

УДК 621.793.71

ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

О. Г. ДЕВОЙНО¹, доктор техн. наук, профессор,
В. В. ОКОВИТЫЙ¹, аспирант
(¹БНТУ, г. Минск, Беларусь)

Девойно О.Г. - 220013, г. Минск, пр-т Независимости, 65,
Белорусский национальный технический университет
e-mail: scvdmed@bntu.by

Аннотация: В работе исследованы процессы лазерной обработки плазменных покрытий на основе диоксида циркония. Высокая термостойкость теплозащитных покрытий (ТЗП) зависит от процессов, протекающих на границе между металлическим и керамическим слоями покрытия. Лазерное воздействие на образцы с ТЗП приводит к изменению структуры оксидного слоя $ZrO_2\text{-}Y_2O_3$. При этом его исходная поверхность, характеризующаяся развитым рельефом в результате обработки существенно выравнивается, оно растрескивается, разделяясь на фрагменты. Условия лазерной обработки представляют собой высокоскоростной тепловой удар с последующим быстрым охлаждением поверхности, в результате создаются значительные термические напряжения, которые, очевидно, и являются причиной фрагментации поверхности. В покрытии до обработки лазером образуется 6,6% моноклинной модификации, остальное практически тетрагональный диоксид. После обработки импульсным лазером в покрытии образуется сильно измельченная структура, исчезает моноклинная модификация ZrO_2 фактически получается 100% тетрагональная модификация.

Ключевые слова: плазменные покрытия, термостойкость теплозащитных покрытий, лазерное воздействие, граница металл-керамика, модификации диоксида циркония.

Введение. Стойкость плазменных покрытий типа Me-Cr-Al-Y/ $ZrO_2\text{-}Y_2O_3$, применяемых в качестве ТЗП для защиты лопаток газотурбинных двигателей в условиях частых теплосмен, ограничивается скалыванием внешнего керамического слоя. Структурные и микрорентгеноспектральные исследования показали, что в результате термоциклирования внешняя атмосфера, благодаря пористой структуре керамического слоя покрытия, проникает к поверхности нижнего металлического покрытия, вызывая его окисление [1-3]. В результате на границе металл-керамика формируется слой Al_2O_3 , изменяющий напряженное состояние покрытия, что приводит к снижению защитных свойств. Таким образом, высокая термостойкость теплозащитных покрытий зависит от процессов, протекающих на границе между металлическим и керамическим слоями покрытия. Лазерное воздействие на образцы с ТЗП приводит к изменению структуры оксидного слоя $ZrO_2\text{-}Y_2O_3$. При этом его исходная поверхность, характеризующаяся развитым рельефом в результате обработки существенно выравнивается, оно растрескивается, разделяясь на фрагменты. Так как оксидное покрытие обладает низкой теплопроводностью, а время воздействия лазера порядка 10^{-3} сек, тепловой поток не успевает распространиться на большую глубину [4-6]. В результате с поверхности

покрытие приобретает вид застывшего расплава.

Теория. Условия лазерной обработки представляют собой высокоскоростной тепловой удар с последующим быстрым охлаждением поверхности, в результате создаются значительные термические напряжения, которые, очевидно, и являются причиной фрагментации поверхности. Как показали исследования, ширина возникающих при обработке импульсным CO_2 лазером с длиной волны 9,25 мкм и плотностью энергии импульса от 800 до 2000 кДж/м² трещин не превышает 0,5...1 мкм, а глубина - 8...10 мкм. Возникающая на поверхности покрытия трещина при распространении в глубь теряет энергию, разделяется на несколько каналов, на расстоянии 8-10 мкм от поверхности прекращает свой рост. В большинстве случаев глубина трещины меньше трансформируемого слоя и поэтому обработанное покрытие становится как бы загерметизированным (рис.1). Однако наличие отдельных сквозных трещин на всю глубину трансформированного слоя несколько снижает этот эффект (рис.2). При увеличении плотности энергии более 200 Дж/см² в покрытии образуются крупные сферические поры и полости (рис.3). Они концентрируются в основном вблизи кратера, образующегося под воздействием одиночного импульса [7-9].

