

(Посвящается 90-летию со дня рождения Биргера И.А.)

Ю.А.Тамарин, Качанов Е.Б.
(Сертификационный Центр «Материал»)

Свойства теплозащитных покрытий наносимых электроннолучевой технологией

Основными свойствами теплозащитных покрытий (ТЗП) определяющими эффективность их применения на лопатках турбин являются теплопроводность, влияющая на эффект тепловой защиты, и долговечность керамического слоя определяющая время в течение которого покрытие будет выполнять свои теплозащитные функции.

Теплофизические характеристики слоя конденсированной керамики

Для измерения температуропроводности керамических слоев ТЗП используется импульсный метод, который описан в работах [1, 2]. Основой метода является облучение поверхности плоского образца импульсом энергии и регистрация подъема температуры на его обратной стороне (Рис.1). Температуропроводность и теплоемкость определяются при использовании импульсного метода экспериментально. Затем по этим характеристикам рассчитывается теплопроводность:

$$\lambda = a \cdot \rho \cdot C_p, \text{ (Вт/м}\cdot\text{К)},$$

где: a - температуропроводность ($\text{см}^2/\text{с}$); ρ - плотность (г/см^3); C_p - теплоемкость ($\text{Дж/г}\cdot\text{К}$).

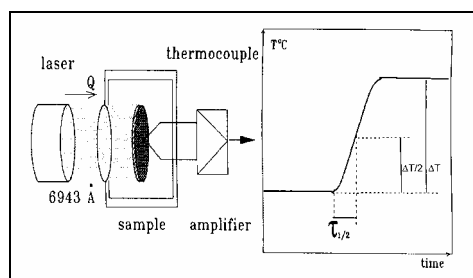


Рис.1. Схема установки ТС-3000Н для измерения теплофизических свойств ТЗП.

Измерение каждой из теплофизических характеристик представляет самостоятельную задачу. Наиболее изучена методика измерения температуропроводности. Это связано с тем, что основная формула для расчета температуропроводности содержит только одну экспериментально определяемую величину - время достижения половины максимального значения температуры.

$$a = 0.1388 \delta / \tau_{1/2}, \text{ см}^2/\text{с}$$

где: δ - толщина образца, $\tau_{1/2}$ - время достижения на обратной стороне образца температуры, равной половине максимального значения. Коэффициент 0.1388 соответствует идеальному случаю, когда выполняются следующие условия: мгновенность воздействия теплового импульса; однородность теплового импульса; поглощение импульса в тонком поверхностном слое; отсутствие тепловых потерь. Для экспериментального определения температуропроводности не надо знать ни абсолютных значений температур, ни величины теплового потока воспринимаемого образцом. Измерение методом вспышки теплоемкости, особенно в случае образцов с покрытиями, представляет собой значительно более сложную задачу. Исследования температуропроводности и теплопроводности керамических покрытий рассмотрены в работах [3, 4, 5, 6].

Для теплофизических исследований использовалась установка ТС-3000Н фирмы SINKU-RICO. Источником импульса энергии в этой установке является рубиновый лазер с длиной волны 6.943 мкм. В качестве датчика температуры на обратной стороне образца используется

термопара (Pt-PtRo) или инфракрасный детектор [7]. Исследуемый образец представляет собой плоский диск диаметром 10 мм и толщиной 0,8 - 2 мм, измерения проводятся в вакууме.

При проведении исследований температуропроводности на этой установке существуют два типа ошибок. Ошибки первого типа обусловлены некоторой неопределённостью знания величин, входящих в расчётные формулы. Они связаны с точностью определения толщины образца, времени - $\tau_{1/2}$, точностью определения положения максимума подъёма температуры и момента начала облучения образца. Эти ошибки подробно рассмотрены в работах [8, 9]. На основании приведенных данных можно сделать вывод о том, что при использовании современных систем сбора данных вклад данного рода ошибок не превышает 0.5%.

Второй тип ошибок связан с отличием условий проведения эксперимента и допущений, принятых в математической модели, используемой для расчёта температуропроводности и теплоёмкости. Эти ошибки связаны: с конечной длительностью воздействия и пространственной неоднородностью импульса; с тепловыми потерями (главным образом за счёт излучения); с невыполнением условия поглощения импульса в тонком поверхностном слое. Эти ошибки устраняются введением соответствующих поправок. Для установки ТС-3000Н погрешности длительности воздействия и пространственной неоднородности импульса, определённые по рекомендациям фирмы SINKU-RICO незначительны (менее 1%).

Тепловые потери при проведении эксперимента приводят к быстрому достижению максимума температуры, а затем к резко выраженному гладкому спаду температуры. Основную роль в появлении погрешностей измерения играет радиационный теплообмен, вклад которого растёт с ростом температуры. Погрешности от радиационных потерь могут достигать 30%. Для соблюдения условия поглощения импульса в тонком поверхностном слое на керамические образцы, обладающие частичной прозрачностью, наносили тонкий слой (10-20 мкм) интерметаллида NiAl (20%Al).

