



ИССЛЕДОВАНИЕ СОПРОТИВЛЕНИЯ СЛОЯ $ZrO_2-8\% Y_2O_3$ КОНДЕНСАЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ПРОТИВ ВОЗДЕЙСТВИЯ ОКСИДОВ КАЛЬЦИЯ, МАГНИЯ, АЛЮМИНИЯ И КРЕМНИЯ (CMAS)

К.Ю. Яковчук¹, Ю.Э. Рудой², Л.М. Нероденко¹,
Е.В. Оноприенко¹, А.В. Микитчик¹

¹Государственное предприятие «Международный центр электронно-лучевых технологий
ИЭС им. Е.О. Патона НАН Украины».

03680, г. Киев, ул. Горького, 68. E-mail: jakovchuk@paton-icebt.kiev.ua

²Институт электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины.
03680, г. Киев, ул. Боженко 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Проанализировано современное состояние исследований по механизму разрушения термобарьерных покрытий с внешним керамическим слоем на основе частично стабилизированного диоксида циркония $ZrO_2-8\% Y_2O_3$ (YSZ) в результате взаимодействия с оксидами кальция, магния, алюминия и кремния (CMAS) при высокой температуре. Представлены результаты исследований взаимодействия CMAS с различными вариантами конденсационных покрытий с внешним керамическим слоем YSZ, осажденных по одностадийной электронно-лучевой технологии, в том числе градиентных покрытий с добавками Al_2O_3 , B_2O_3 и Gd_2O_3 в процессе отжига на воздухе при $1210\text{ }^\circ\text{C}$. Исследовано изменение химического состава, микроструктуры и микротвердости внешнего керамического слоя $ZrO_2-8\% Y_2O_3$ с добавками после отжига. Установлено, что в процессе отжига происходит проникновение расплавленного CMAS по границам столбчатых кристаллитов керамического слоя и его химическое взаимодействие с YSZ, сопровождающееся уменьшением содержания оксида иттрия в YSZ. При этом также отмечена диффузия CMAS к границе раздела с металлическим подслоем и взаимодействие со слоем на основе оксида алюминия, что может привести к преждевременному разрушению покрытия. Показано, что наиболее высоким сопротивлением разрушению под воздействием CMAS характеризуются конденсационные покрытия с внешним керамическим слоем, имеющим градиентное распределение оксида гадолиния. Библиогр. 16, ил. 7.

Ключевые слова: электронно-лучевое испарение и конденсация в вакууме; градиентные термобарьерные покрытия; внешний керамический слой $ZrO_2-8\% Y_2O_3$; взаимодействие CMAS с $ZrO_2-8\% Y_2O_3$ при высокой температуре; повышение долговечности керамического слоя; добавки Al_2O_3 , B_2O_3 , Gd_2O_3 в $ZrO_2-Y_2O_3$

Термобарьерные покрытия (ТБП) используются для повышения эффективности и увеличения долговечности термонагруженных лопаток современных газотурбинных двигателей (ГТД). Используемые в настоящее время ТБП обычно состоят из трех слоев: внешнего керамического из частично стабилизированного $ZrO_2-8\% Y_2O_3$ (YSZ) толщиной 150...200 мкм, примыкающего к тонкому (первоначальная толщина около 1 мкм) слою оксида алюминия (TGO — термически выращенный оксид), формируемого на металлическом связующем слое, связующего слоя, осаждаемого на поверхность жаропрочного сплава — жаростойкого сплава $MeCrAlY$ или алюминидов на основе никеля и платины [1].

Одной из главных причин, вызывающих разрушение ТБП, является увеличение толщины TGO, обусловленное окислением металлического связующего слоя в процессе эксплуатации лопатки с ТБП [2, 3].

Совершенствование ТБП, обеспечивающих возможность работы лопаток ГТД при высоких температурах, сопровождается появлением потенциально новых механизмов их разрушения. Наиболее заметными из них являются механическая и химическая «атака» поверхности покрытия оксидами кальция, магния, алюминия и кремния (CMAS), возникающая при взаимодействии силикатных минералов (песок, вулканическая пыль и др.) с воздухом [4–6]. Столбчатая структура керамического слоя, полученного электронно-лучевым испарением и конденсацией, позволяет проникать расплавленному CMAS внутрь слоя по границам кристаллитов, вызывая нарушение химического состава и микроструктуры покрытия [5]. В работе [1] главной причиной разрушения внешнего керамического слоя считают неспособность заполненных межкристаллитных пространств внутри ТБП минимизировать напряжение, возникающее в результате несоответ-



ствия коэффициентов термического расширения между ТБП и металлом во время охлаждения до комнатной температуры при теплосменах.

Химическое воздействие CMAS заключается в том, что исходный YSZ растворяется в CMAS и вновь кристаллизуется как моноклинная структура с дефицитом Y_2O_3 . Обнаружено также проникновение соединений CMAS до подложки с последующей реакцией со слоем TGO, что приводит к скалыванию покрытия [4, 7–9].

Очевидные способы торможения разрушения ТБП за счет CMAS базируются на противодействии способности соединений CMAS проникать в структуру ТБП. Показано, в частности [1, 10], что уплотнение верхнего слоя ТБП (в керамическое покрытие на глубину до нескольких микрон) является эффективным действием против проникновения расплавленных солей. Снижение воздействия CMAS на ТБП включает следующие подходы [11]:

создание плотного слоя на поверхности керамики для предотвращения контакта между керамикой и CMAS;

образование верхнего реакционного слоя (например, оксида титана или алюминия), который способствует кристаллизации продуктов реакции и, соответственно, препятствует их проникновению по границам кристаллитов (увеличивает вязкость CMAS);

уменьшение межкристаллитных зон во избежание быстрого проникновения продуктов CMAS.