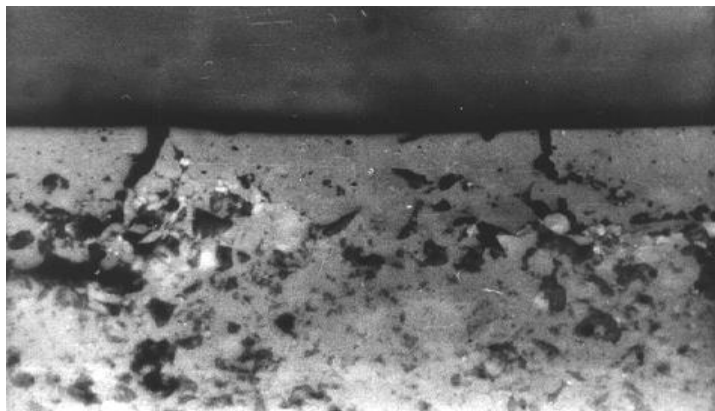


Рисунок 1 – Структура ТЗП после обработки импульсным CO_2 лазером с длиной волны $\lambda=9,25$ мкм и с плотностью энергии импульса 1000 кДж/м^2 ($\times 500$)

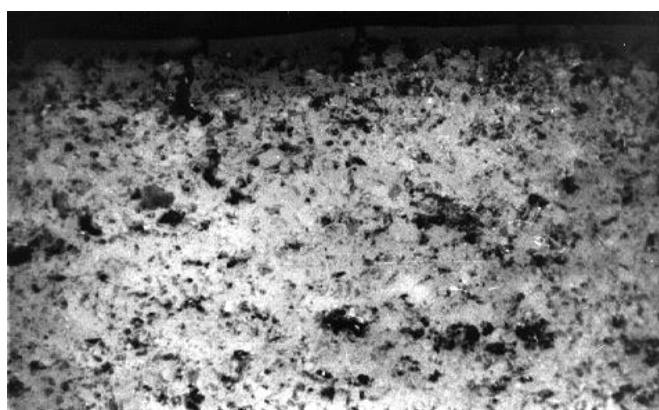


Рисунок 2 – Структура ТЗП после обработки импульсным CO_2 лазером $\lambda=9,25$ мкм и с плотностью энергии импульса 1500 кДж/м^2 ($\times 500$)

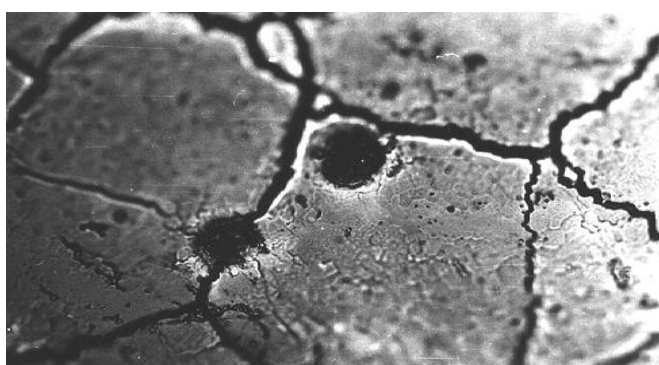


Рисунок 3 – Структура ТЗП после обработки импульсным CO_2 лазером $\lambda=9,25$ мкм и с плотностью энергии импульса 2000 кДж/м^2 ($\times 500$)

В покрытии до обработки лазером образуется 6,6% моноклинной модификации, остальное практически тетрагональный диоксид, в котором при тонких исследованиях структуры можно обнаружить включения сложного оксида с формулой $\text{Zr}_3\text{Y}_4\text{O}_{12}$. Линии кубической модификации ZrO_2 на дифрактометре отсутствуют, а линии тетрагональной модификации заметно смещены в сторону увеличения пара-

метров решетки. После обработки импульсным лазером с $\lambda=9,25$ мкм и с плотностью энергии импульса 1000 кДж/м^2 в покрытии образуется сильно измельченная структура, исчезает моноклинная модификация ZrO_2 фактически получается 100% тетрагональная модификация, причем линии тетрагонального ZrO_2 смещаются в сторону уменьшения параметров решетки. При этом происходит выравнивание концен-