Для того чтобы избежать ошибок в измерении теплоемкости, которые возможны при использовании импульсного метода, теплоемкость керамических порошков и конденсатов в интервале температур от 20 до 800 °С определялась на калориметре НТ-1000 фирмы SETARAM. Перед измерениями порошки отжигались при 1350 °С в течении 10 часов.

Максимальные относительные погрешности экспериментальных измерений теплофизических величин составляют: для теплоёмкости 7%, для температуропроводности 4%.

Для исследований теплофизических свойств конденсатов выбраны три системы: $ZrO_2-8\%Y_2O_3$, $ZrO_2-8\%Y_2O_3-5\%NiO$ и $ZrO_2-20\%CeO_2$ [6]. Добавка NiO делает керамический слой оптически не прозрачным. Керамика содержащая CeO_2 может быть перспективной для работы в средах содержащих соединения серы. Исходные порошки $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ получены гидроксидным способом. Состав $ZrO_2-20\%CeO_2$ получался механическим смешением порошков с последующим отжигом при 1350 °С - 10 часов. Для испарения электронным лучом были использованы брикеты керамики в виде цилиндров диаметром 70 мм и высотой 50 мм.

Таблица 1. Материалы для исследований.

| Образец | Толщина, мкм | Метод нанесения | Плотность, г/см ³ | Цвет |
|------------------------|--------------|-----------------|------------------------------|-------------|
| $ZrO_2-8Y_2O_3$ | 1000 | ЭЛТ | 5.58 | Белый |
| $ZrO_2-8Y_2O_3-5\%NiO$ | 815 | ЭЛТ | 5.42 | Светлосерый |
| $ZrO_2-20\%CeO_2$ | 900 | ЭЛТ | 5.66 | Розовый |
| $ZrO_2-8Y_2O_3$ | 1100 | Плазма | 5.00 | Белый |

Конденсаты керамики получались на установке ES 1/3/60 (Leibold) на подложках из жаропрочного сплава ЖС6У. Измеренная температура подложек составляла 800-900°С; скорость конденсации 8-10 мкм в минуту; подложки в паровом потоке не вращались. После нанесения ке-

рамические слои отделялись от подложек и отжигались на воздухе при 700° С в течение 2 часов. Характеристики полученных конденсатов приведены в таблице 1.

Все экспериментальные измерения теплоёмкости проведены в интервале температур от 20 до 800 °С. Для получения значений теплоёмкости при температурах выше 800 С проведена экстраполяция экспериментальных результатов. При этом исходили из известных справочных данных о незначительном монотонном повышении теплоёмкости диоксида циркония при увеличении температуры [10]. Общей тенденцией для всех составов является монотонное увеличение теплоёмкости с ростом температуры. При 800 °С значения теплоёмкости составляют ~0.6 Дж/г·К. Закономерности изменения теплоёмкости на конденсатах, такие же как на исходных порошках.

Результаты расчётов теплопроводности керамических конденсатов приведены в таблице 2, в которой так же указаны экспериментальные значения теплоёмкости и температуропроводности. При расчётах использовались результаты измерений теплоёмкости полученные на порошках, т.к. в этом случае исключаются ошибки связанные с определением характеристик образцов.

Расчёт тепловых потерь связанных с радиационными явлениями при импульсном методе определения температуропроводности был проведен по методике описанной в работе [11]. Значения поправочного коэффициента уменьшается по мере повышения температуры. Величина поправки не превышает 13%. Полученные значения теплопроводности конденсированной керамики $ZrO_2-8\%Y_2O_3$, полученной ЭЛТ, близки к значениям теплопроводности монокристалла $ZrO_2-10\%Y_2O_3$ при комнатной температуре – 3,0 Вт/м·К [12].

Таблица 2. Теплофизические свойства керамических образцов.

| Образец | Свойство | Температура, °С | | | | | |
|--------------------------------------|-------------------------------------|-----------------|------|------|------|------|------|
| | | 200 | 400 | 600 | 800 | 1000 | 1200 |
| $ZrO_2-8\%Y_2O_3$, ЭЛТ | Ср, Дж/г·К | 0,40 | 0,54 | 0,55 | 0,60 | 0,62 | 0,70 |
| | $a \cdot 10^2$, см ² /с | 1,18 | 1,07 | 1,05 | 1,04 | 1,03 | 1,04 |
| | λ , Вт/м·К | 2,63 | 3,22 | 3,22 | 3,48 | 3,56 | 4,06 |
| $ZrO_2-8\%Y_2O_3-$ $5\%NiO$, ЭЛТ | Ср, Дж/г·К | 0,56 | 0,52 | 0,56 | 0,61 | 0,66 | 0,67 |
| | $a \cdot 10^2$, см ² /с | 0,70 | 0,61 | 0,60 | 0,65 | 0,63 | 0,62 |
| | λ , Вт/м·К | 2,12 | 1,72 | 1,82 | 2,15 | 2,25 | 2,25 |
| $ZrO_2-20\%CeO_2$, ЭЛТ | Ср, Дж/г·К | 0,52 | 0,58 | 0,58 | 0,58 | 0,60 | 0,60 |
| | $a \cdot 10^2$, см ² /с | 1,05 | 1,05 | 0,95 | 0,95 | 0,88 | 0,90 |
| | λ , Вт/м·К | 3,09 | 3,45 | 3,12 | 3,12 | 2,99 | 3,06 |
| $ZrO_2-8\%Y_2O_3$, Плазма | Ср, Дж/г·К | 0,40 | 0,54 | 0,55 | 0,60 | 0,62 | 0,70 |
| | $a \cdot 10^2$, см ² /с | 0,42 | 0,40 | 0,39 | 0,40 | 0,41 | 0,44 |
| | λ , Вт/м·К | 0,84 | 1,08 | 1,07 | 1,20 | 1,27 | 1,54 |