В работе [9] показано, что низкотеплопроводные ТБП на основе редкоземельных цирконатов, например $Gd_2Zr_2O_7$, взаимодействуют с CMAS при высокой температуре с образованием структур типа высокостабильной апатитной фазы $Gd_8Ca_2(SiO_4)_6O_2$ и флуорита ZrO_2 с гадолинием и кальцием в твердом растворе. В результате эта фаза заполняет межстолбчатые пустоты керамического слоя, образуя плотную зону «ковровой» структуры, тормозящую дальнейшее проникновение CMAS сквозь столбчатую структуру ТБП.

Цель настоящей работы заключается в разработке и исследовании различных вариантов конденсационных ТБП, содержащих модифицированный слой, обеспечивающий повышенное сопротивление против разрушительного действия CMAS, по сравнению с обычным слоем YSZ.

Материалы и методика эксперимента. Термобарьерные покрытия осаждали на плоские образцы в виде дисков диаметром 14 мм из жаропрочных сплавов Rene 5, Rene 142 и MAR-M247. Покрытия состояли из металлического связующего слоя на основе жаростойкого сплава типа УСДП-1 на никелевой основе Ni–18 % Co–18 % Cr–11 % Al–0,2 % Y (все составы покрытий приведены в массовых долях, %) и внешнего керамического слоя на основе частично стабилизированного диоксида циркония ZrO_2 –8 % Y_2O_3 (YSZ). В качестве модифицирующих добавок в верхнюю часть керамического слоя вводили оксиды Al_2O_3 , V_2O_5 , Gd_2O_3 .

Наносили ТБП путем последовательного электронно-лучевого осаждения металлического связующего и внешнего керамического слоев с осаждением паровой фазы на защищаемую поверхность за один технологический цикл [12]. Металлический связующий слой получали путем испарения слитка NiCoCrAlY (УСДП-1) при температуре конденсации 850...25 °С, скорость осаждения парового потока составляла 8...10 мкм/мин.

Внешний керамический слой получали способом испарения композиционного слитка ZrO_2 –8 % Y_2O_3 с расположенными в его нижней части вставками из модифицирующих оксидов, например Gd_2O_3 [13], или испарением этих оксидов из отдельного источника (при введении в керамический слой одновременно двух оксидов – Al_2O_3 и V_2O_5).

Температура конденсации керамического слоя составляла 950 °С, скорость осаждения – 5...6 мкм/мин. Покрытия осаждали на подложку, вращающуюся со скоростью 25 об/мин.

Исследовали также воздействие CMAS непосредственно на керамическую подложку двух типов: поликристаллический пористый спеченный YSZ из образцов испаряемого керамического слитка (поликристаллический YSZ);

монокристаллический плотный плавный стабилизированный ZrO_2 –20 % Y_2O_3 (монокристаллический YSZ).

Для моделирования CMAS использовали порошок состава 45,9 % SiO_2 –32,3 % CaO–10 % MgO–6,9 % Al_2O_3 –3,3 % Fe_2O_3 –1,6 % NiO (моль. %). Порошок смешивали с водой до пастообразного состояния и наносили на центральную область образцов. После высыхания CMAS образцы отжигали в печи при температуре 121 °С с нагревом (15 мин) до максимальной температуры, выдержка 60 и 15 мин, охлаждение до 40 °С. Для определения долговечности под воздействием CMAS в отдельных экспериментах длительность отжига увеличивали до 10 ч.

Структуру ТБП исследовали на сканирующем электронном микроскопе Cam Scan 4D в режиме фазового контраста. Для определения элементного состава покрытия применяли рентгеноспектральный микроанализатор (энергодисперсионную приставку к микроскопу Cam Scan 4D с программой обработки результатов INCA 200). Погрешность результатов анализа составляла $\pm 0,3$ %. Микротвердость конденсатов по Виккерсу HV измеряли с помощью приставки Duromat 4000E к оптическому микроскопу Polyvar Met с фиксированной скоростью нагружения и временем выдержки нагрузки на индентор 50 Н.

Результаты эксперимента. На рис. 1 показано распределение основных химических элементов, составляющих CMAS (кальций, алюминий, кремний) в керамическом слое ТБМ после изотермического отжига при 1210 °С на воздухе в течение 1 ч. Здесь представлены базовый вариант покрытия YSZ и ТБМ, верхний слой которого модифицирован оксидами Al_2O_3 , V_2O_5 , Gd_2O_3 . Для сравнения показана

но также содержание элементов CMAS в металле образцов из поликристаллического и монокристаллического $ZrO_2-8\% Y_2O_3$ в верхней части и на глубине 150 мкм от поверхности керамического покрытия.

В базовом варианте слоя YSZ, имеющего характерную столбчатую структуру, после выдержки в течение 1 ч все элементы CMAS присутствуют на границе металлический связующий слой/YSZ. После выдержки в течение 2 ч под слоем CMAS происходит скалывание покрытия по границе керамики со слоем Al_2O_3 , находящимся на поверхности металлического связующего слоя, который образуется в процессе термообработки после нанесения покрытия и последующего отжига при $1210^\circ C$ на воздухе. В образце YSZ с поликристаллической структурой на расстоянии примерно 80 мкм от поверхности содержание элементов CMAS незначительно — около 0,16 % Al, 0,18 % Ca, 0,25 % Si. В монокристаллическом YSZ диффузия элементов CMAS от поверхности в глубь керамического слоя зафиксирована на глубину 3...5 мкм.

