочность сцепления при равных условиях напыления в 1,2 раза выше по сравнению с подслоем $NiCrAlY$. Одними из наиболее важных факторов, влияющих на прочность сцепления плазменных покрытий после напыления, являются остаточные напряжения. Остаточные напряжения значительно снижены при применении градиентных слоев из-за более плавного изменения всех характеристик покрытия, их вызывающих.

Таблица 1

Режимы напыления многослойных теплозащитных покрытий

Наименование операции	Вид оборудования	Давление в камере, Мбар	Фракция порошка, мкм	Параметры напыления						
				Ток, А	Напряжение, В	Расход аргона, л/мин	Расход водорода, л/мин	Толщина покрытия, мкм	Дистанция напыления, мкм	Расход порошка, кг/ч
Способ по технологии [6]. Напыление подслоя $NiCrAlY$	APS	60	≤ 63	700	60	50	8	100–150	270	3,0
Напыление $20\% ZrO_2 - 7\% Y_2O_3 - 80\% NiCrAlY$	APS	60	≤ 63	700	60	50	8	100	250	2,0/3,5
Напыление $50\% ZrO_2 - 7\% Y_2O_3 - 50\% NiCrAlY$	WPS	300	≤ 63	700	70	50	9	100	220	3,5/3,0
Напыление $80\% ZrO_2 - 7\% Y_2O_3 - 20\% NiCrAlY$	WPS	300	≤ 63	650	58	40	8	100	100	3,5/1,5
Напыление $ZrO_2 - 7\% Y_2O_3$	WPS	300	≤ 50	600	54	30	8	200–250	110	2,0
Технология авторов. Напыление подслоя $NiCrAlYb$	VPS	80	≤ 63	500	60	40	7	100	250	3,0
Напыление $20\% ZrO_2 - 12-15\% Yb_2O_3 - 80\% NiCrAlYb$	VPS	150	≤ 63	550	60	40	7	100	200	2,0/3,5
Напыление $50\% ZrO_2 - 12-15\% Yb_2O_3 - 50\% NiCrAlYb$	VPS	300	≤ 63	600	60	40	8	100	150	3,5/3,0
Напыление $80\% ZrO_2 - 12-15\% Yb_2O_3 - 20\% NiCrAlYb$	APS	–	≤ 63	650	60	40	9	100	120	3,5/1,5
Напыление $ZrO_2 -$	APS	–	≤ 50	700	60	40	9	100	110	2,0

12–15 % Yb ₂ O ₃										
--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Примечание. 3,5/1,5 – расход порошка керамики/расход порошка никелевого сплава.

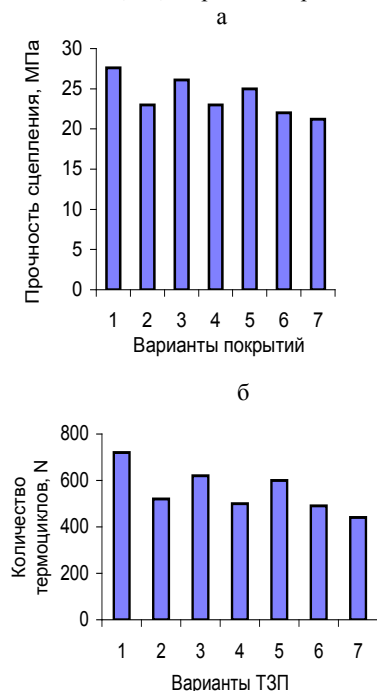


Рис. 2. Служебные характеристики для различных ТЗП: а – прочность сцепления с основой; б – термостойкость; 1 – ZrO₂ – 12,5 % Yb₂O₃ – NiCrAlYb; 2 – ZrO₂ – 12,5 % Yb₂O₃ – NiCrAlY; 3 – ZrO₂ – 14 % Yb₂O₃ – NiCrAlYb; 4 – ZrO₂ – 14 % Yb₂O₃ – NiCrAlY; 5 – ZrO₂ – 15 % Yb₂O₃ – NiCrAlYb; 6 – ZrO₂ – 15 % Yb₂O₃ – NiCrAlY; 7 – ZrO₂ – 7 % Y₂O₃ – NiCrAlY

Однако в случае напыления градиентных ТЗП на воздухе происходит окисление металлической составляющей, приводящее к возрастанию остаточных напряжений и уменьшению прочности сцепления по сравнению с градиентными ТЗП, напыленными по технологии, разработанной авторами. На рис. 2б приведены результаты термоциклирования ТЗП. Как видно из рис. 2б, градиентные покрытия, напыленные по технологии, разработанной авторами, показали термостойкость в 1,4–1,6 раза выше, чем при напылении по методу, описанному в [6]. Причем покрытия, напыленные на подслое из NiCrAlYb, в среднем имеют термостойкость при равных условиях напыления в 1,2–1,4 раза выше по сравнению с подслоем NiCrAlY. Уве-

личение термостойкости покрытия значительнее, чем прочности сцепления, что связано в первую очередь со значительным окислением металлической составляющей NiCrAlY в градиентном покрытии и подслое при напылении на воздухе (по сравнению с напылением в вакууме (заявляемое изобретение)).

ВЫВОД

Применение градиентных ТЗП с использованием диоксида циркония, стабилизированного диоксидом иттербия вместо диоксида циркония, стабилизированного диоксидом иттрия и изменением технологии напыления, приводит к увеличению прочности сцепления в 1,2–1,3 раза и термостойкости в 1,4–1,6 раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Теплозащитные** покрытия на основе ZrO₂ / А. Ф. Ильюшенко [и др.]. – Минск: Ремика, 1998. – 128 с.
2. **Формирование** газотермических покрытий: теория и практика / А. Ф. Ильюшенко [и др.]. – Минск: Беспринт, 2002. – 480 с.
3. **Ильюшенко, А. Ф.** Плазменные покрытия на основе керамических материалов / А. Ф. Ильюшенко, В. А. Оковитый, А. И. Шевцов. – Минск: Беспринт, 2006. – 316 с.
4. **Оковитый, В. А.** Разработка теплозащитных плазменных покрытий / В. А. Оковитый // Сварка и родственные технологии. – Минск: Тонпик, 2005. – Вып. 7. – С. 80–82.
5. **Оковитый, В. А.** Оптимизация процесса нанесения ZrO₂–Y₂O₃ / В. А. Оковитый // Порошковая металлургия. – 2007. – Вып. 30. – С. 245–249.
6. **Способ** нанесения пятислойного теплозащитного покрытия: пат. 11379 Респ. Беларусь, C23C 4/04 / В. А. Оковитый, А. Ф. Ильюшенко, С. Б. Соболевский, А. П. Подвойский. – № а 20060405; заявл. 28.04.06; опубл. 05.09.2008.
7. **Способ** нанесения газотермического покрытия: пат. № 13516 Респ. Беларусь, МПК C23C 4/04 / В. А. Оковитый, С. Б. Соболевский, Ф. И. Пантелеенко, А. И. Шевцов, В. В. Оковитый; заявитель и патентообладатель – ГНУ «Институт порошковой металлургии». – № а 20090432; заявл. 24.03.2009 // Афіцыйны бюл. – 2010. – № 4.

Поступила 16.02.2011