Высокие значения теплопроводности керамических слоёв конденсированных из пара объясняются их специфической структурой. Кристаллиты керамического слоя ориентированы перпендикулярно поверхности конденсации, в этом же направлении ориентирована и незначительная пористость (10-15%) получаемая в случае вращения подложек в паровом потоке. Эта пористость не может оказывать теплового сопротивления, подобного тому, которое отмечается на керамических слоях сформированных плазмой. Кроме того увеличение направленной пористости оказывает отрицательное влияние на долговечность керамического слоя из-за увеличения проникновения кислорода через слой керамики к поверхности подслоя.

Работы выполненные в области теплопроводности твердых тел показывают, что теплопроводность плотных неметаллических материалов зависит от наличия в их кристаллической решетке точечных дефектов и от структурных характеристик [13]. Как было отмечено выше, структурные характеристики конденсированных керамических слоев зависят от многих технологических факторов их формирования. Эти структурные различия между керамическими слоями полученных по различным технологиям влияют на их температуропроводность значи-

тельно больше, чем ошибки связанные с методическими особенностями измерений. Возможно, этим объясняются и расхождения в приводимых различными авторами значениях измеренной теплопроводности.

Структурные различия между исследованными конденсатами $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ и $ZrO_2-8\%Y_2O_3-5\%NiO$ состояли в отсутствии текстуры в направлении [001] в конденсате с NiO и преобладанием в его фазовом составе тетрагональной фазы. В кристаллитах керамики $ZrO_2-8\%Y_2O_3-5\%NiO$ было отмечено появление выделений, возможно, оксида NiO. Кроме того введение NiO оказывает влияние на структуру керамического слоя уменьшая размер кристаллитов в 2-3 раза. Очевидно эффект влияния NiO на теплопроводность связан, как с появлением дополнительных вакансий в кристаллической решетке ZrO_2 , так и структурными особенностями керамического слоя $ZrO_2-8\%Y_2O_3-5\%NiO$, возникающими при использованной технологии его формирования.

Теплофизические свойства ТЗП с керамическими слоями составов идентичных рассмотренным выше исследовались в нескольких независимых лабораториях. По их данным в интервале температур от комнатной до 1200 °С теплопроводность керамических слоев $ZrO_2-8\%Y_2O_3-5\%NiO$ толщиной от 80 до 200 мкм составляет 0,8-1,0 Вт/м·К (таблица 3).

Таблица 3. Теплопроводность керамических слоев ТЗП.

| Керамический слой | Теплопроводность, Вт/м·К при температуре, °С | | | | | |
|--------------------------|--|-----|-----|-----|-----|------|
| | 20 | 200 | 400 | 600 | 800 | 1000 |
| $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ | 1,6 | 1,5 | 1,5 | 1,4 | 1,5 | 1,5 |
| $ZrO_2-8\%Y_2O_3-5\%NiO$ | 1,1 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 |

Для понижения теплопроводности керамических слоев полученных электроннолучевой технологией можно использовать точечные дефекты в кристаллической решётке, к которым относятся чужеродные атомы, находящиеся в узле решетки вместо собственного атома, вакансии, атомы внедрения или комбинация этих дефектов. Рассеяние фононов на границах также является эффективным средством понижения теплопроводности. Например, при переходе от монокристалла размером 1 мм к поликристаллу с размером зерен 1 мкм его теплопроводность при низких температурах может составлять 1/1000 от теплопроводности монокристалла [13]. Таким образом, технология формирования керамического слоя может активно влиять на его теплопроводность.

В работе [14] приведены результаты исследований теплопроводности различных керамических покрытий полученных методом ЭЛТ. Исходя из результатов исследований, авторы предлагают двухзонную модель теплопроводности керамического слоя. Теплопроводность плотной внутренней керамической зоны образующейся в начальный момент конденсации значительно меньше теплопроводности внешней зоны (рис.2). Этот эффект авторы связывают с наличием в плотной внутренней зоне многочисленных границ. Для понижения теплопроводности керамических слоев авторы предлагают создавать в кристаллитах тонкие слои толщиной 0.2-2.0 мкм, границы которых эффективно рассеивают фононы. Эффективность снижения теплопроводности введением слоистости по оценке авторов может достигать 37-45% (рис.3).