Модифицирование поверхностной зоны керамического слоя оксидом бора ($YSZ + B_2O_3$) или оксидом алюминия ($YSZ + Al_2O_3$) не приводит к существенному изменению в распределении элемен-

тов CMAS по толщине керамического слоя, в сравнении с немодифицированной керамикой YSZ (рис. 1).

Общей чертой указанных вариантов покрытий является то, что в среднем сечении керамического слоя содержание элементов CMAS меньше, чем в глубине слоя (у границы с металлическим связующим слоем). Подобный эффект отмечен и в работах [5].

Наиболее эффективным с точки зрения торможения проникновения элементов CMAS по толщине керамического слоя со столбчатой структурой является введение в поверхностный слой YSZ оксида гадолиния Gd_2O_3 . На рис. 1 видно, что кремний, алюминий и кальций задерживаются в поверхностном слое керамики, в средней части (примерно 70 мкм от поверхности) их концентрация не превышает 0,5 %, а на границе TGO/YSZ составляет сотые доли процента.

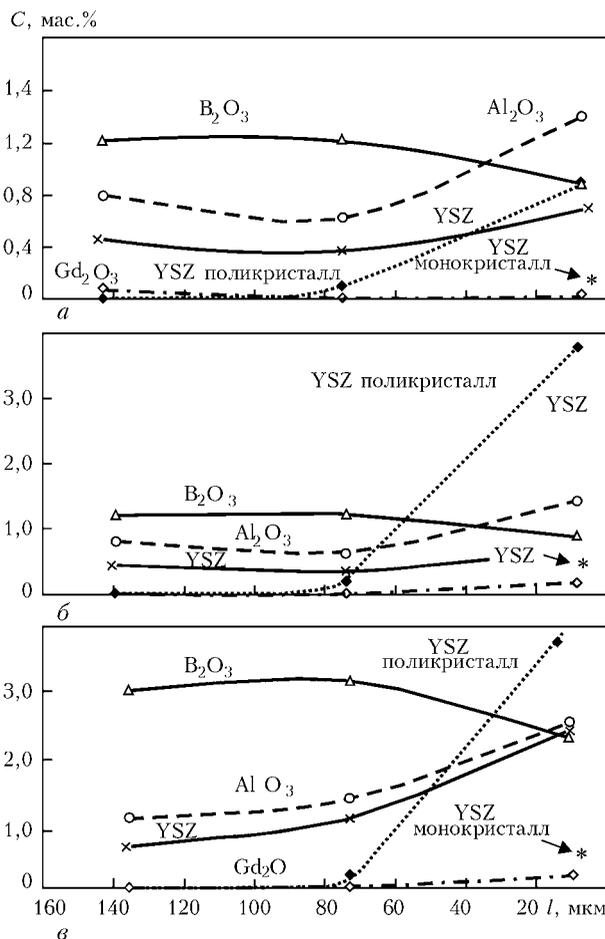


Рис. 1. Распределение элементов CMAS в керамике после отжига при $1210^\circ C$, 1 ч на воздухе: *a* — алюминий; *б* — кремний; *в* — кальций; * — YSZ монокристалл; ◆ — YSZ поликристалл; × — YSZ; ○ — Al_2O_3 ; △ — B_2O_3 ; ◇ — YSZ + Gd_2O_3 ; *l* — расстояние от поверхности покрытия; *C* — концентрация