трации оксида иттрия в объеме покрытия (в структуре отсутствуют обогащенные оксидом иттрия темные области). Вероятно, быстрое охлаждение покрытий после лазерной обработки подавляет диффузионные процессы, приводящие к перераспределению оксида иттрия. Идентифицируется также сложный оксид, но уже с другой формулой $Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,93}$. Наличие и количественное содержание кубической модификации ZrO_2 обычно изучают в интервале $2\theta=72-76^\circ$ (линия (400) с учетом анализа профиля линий (004) и (400) тетрагональной фазы). Результаты исследований, выполненных с помощью программы разделения наложенных линий «SPLLEET.LINE», позволяют идентифицировать только линии тетрагональной модификации. Анализ профиля линий с учетом дуп-

летности также подтверждает отсутствие кубической фазы в обработанных покрытиях. При плазменном напылении с охлаждением при расходе сжатого воздуха $1\text{ м}^3/\text{мин}$, давлении $p=4$ атм и значении тока 400 А в ТЗП формируется максимальное количество тетрагональной фазы - 98% (рис.4), что соответствует максимальной термостойкости (рис. 6). При отсутствии охлаждения в покрытии появляется и кубическая фаза (рис. 5), ухудшающая термостойкость. Влияние размера частиц на фазовый состав показано на рис.7 При увеличении размера фракции с <50 мкм до 100-160 мкм в покрытии уменьшится количество тетрагональной фазы, приводящее к ухудшению термостойкости.

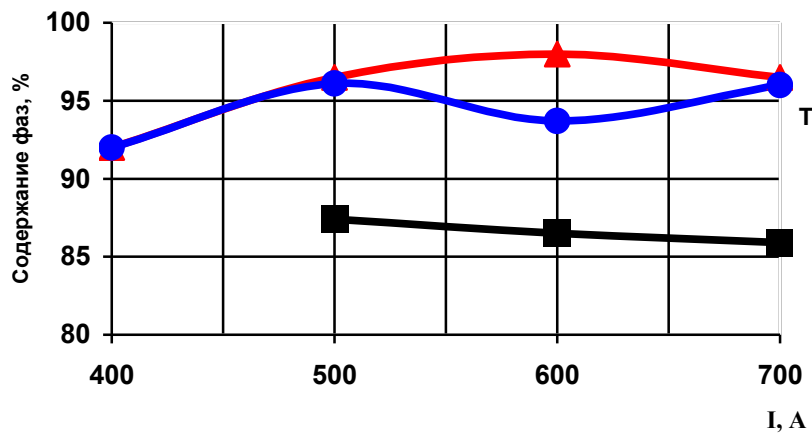


Рисунок 4 – Влияние величины тока дуги плазмотрона и степени охлаждения на фазовый состав $ZrO_2-7\%Y_2O_3$ покрытия (Т – тетрагональная) при $L=110$ мм, $Rn_2=8$ л/мин: ● – расход сжатого воздуха $1,5\text{ м}^3/\text{мин}$ $p=6$ атм; ▲ – расход сжатого воздуха $1\text{ м}^3/\text{мин}$, давление сжатого воздуха $p=4$ атм; ■ – без охлаждения (размер частиц менее 50 мкм)