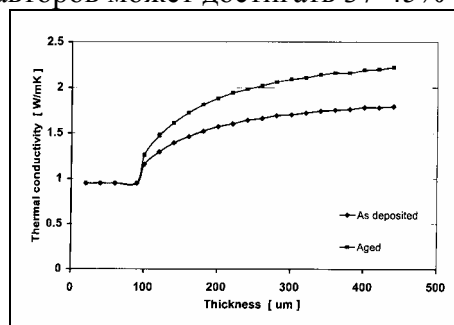


Рис.2. Зависимость теплопроводности керамического слоя ТЗП от его толщины [14].

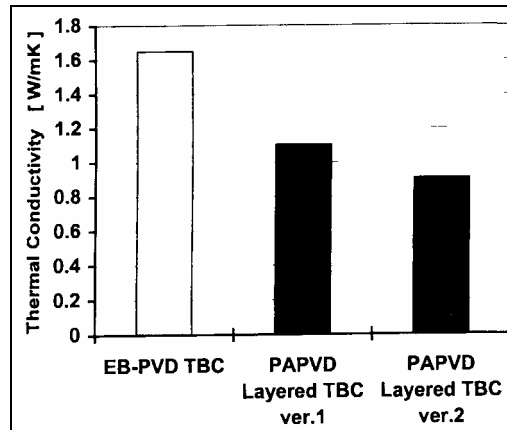


Рис.3. Теплопроводность керамических слоев ТЗП полученных по традиционной технологии (EB-PVD) и при создании различных вариантов слоистой структуры (PAPVD) [14].

В этой же работе рассмотрено влияние введения добавок оксидов эрбия, неодима, гадолиния и иттербия в $ZrO_2-8\%Y_2O_3$, приводящих к уменьшению прозрачности керамического слоя и появлению точечных дефектов в кристаллической решетке ZrO_2 (рис.4).

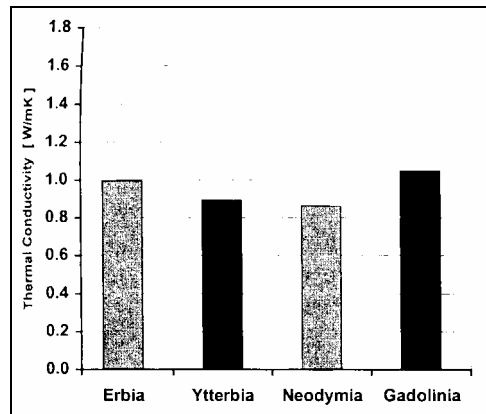


Рис.4. Теплопроводность $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ с 4% различных оксидов [14].

Эффективность понижения теплопроводности за счет этих добавок может достигать до 52%. Теплопроводность керамических слоев толщиной 250 мкм с 4% (молярными) добавок оксидов неодима и иттербия составляет соответственно при комнатной температуре 0.86 и 0.89 Вт/м·К.

Долговечность керамического слоя ТЗП

Разрушением ТЗП может считаться момент скалывания керамического слоя с поверхности охлаждаемой лопатки, после чего прекращается выполнение его основной функции - защиты стенки лопатки от воздействия высоких температур. Трещины в керамическом слое ТЗП, образование в нем фрагментов различного размера является реакцией на напряжения и деформации поверхности лопаток. Их появление не свидетельствует о потере ТЗП своих защитных функций.

Причины разрушения керамического слоя ТЗП при его нанесении по хорошо разработанной и стабильной технологии могут быть различными.

- Окисление границы между керамическим слоем и металлическим подслоем, образование и рост на этой границе оксидного слоя, который уменьшает адгезию между керамическим слоем и подслоем.
- Изменение фазового состава керамического слоя, рекристаллизация и спекание керамики.
- Горячая коррозия керамического слоя в средах содержащих соединения серы и другие агрессивные продукты сгорания топлива.

- Эрозия керамического слоя.
- Деформации подслоя и лопатки под действием термических напряжений и центробежных сил.

Каждый из перечисленных процессов может протекать самостоятельно и совместно с другими.

Согласно многочисленным исследованиям, слабым звеном ТЗП является граница между керамическим слоем и жаростойким подслоем [15]. В процессе высокотемпературных испытаний или эксплуатации лопаток кислород из окислительной среды (воздух, продукты сгорания топлива) проникает к границе "керамика - металл". Его проникновение к поверхности подслоя происходит двумя путями - путем газового переноса через открытую пористость керамического слоя и путем диффузионного перемещения кислородных ионов по анионным вакансиям в решетке диоксида циркония. В зависимости температуры и состояния керамического слоя вклад обоих механизмов может быть различным. Необходимо отметить, что в решетке диоксида циркония кислород имеет очень высокую диффузионную подвижность (на несколько порядков выше чем в оксиде алюминия).