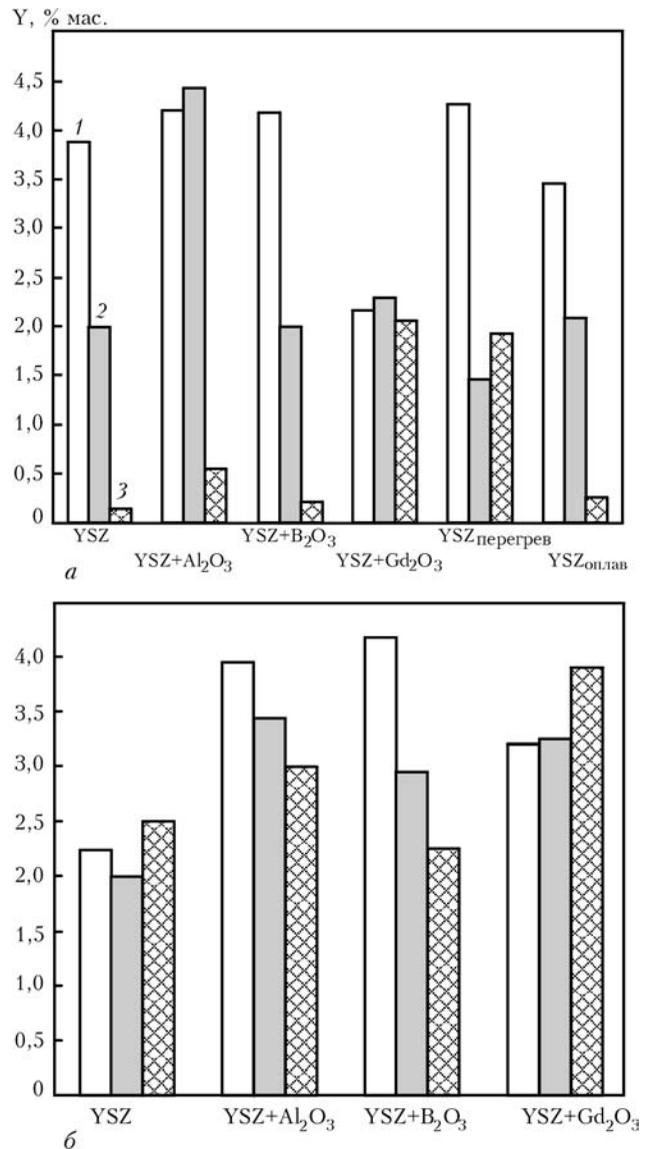


Рис. 2. Концентрация иттрия в исходном состоянии и после отжига в течение 2 и 10 ч на воздухе при $1210^\circ C$ под CMAS: *a* — на поверхности керамического слоя; *б* — на границе металлический связующий слой/керамика; 1 — исходное состояние; 2 — отжиг, 2 ч; 3 — отжиг, 10 ч



После отжига при 1210 °С существенно изменяется содержание иттрия, входящего в состав YSZ, по толщине керамического слоя образцов. Концентрация иттрия на расстоянии приблизительно 7 мкм от поверхности в покрытиях с различным составом верхнего керамического слоя в исходном состоянии и после отжига в течение 2 и 10 ч при 1210 °С под слоем CMAS представлена на рис. 2. После отжига в течение 2 ч обнаружено обеднение поверхности иттрием в покрытии YSZ и YSZ + B₂O₃ (очевидно, за счет диффузии и растворения оксида иттрия в CMAS). В покрытии YSZ + Al₂O₃ сохранена концентрация иттрия на уровне исходного состояния, однако при длительности отжига до 10 ч зафиксировано заметное снижение его концентрации на поверхности слоя.

В покрытии YSZ + Gd₂O₃ содержание иттрия в поверхностном слое остается практически на уровне исходного состояния и после отжига в течение 10 ч (рис. 2, а).

Необходимо отметить, что диффузия иттрия в CMAS характерна также для керамики YSZ в состоянии поликристалла (спеченный штабик YSZ).

После отжига в течение 1 ч под слоем CMAS концентрация иттрия на поверхности составляла 2,6 %, а на расстоянии примерно 80 мкм от поверхности — 4,6 %. Таким образом, обеднение поверхности поликристаллического YSZ оксидом иттрия не связано со столбчатой структурой конденсированного слоя YSZ. В монокристаллическом YSZ под слоем CMAS содержание иттрия составляет 12...13 %, т.е. находится на исходном уровне.

Химический анализ покрытия в нижней части керамического слоя показал, что содержание оксида иттрия в этой зоне характерно для исходного состава керамики (или даже повышается в покрытии YSZ + Gd₂O₃) после длительного отжига под CMAS (рис. 2, б).

Одним из способов защиты от проникновения CMAS в керамику является уплотнение верхнего слоя за счет повышения температуры ее осаждения. С этой целью на ряд образцов нанесен слой YSZ при температуре осаждения около 1000 °С, подвергнутых затем отжигу под слоем CMAS. Установлено, что перегрев поверхности не создает препятствий для диффузии элементов CMAS в глубь кера-