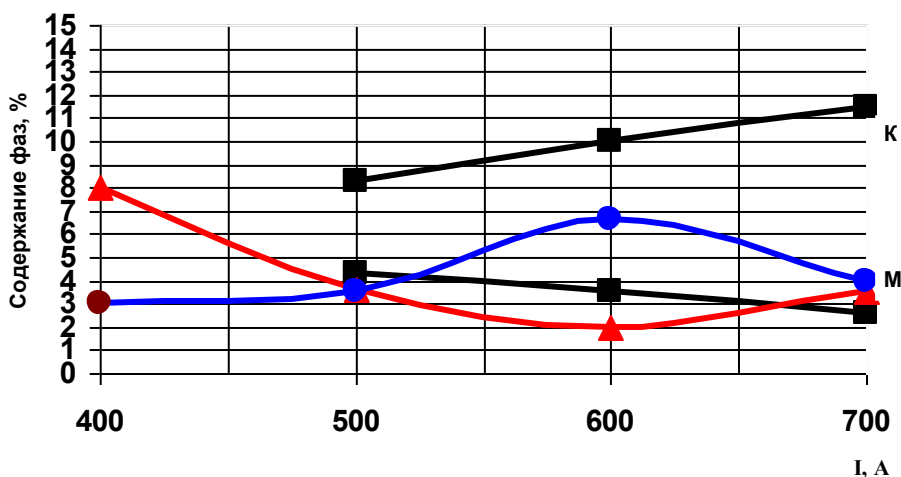


Рисунок 5 – Влияние величины тока дуги плазмотрона и степени охлаждения на фазовый состав $ZrO_2-7\%Y_2O_3$ покрытия (М – моноклинная, К – кубическая) параметры напыления те же, что и на рис. 6

N (количество термоциклов)

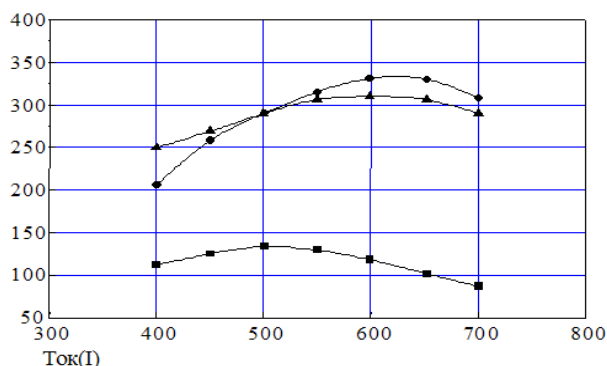


Рисунок 6 – Влияние тока на величину КИМ (а) и стойкость к термоциклированию (б) при напылении ТЗП на основе ZrO_2 при $L=110$ мм, $R_{H_2}=8$ л/мин: ● – расход сжатого воздуха $1,5$ м³/мин $p=6$ атм; ▲ – расход сжатого воздуха 1 м³/мин $p=4$ атм; ■ – без охлаждения (размер порошка менее 50 мкм)

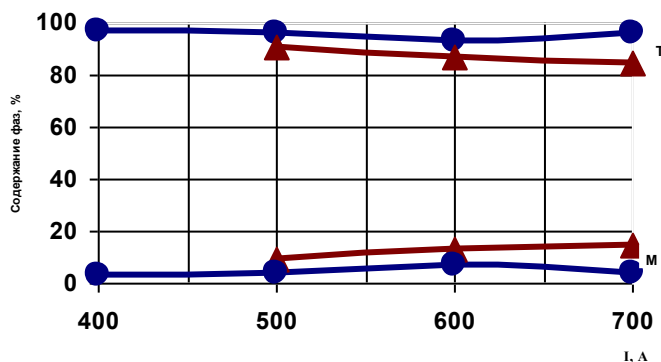


Рисунок 7 – Влияние тока и размеров частиц порошка на фазовый состав при напылении ТЗП на основе ZrO_2 ($R_{H_2}=8$ л/мин, $R_{Ar}=30$ л/мин, $L=110$ мм, $R_{пор}=2$ кг/ч): ● – < 50 мкм; ▲ – $50-63$ мкм; ■ – $63-100$ мкм; ▼ – $100-160$ мкм

После нанесения покрытия подвергались циклическому тестированию в печи при температуре $1100^\circ C$. Температура в печи замерялась платиновой термопарой и поддерживалась в пределах $1100^\circ C \pm 8^\circ C$. Стойкость покрытий к термоциклированию определяли по количеству термоциклов, которые выдерживали образцы до разрушения слоя керамического покрытия. Цикл состоял из нагрева в течение 10 минут, выдержке при $1100^\circ C$ в течение 60 мин и 60-ти минутном