Проникновение кислорода через керамический слой приводит к окислению подслоя. На его поверхности образуются оксиды состав и структура которых зависит от количества поступающего к поверхности кислорода и состава подслоя. Образование и рост оксидов на поверхности подслоя происходит независимо от того какая технология подготовки поверхности была использована - была она предварительно окислена или конденсация керамики происходила на свободную от оксидов поверхность. Образование и рост оксидов на границе "керамика - подслоя" создает дополнительные напряжения, уменьшает адгезию керамического слоя и в конечном итоге приводит к его скалыванию. После определенного времени испытаний при высокой температуре скалывание керамического слоя происходит даже при полном отсутствии напряжений от внешних сил в испытываемом образце.

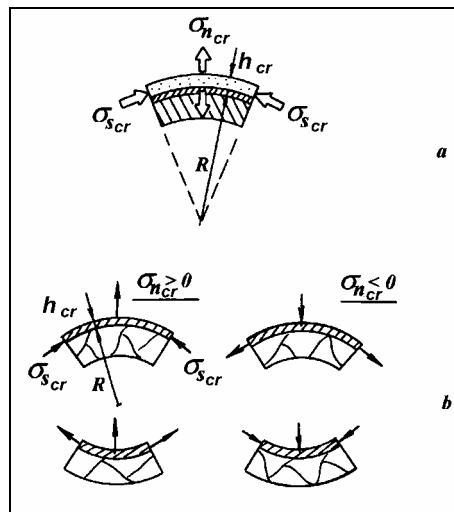


Рис.5. Отрывающие напряжения $\sigma_{n_{cr}}$ (а) и правило знаков для этих напряжений (б).

Скалывание керамического слоя вызывают напряжения отрыва возникающие в нем на выпуклых поверхностях образцов и лопаток (рис.5). Эти напряжения появляются из-за напряжений сжатия, которые образуются в керамическом слое при охлаждении образцов с температуры равной или ниже температуры его конденсации. Их появление связано с тем, что коэффициент термического расширения керамики значительно меньше коэффициента термического расширения жаропрочного сплава. Максимальных значений напряжения отрыва керамического слоя достигают при охлаждении до комнатной температуры. Описанные явления являются основной причиной разрушения ТЗП при лабораторных испытаниях и при эксплуатации лопаток. Чем выше температура тем быстрее развивается процесс окисления и тем раньше происходит скол керамики.

ческого слоя.

Для оценок долговечности ТЗП можно использовать: критерий толщины оксидного слоя при котором происходит скол керамического слоя [16] и критерий адгезионной прочности границы между керамическим слоем и подслоем [17]. Согласно последнему критерию, в течение заданного времени эксплуатации лопаток адгезионная прочность границы "керамика - подслоя" должна быть выше напряжения отрыва керамического слоя от поверхности лопатки.

На долговечность керамического слоя могут влиять: нестабильность фазового состава керамики, процессы рекристаллизации керамических кристаллитов, и их спекания при температурах выше 1000 °С. При испарении и конденсации керамики $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ в керамическом слое фиксируется высокотемпературное метастабильное состояние. В интервале температур от 500 до 1200°С в определенных условиях в керамическом слое проходят процессы распада кубической и тетрагональной фаз и может появляться моноклинная фаза. Фазовый переход (К)Т↔М проходит по мартенситному типу с увеличением объема на 3-12%. Это приводит к увеличению напряжений сжатия в керамическом слое и соответственно напряжений вызывающих его отрыв от подслоя.

Сопротивление эрозии керамических слоев $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ нанесенных электроннолучевой технологией в ~7 раз выше чем у керамических слоев нанесенных APS [18]. Этот вид повреждения ТЗП встречается главным образом на лопатках турбин стационарных установок. Керамика $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ может повреждаться горячей когрозией от продуктов сгорания топлива содержащего соединения серы и другие агрессивные соединения. Механизмы этих процессов рассмотрены в работе [19].

Основной объем публикаций по исследованию долговечности ТЗП относится к различным высокотемпературным испытаниям образцов и лопаток в условиях подобных испытаниям изотермической и циклической жаростойкости. Отличие испытаний ТЗП заключается в том, что определяется не изменение массы образцов, а момент скалывания керамического слоя с их поверхности. Испытания цилиндрических образцов различного диаметра являются наиболее рациональным способом исследования долговечности ТЗП, оптимизации их составов, конструкций и технологий нанесения. Это связано с тем, что, как отмечено выше, при охлаждении образцов возникают напряжения сжатия в керамическом слое и соответственно напряжения его отрыва от цилиндрических поверхностей с радиусом - R. Величина напряжений отрыва керамического слоя прямо пропорциональна толщине керамического слоя - " h_{cr} " и обратно пропорциональна радиусу - "R" испытываемого образца.

$$\sigma_{ncr} \approx \frac{h_{cr}}{R} \cdot \sigma_{scr}$$

где : σ_{scr} - напряжения сжатия в керамическом слое.

Таким образом скалывание керамического слоя с поверхности цилиндрических образцов происходит в момент когда напряжение его отрыва будет равно или больше прочности адгезии керамического слоя на подслое - $\sigma_{ncr} \geq \sigma_{scr}$.