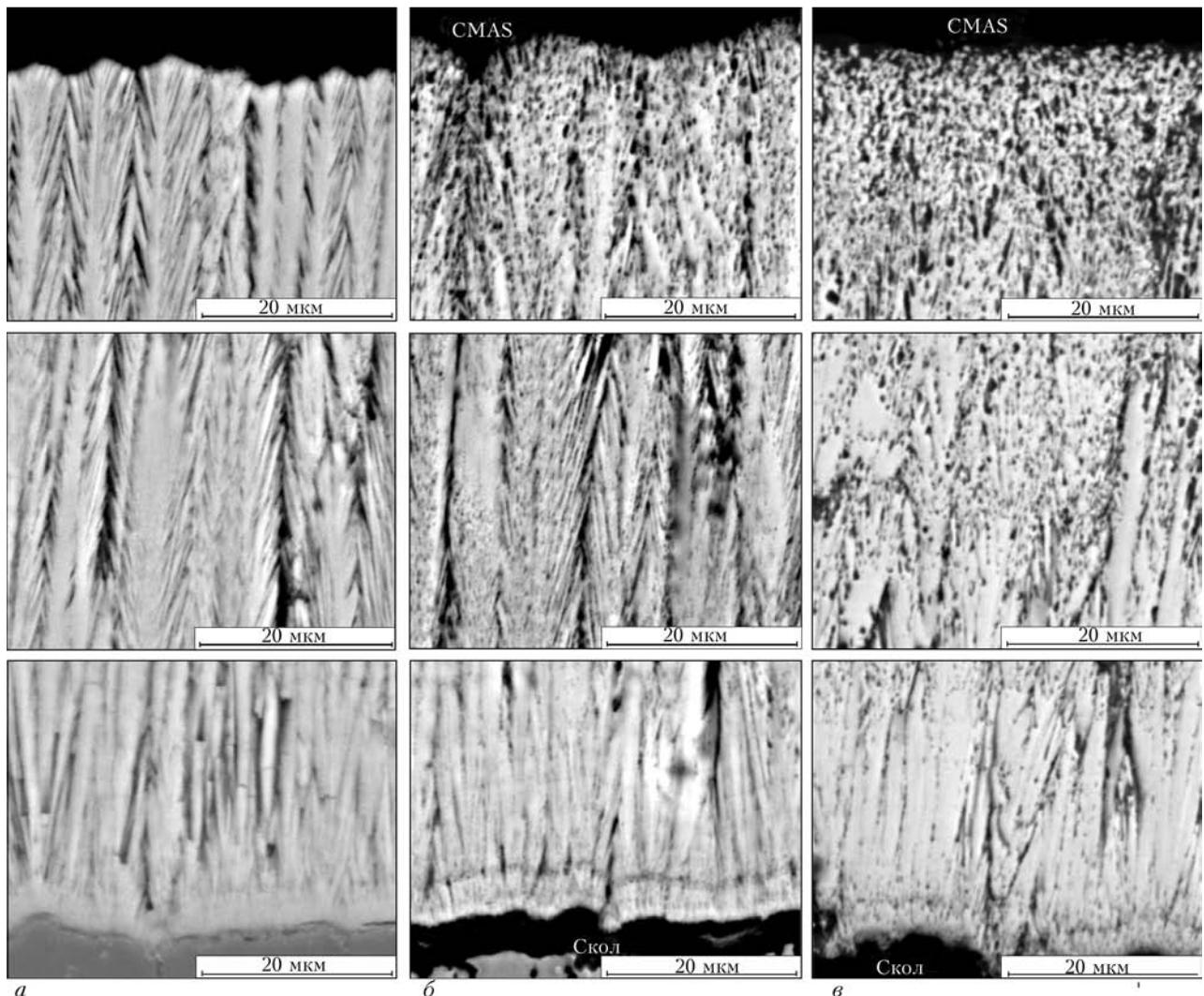


Рис. 3. Микроструктура слоя YSZ в исходном состоянии (а); после выдержки при 1210 °С под CMAS в течение 2 ч (б); после выдержки при 1210 °С под CMAS в течение 10 ч (в)

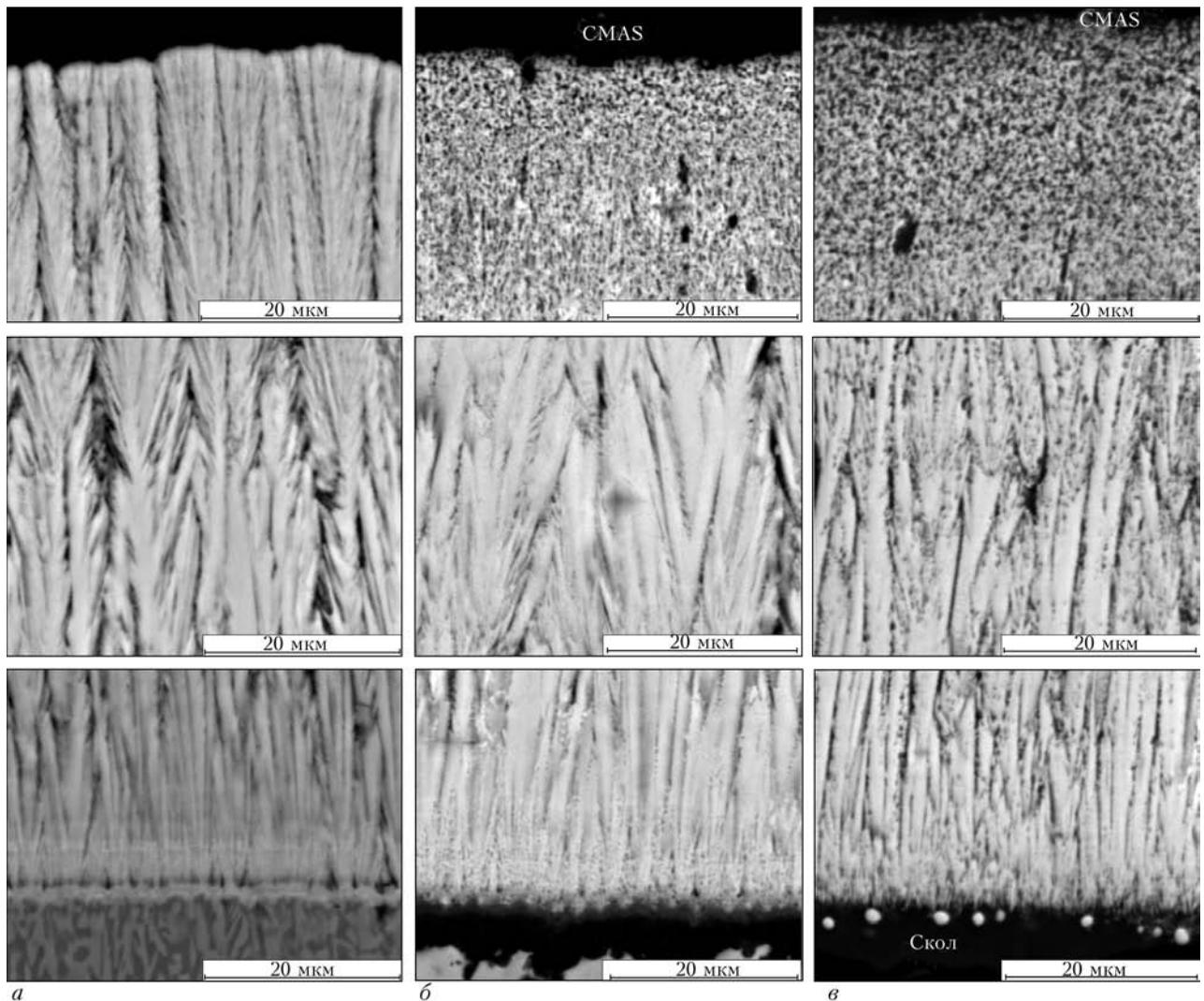


Рис. 4. Микроструктура слоя $\text{YSZ} + \text{Al}_2\text{O}_3$ в исходном состоянии (а); после выдержки при 1210°C под CMAS в течение 2 (б) и 10 ч (в)

мического слоя и не задерживает растворение (диффузию) оксида иттрия в CMAS с соответствующим уменьшением его содержания в слое YSZ.