охлаждении при $300^\circ C$. В течение каждых 10 циклов образцы извлекались из печи для проверки, когда температура опускалась до $300^\circ C$. Испытания продолжались до разрушения керамического покрытия, за которое принимали формирование трещины, видимой невооруженным взглядом. Сравнительные данные испытаний покрытий, полученных по источнику [8] разработанному авторами способу приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Влияние способа получения теплозащитного покрытия из частично стабилизированного диоксида циркония на фазовый состав покрытий и стойкость к термоциклированию

Химический состав материала	Метод получения покрытия	Содержание фаз, %			Количество термоциклов
		моноклинная	тетрагональная	кубическая	
ZrO_2 -7% мас.% Y_2O_3	прототип	2/4	96,9/78,9	1,1/17,1	520
ZrO_2 -7% мас.% Y_2O_3	предлагаемый	-/6,1	98,9/93,9	1,1/-	760

*- Фазовый состав плазменных покрытий до / после термоциклирования

Выводы. В плазменном покрытии на основе диоксида циркония до обработки лазером образуется 6,6% моноклинной модификации, остальное практически тетрагональный диоксид, в котором при тонких исследованиях структуры можно обнаружить включения сложного оксида с формулой $Zr_3Y_4O_{12}$. Линии кубической модификации ZrO_2 на дифрактометре отсутствуют, а линии тетрагональной модификации заметно смещены в сторону увеличения параметров решетки. После обработки импульсным лазером в покрытии образуется сильно измельченная структура, исчезает моноклинная модификация ZrO_2 фактически получается 100% тетрагональная модификация,

причем линии тетрагонального ZrO_2 смещаются в сторону уменьшения параметров решетки. При этом происходит выравнивание концентрации оксида иттрия в объеме покрытия. Покрытие, полученное из порошка ZrO_2 - 7% мас.% Y_2O_3 , по разработанному авторами способу, выдерживают в 1,46 раза больше циклов нагрев-охлаждение, чем подобное покрытие, изготовленное ранее. Таким образом предложенный способ позволяет повысить стойкости покрытия к термоциклированию при температурах 1100 °С, что приводит к более длительной защите подложки от воздействий высоких температур.

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. Phane L. Plasma-sprayed ceramic thermal barrier coatings for Turbine vane platforms // Thin Solid Films.1990. P. 455-461.
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. 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.
6. 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.
7. 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.
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 теплозащитного покрытия: пат.2979 Респ. Беларусь, МКИ4 С 23 С 4/12, 4/10. / Оковитый В.А., Ильющенко А.Ф., Соболевский С.Б, Ивашко В. С.; заявитель НИИ порошковой металлургии с ОП -№ 970629; заявл 18.11.1997; опубл. 20.11.1999// Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 1999. – № 4.

HIGH ENERGY PLASMA TREATMENT COATINGS BASED ON ZIRCONIUM DIOXIDE

Devoino O. G.¹, D.Sc. (Engineering), Professor, e-mail: scvmed@bntu.by
Okovity V. V.¹, e-mail: vasil_ok@inbox.ru

¹Belarussian National Technical University, 65, avenue Nezavisimosty, Minsk, 220013, Belarus

Abstract. In the paper processes of laser processing plasma coating based on zirconium dioxide. High temperature resistant thermal barrier coatings (TBC) depends on the processes occurring at the interface between the metal and the ceramic coating layers. The laser effect on samples with HRC leads to changes in the structure of the oxide layer of ZrO_2 - Y_2O_3 . While its initial surface characterized by the development relief treating substantially aligned, it cracked, broken into fragments. Conditions of laser treatment are high thermal shock followed by rapid cooling of the surface, as a result creates a significant thermal stress, which, obviously, are the cause of the fragmentation surface. The coating is formed by laser processing to 6.6% of the monoclinic modification, the rest almost tetragonal dioxide. After treatment, a pulsed laser is formed in the coating strongly crushed structure disappears monoclinic ZrO_2 actually get 100% tetragonal modification.

Keywords: Plasma coatings, heat thermal barrier coatings, laser treatment, the metal-ceramic, zirconia modification.