Долговечность ТЗП зависит от состава и толщины керамического слоя, состава и толщины подслоя, а после выбора и оптимизации этих характеристик для лопаток конкретной турбины определяется технологией нанесения керамического слоя. Долговечность керамического слоя при циклических высокотемпературных испытаниях уменьшается - при увеличении максимальной температуры цикла, времени пребывания при этой температуре, скорости нагрева и охлаждения, уменьшении диаметра испытываемых образцов. К настоящему времени различными исследователями проведен большой объем испытаний долговечности ТЗП. К сожалению, сравнение результатов этих работ между собой и использование для решения практических задач сложно из-за отсутствия подробных сведений об технологии нанесения и различий в условиях испытаний.

В приведенных ниже результатах испытаний долговечности ТЗП на образцах и лопатках использовалась технология нанесения ТЗП разработанная сотрудниками ИЭС им. Е.О.Патона,

НПТК им Н.Д.Кузнецова и ВИАМ. ТЗП включая подслоя наносили на электроннолучевых установках типа УЭ. Шероховатость поверхности подслоя перед нанесением керамики составляла $Ra=0.6-0.8$ мкм.

Образцы закреплялись в приспособлении и загружались в установку для нанесения керамического слоя, где они нагревались электронным лучом на температуру $900-930$ °С. После достижения этой температуры начинался процесс испарения заранее подготовленной керамической ванны. Скорость вращения приспособления с образцами в паровом потоке ~ 12 об/мин. После нанесения керамического слоя образцы извлекались из установки, отжигались в вакууме при 1080 °С - 2 часа и затем в воздушной атмосфере при 750 °С в течение 4-6 часов.

В работе [20] проведены испытания такого ТЗП (покрытие ТЗП -4) нанесенного без предварительного окисления поверхности подслоя, в сравнении с покрытием RT31/RT33 фирмы Cromalloy нанесенного с предварительным окислением подслоя и введением кислорода в зону испарения.

Испытания проводились на образцах из сплава Hastelloy X диаметром 10 и 6 мм. Режим испытаний: $20 \leftrightarrow 1100$ °С, время нагрева 5 минут, время выдержки при максимальной температуре 55 минут, время охлаждения 15 минут. Момент разрушения керамического слоя фиксировался при сколе 20% керамического слоя. Характеристики покрытий и результаты испытаний приведены в таблице 4 и на рис.6.

Таблица 4. Характеристики испытанных покрытий [20].

| Покрытие | Подслой | Керамический слой | Толщина керамики, |
|---------------|----------------------------|---|-------------------|
| TBC-4 | Ni14%Cr12%AlY ¹ | ZrO ₂ -7%Y ₂ O ₃ | 120μm |
| RT31/ RT33 | Co38%Ni18%Cr8.9%AlY | ZrO ₂ -7%Y ₂ O ₃ | 100μm |

Примечание: 1 – Содержание иттрия $\leq 0.1\%$.

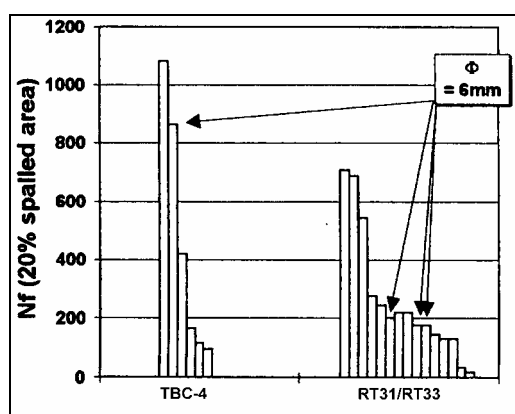


Рис.6. Долговечность ТЗП на цилиндрических образцах диаметром 6 и 10 мм из сплава Hastelloy X [20].

В обоих покрытиях причина скалывания керамики это образование оксидного слоя между керамическим слоем и подслоем. Независимо от исходного состояния поверхности подслоя в процессе высокотемпературных испытаний на его поверхности формируется оксидный слой. Толщина и константа роста этого слоя различна у покрытий полученных по разным технологиям (таблица 5). Как отмечают авторы работы, на образцах с высокой долговечностью скол керамического слоя происходит по границе керамика – оксидный слой, с низкой долговечностью по границе подслоя – оксидный слой. Появление образцов с низкой долговечностью в покрытии TBC-4 возможно связано с низким содержанием иттрия в подслое ($<0,1\%$).

Таблица 5. Долговечность ТЗП на образцах диаметром 10 мм.

| Покры- тие | Долговечность, циклы | | | Толщина оксидного слоя, μm | Кр, $\text{г}^2/\text{см}^4 \cdot \text{с}$ |
|---------------|----------------------|---------|--------|---|--|
| | высокая | средняя | низкая | | |
| ТВС-4 | 1080 | 460 | 96 | 5.5 | 3.9×10^{-13} |
| RT31/ RT33 | 710 | 260 | 19 | 7.5 | 8.4×10^{-13} |

Примечание. Кр, $\text{г}^2/\text{см}^4 \cdot \text{с}$ – константа роста оксидного слоя.