Оплавление поверхностной зоны керамического слоя приводит к замедлению диффузионных процессов, по сравнению с YSZ, осажденной в стандартных условиях при выдержке под слоем CMAS при 1210°C в течение 2 ч. Однако увеличение длительности отжига до 10 ч сопровождается резким снижением концентрации иттрия на поверхности (до 0,25 %).

Таким образом, дополнительная обработка поверхности керамики электронным лучом с целью спекания и уплотнения вплоть до оплавления не привела к существенному замедлению или предотвращению взаимодействия YSZ со смесью CMAS.

На рис. 3–7 приведены структуры YSZ, $\text{YSZ} + \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{YSZ} + \text{V}_2\text{O}_5$, $\text{YSZ} + \text{Gd}_2\text{O}_3$ в исходном состоянии, после выдержки при 1210°C под CMAS в течение 2 и 10 ч.

Металлографические исследования внешнего керамического слоя YSZ показали, что керамика имеет структуру, характерную для конденсатов, по-

лученных электронно-лучевым осаждением. Размер поперечного сечения единичного кристаллита составляет 8...15 мкм, межкристаллитных пор — не более 1 мкм (рис. 3, а).

После отжига при 1210°C под слоем CMAS происходит взаимодействие YSZ со смесью оксидов (CaO , MgO , Al_2O_3 , SiO_2). В межстолбчатых пустотах слоя YSZ появляются частицы оксидов CMAS округлой формы размером 1,0...1,5 мкм, в единичных случаях — до 5,0 мкм. При увеличении времени отжига под слоем CMAS количество частиц размером до 5 мкм возрастает. Рассматриваемое базовое покрытие выдерживает отжиг в течение 1 ч под CMAS без сколов внешнего керамического слоя, однако после 2 ч отжига на образцах обнаружены сколы керамики, локализованные под каплями CMAS и ее периметру (рис. 3, б, в).

Введение в приповерхностный слой керамики оксидов алюминия, бора или их смеси (в сумме более 1 %) вызывает формирование слоистой структуры вследствие неравномерного распределения легирующей добавки по толщине слоя. Модифицирование уплотняет структуру поверхностных слоев

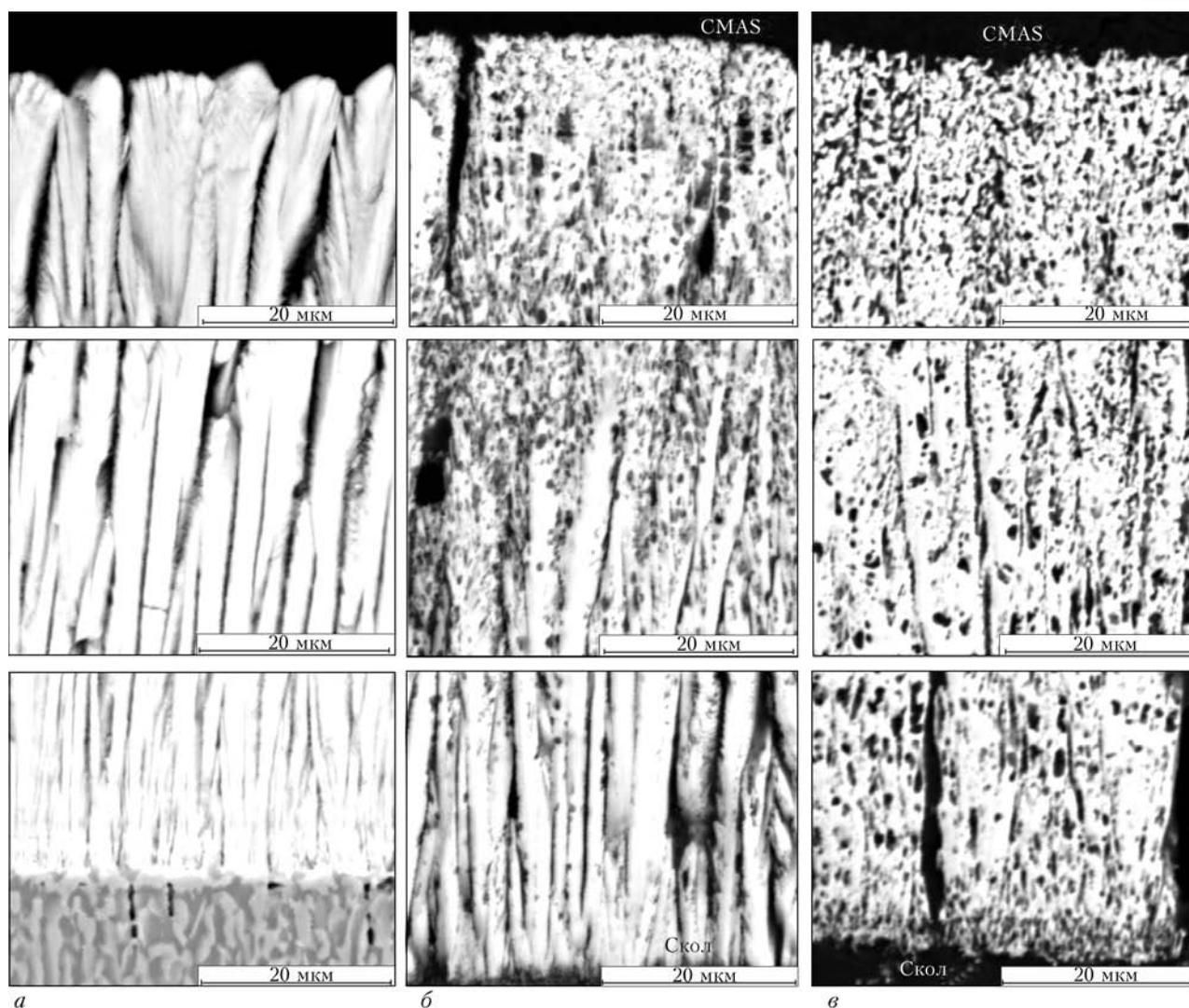


Рис. 5. Микроструктура слоя $YSZ + B_2O_3$ в исходном состоянии (*а*); после выдержки при $1210^\circ C$ под CMAS в течение 2 (*б*) и 10 ч (*в*)

керамики, при этом межкристаллитные поры уменьшаются, их размер не превышает 1 мкм. Незначительное количество (менее 1 мас. %) добавок существенного изменения структуры YSZ в состоянии после осаждения не вызвало.

Металлографические исследования показали, что покрытия, содержащие оксиды бора (рис. 5) и алюминия (0,8 %) (рис. 4), а также их смеси (11,0 % Al_2O_3) после отжига подверглись значительному воздействию агрессивной CMAS смеси. Наиболее активное (по сравнению с другими системами легирования) взаимодействие обнаружено в покрытиях, содержащих B_2O_3 (рис. 5). Так, разрушение ТБП с внешним слоем $YSZ + B_2O_3$ наступило уже после отжига при $1210^\circ C$ в течение 1 ч, а глубина видимых структурных изменений в системе $YSZ + Al_2O_3 + B_2O_3$ была на порядок большей (30...45 мкм), по сравнению с системой $YSZ + Al_2O_3$ (3...5 мкм). Перспективной с точки зрения предотвращения развития взаимодействия с CMAS является система $YSZ + Al_2O_3$ с высоким содержанием оксида алюминия (не менее 24 %). Обнаружено, что отжиг при $1210^\circ C$ в течение 2 ч под слоем CMAS

вызывает видимые структурные изменения на глубину не более 8 мкм.

Незначительные изменения в структуре внешних слоев керамики после отжига под CMAS в течение 2 ч обнаружены и в системе, легированной оксидом гадолиния с градиентом по химическому составу (максимальное содержание оксида гадолиния у поверхности слоя — 24 %). Глубина видимых структурных изменений составила 3...5 мкм (рис. 6, б). ТБП с градиентным содержанием оксида гадолиния по толщине керамического слоя не показало сколов керамики даже после отжига 10 ч при $1210^\circ C$ (рис. 6, в).

К негативным факторам воздействия CMAS следует отнести не только их взаимодействие с материалом керамического слоя, но и со слоем оксида алюминия (TGO), растущим в процессе эксплуатации ТБП на межфазной границе связующий слой/керамика. Подобное явление отмечено в работе [14]. Присутствие CMAS увеличивает скорость роста пленки TGO примерно в два раза. В структуре пленки появляются дополнительные составляющие, обогащенные алюминием, кремнием, кальцем,