Для прогнозирования долговечности ТЗП можно использовать зависимость адгезионной прочности границы между керамическим слоем и подслоем от температуры и времени испытаний - $\sigma_a = f(T, \tau)$ [17]. Для ее определения образцы с ТЗП выдерживали в воздушной атмосфере печи при температурах 1050, 1100, 1150 °С в течение времени до 500 часов. После этого поверхность керамического слоя приклеивали к ответной металлической поверхности аналогичного по геометрии образца. Испытания на разрыв проводили при комнатной температуре.

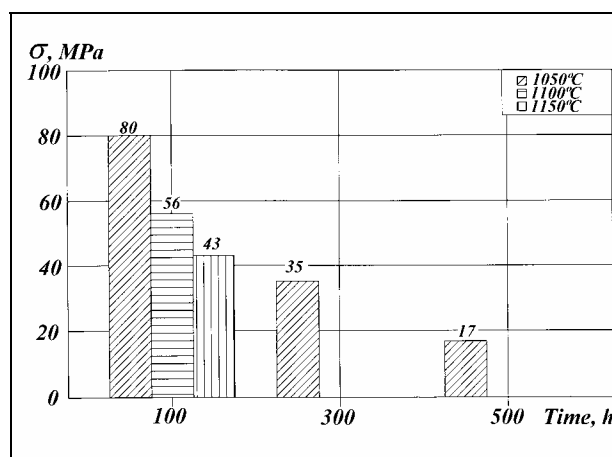


Рис 7. Изменение адгезионной прочности конденсированной керамики в зависимости от условий испытаний.

Результаты испытаний приведены на рис.6. В исходном состоянии после нанесения керамического слоя разрушение всегда происходит по клею, прочность которого ~ 70 МПа. Общей тенденцией изменения адгезионной прочности керамического слоя является ее быстрое снижение при повышении температуры и увеличении продолжительности испытаний. Приведенные на рис.6 значения адгезионной прочности занижены, т.к. расчет проводился исходя из сечения испытанного образца, без учета поверхностей где отрыв керамического слоя произошел по клею.

Испытания на газодинамических стендах усложняют интерпретацию и сравнение результатов различных работ. В дополнение к напряжениям отрыва возникающим в керамическом слое при медленном охлаждении, на газодинамическом стенде возникают термические напряжения из-за неоднородности теплового поля по высоте и сечению образцов и лопаток. Термические напряжения и деформации приводят к фрагментации керамики и ускоряют поступление кислорода к поверхности подслоя. Основной причиной приводящей к скалыванию керамического слоя остается окисление поверхности подслоя и соответствующее уменьшение адгезионной прочности керамического слоя.

В таблице 6 приведены результаты испытаний нескольких партий лопаток турбины. по циклу: нагрев в потоке продуктов сгорания авиационного топлива до 1100°С - охлаждение сжатым воздухом до 200°С, время нагрева и охлаждения равны 30 сек. При анализе состояния покрытия после испытаний на границе между керамическим слоем и подслоем наблюдается формирование слоя оксидов. По мере увеличения числа циклов толщина этой полосы увеличивается. На луч-

ших лопатках скол керамического слоя начинается после ~1100 циклов.

Таблица 6. Результаты испытания лопаток с ТЗП на газодинамическом стенде.

| Паритя | Число циклов | Характер повреждений |
|--------|--------------|---|
| 1 | 1265 | Начало скола керамики после 1100 циклов |
| 2 | 650 | Незначительные сколы на входной кромке |
| 3 | 805 | Незначительные сколы на входной кромке |
| 4 | 805 | Сколов не отмечено |

Примечание. Подслой Ni20Cr12AlY, толщина 70-90 мкм; керамический слой ZrO₂-8%Y₂O₃, толщина 120-160 мкм.

Теплозащитные покрытия (подслой Ni20Cr12AlY толщиной 80-100 мкм, керамический слой ZrO₂-8%Y₂O₃ или ZrO₂-8%Y₂O₃-5%NiO толщиной 120-160 мкм) проходили испытания на различных авиационных двигателях. Долговечность ТЗП тесно связана с условиями испытаний - максимальной температурой, продолжительностью, числом переходных режимов. На лопатках из сплава MAR-M200 с покрытием типа ТЗП-4 после испытаний эквивалентных ~10000 часам работы двигателя ТЗП не был поврежден. Его исследование показало, что он сохранился даже на поверхности, где максимальные температуры достигали 1100-1150°C.

Заключение

Современное экспериментальное оборудование и методики позволяют с необходимой точностью определять теплофизические свойства керамических слоев ТЗП. В настоящее время разработаны методы снижения теплопроводности керамических слоев нанесенных ЭЛТ за счет технологических факторов их нанесения и введения различных добавок в их составы.

Проведенные испытания долговечности образцов и лопаток показывают, что керамический слой сформированный конденсацией из пара обладает уникальными свойствами позволяющими ему сохраняться на поверхности лопаток турбин в течение длительного времени. Его столбчатая структура компенсирует термические напряжения и деформации возникающие при рабочих температурах в стенках охлаждаемых лопаток и на их поверхности. Высокая адгезионная прочность границы "керамика-подслой" удерживает керамику на поверхности подслоя при охлаждении лопаток. Проблемы ограничивающие долговечность ТЗП связаны прежде всего с высокой проницаемостью для кислорода кристаллической решетки ZrO₂.

Долговечность керамического слоя ТЗП в значительной мере определяется технологией его нанесения. Оптимизация технологического цикла нанесения ТЗП применительно к используемому технологическому оборудованию, выбранному составу и конструкции являются главными моментами получения ТЗП с высокой долговечностью.

Список литературы

1. R.D.Cowan, Pulse method of measuring thermal Diffusivity at High Temperature, *Journal of Application Physic*, 1963, v.34, No 4, p.926-927
2. R.F.Blumer, R.E.Taylor, Measurement by the flash method of Thermal Diffusivity in two - layer composite sample, *High Temp.- High Press.*, 1974, No 6, p. 491-497
3. L.Pawlowski, D.Lombard, A.Mahlia and all., Thermal Diffusivity of arc plasma sprayed zirconia coatings, *High Temp.- High Press.*, 1984, No 16, p. 347-359.
4. P.Morell, R.Taylor, Thermal Diffusivity of Thermal Barrier Coatings of ZrO₂ Stabilized with Y₂O₃, *High Temp.- High Press.*, 1985, No 17, p. 79-88.
5. AGARDS-R-823, NATO workshop on " Thermal Barrier Coatings", Aalsborg, Denmark, 1998.
6. Y.A.Tamarin, E.B.Kachanov, S.V.Zherzdev, Thermophysical Properties of Ceramic Layers in TBC, *High Temperature Corrosion 4* (Editors: R.Streiff, J.Stringer, R.Krutenat, M.Caillet, R.A.Rapp), Trans Tech Publication, 1997, p.949-955

7. A.Maesono, *Measurement of thermal constants by laser flash method*, Sincu-Rico Co. LTD, April, 1983
8. L.M.Clark, R.E. Taylor, Radiation loss in the Flash Method for Thermal Diffusivity, *Journal. of Appl. Phys.*, 1975, v.46, No 2, p. 714-719.
9. R.F.Blumer, R.E.Taylor, Measurement by the Flash Method of Thermal Diffusivity in two-layer composite samples, *High Temp.- High Press.*, 1974, No 6, p. 491-497.
10. Р.Е. Кржынановский, З.Ж. Штерн, Термофизические свойства неметаллических материалов, Ленинград, Энергия, 1973, 336 с.
11. R.C.Hekman, Finite - Pulse Time and Heat Loss Effects in Pulse Thermal Diffusivity Measurements, *Journal. of Appl. Phys.*, 1973, v.44, No 4, p. 1455-1460.
12. Д.С.Рутман, Ю.С.Торопов, Высокотемпературные материалы на основе диоксида циркония, Москва, Металлургия, 1985, 137 с.
13. R.Berman, *Thermal Conduction in Solids*, Claredon Press, Oxford, 1976, 283 p.
14. J.R.Nicholls, K.J.Lawson, A.Johnston, D.S.Rickerby, Low Thermal Conductivity EB-PVD Thermal Barrier Coatings, *High Temperature Corrosion 5* (Editors: R.Streiff, I.J. Wright, R.Krutenat, M.Caillet, A. Cailerie), Trans Tech Publication, 2001, p.595-606
15. L.Lelait, S.Alperine, R.Mevrel, Alumina Scale Growth at Zirconia-McrAlY Interface: a Microstructural Study, *J.Materials Sci.*, 1992, v.27, No 1, p.5-12
16. R.A.Miller, Oxidation-Based Model Thermal-Barrier Coating Life, *J. Amer.Ceramic Society*, 1984, v.67, N8, p.517-521
17. Y.Tamarin, *Protective Coatings for Turbine Blades*, ASM International, 2002, 247 p.
18. J.R.Nicholls, Y.Jasler, D.S.Rickerby, Erosion and Foreign Object Damage of Thermal Barrier Coatings, *High Temperature Corrosion 4* (Editors: R.Streiff, J.Stringer, R.Krutenat, M.Caillet, R.A.Rapp), Trans Tech Publication, 1997, p.935-948
19. S.Alperine, Molten Salt Induced High Temperature Degradation of Thermal Barrier Coatings, Preprint AGARD, High Temperature Surface Interaction, Conference Proceedings N461
20. Y.Jaslier, S.Alperine, EB-TBC Coatings: A Comparative Evaluation of Competing Deposition Technologies, *Preprint AGARD*, 85th Meeting of the Structures and Materials Panel, 15-16 October 1997, pp. 8-1 - 8-10