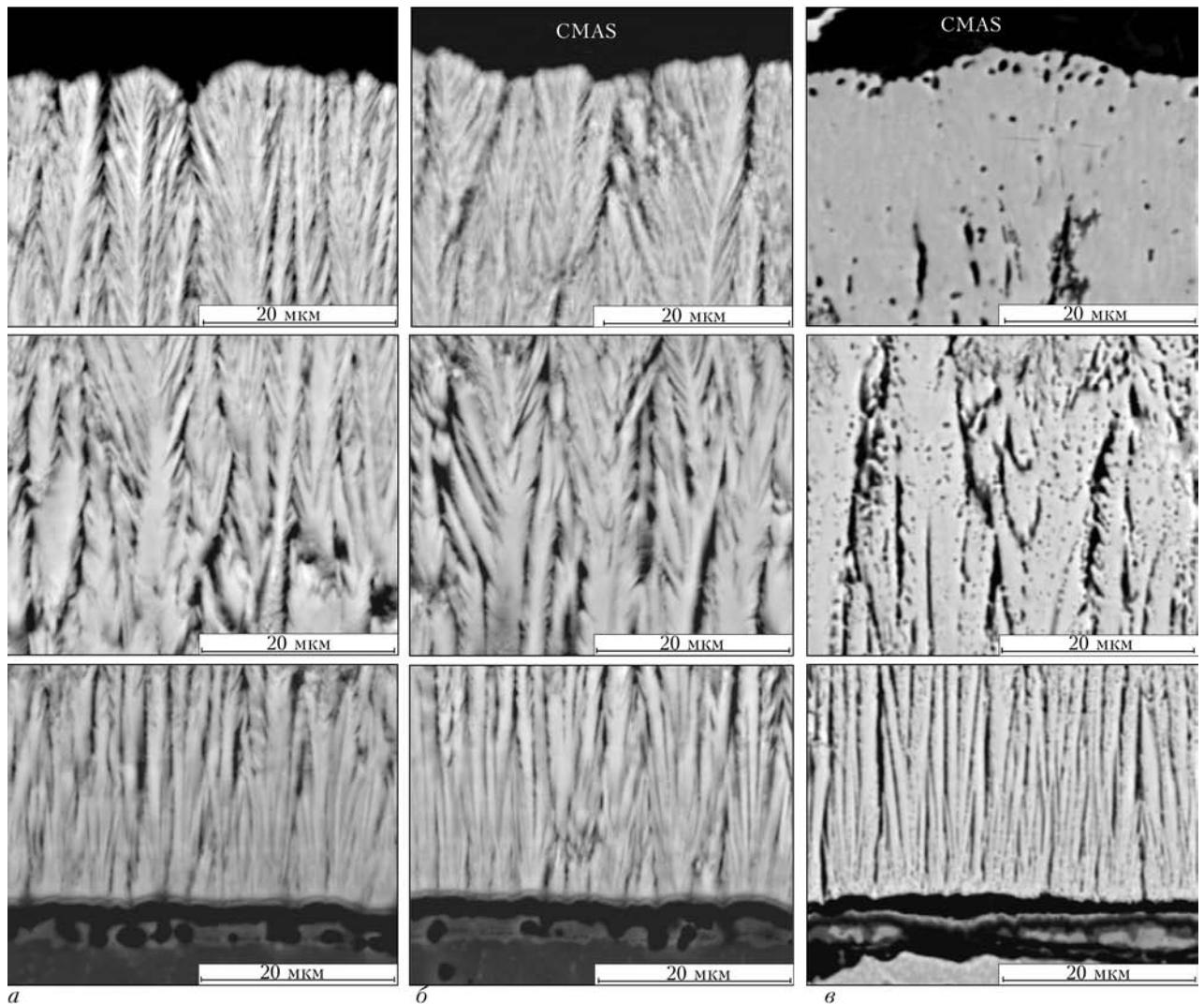


Рис. 6. Микроструктура слоя $\text{YSZ} + \text{Gd}_2\text{O}_3$ в исходном состоянии (а); после выдержки при 1210°C под CMAS в течение 2 (б) и 10 ч (в)

цирконием. Разрушение ТБП происходит по межфазной границе TGO/YSZ.

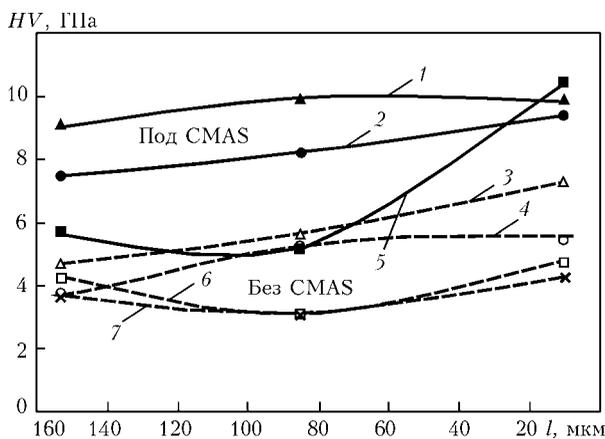


Рис. 7. Микротвердость керамического слоя YSZ , $\text{YSZ} + \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{YSZ} + \text{V}_2\text{O}_5$, $\text{YSZ} + \text{Gd}_2\text{O}_3$ после отжига при 1210°C 2 ч без CMAS (штриховые линии) и под слоем CMAS (сплошные линии): 1 – $\text{YSZ} + \text{Al}_2\text{O}_3$, 2 ч под CMAS; 2 – YSZ , 2 ч под CMAS; 3 – $\text{YSZ} + \text{Al}_2\text{O}_3$, 2 ч без CMAS; 4 – YSZ , 2 ч без CMAS; 5 – $\text{YSZ} + \text{Gd}_2\text{O}_3$, 10 ч под CMAS; 6 – $\text{YSZ} + \text{Gd}_2\text{O}_3$, 10 ч без CMAS; 7 – $\text{YSZ} + \text{Gd}_2\text{O}_3$, 2 ч под CMAS

На рис. 7 представлены результаты определения микротвердости по толщине керамического слоя. Видно, что отжиг при 1210°C под слоем CMAS (сплошные линии) существенно повышает микротвердость покрытия, по сравнению с покрытиями, отожженными при тех же условиях, но без слоя CMAS (штриховые линии). Наименьший эффект от действия CMAS отмечен при модифицировании поверхности керамического покрытия оксидом гадолиния, где высокие значения микротвердости характерны только для поверхности покрытия.

Таким образом, исследования показали что, внешний керамический слой YSZ , имеющий столбчатую микроструктуру, не является преградой для проникновения сквозь него элементов, входящих в состав CMAS (кальций, магний, алюминий, кремний), при отжиге покрытия при 1210°C . Процессу способствует также свойство оксидов CMAS хорошо смачивать керамику YSZ . Данный вывод согласуется с результатами других исследователей, в частности, согласно работе [2], для проникновения элементов CMAS слоя толщиной 200 мкм при температуре 1240°C требуется менее 1 мин. Действие



CMAS больше всего проявляется в верхней зоне слоя YSZ (вследствие взаимодействия с оксидом иттрия) и в зоне, примыкающей к металлическому связующему слою (при взаимодействии с TGO).

Исследования структуры поперечного сечения керамического слоя в его внешней части показали, что CMAS сглаживает столбчатые кристаллиты и превращает исходную столбчатую структуру YSZ в покрытие с глобулярной структурой на толщину, зависящую при фиксированной температуре от времени отжига.

Анализ элементного состава верхней зоны керамического покрытия свидетельствует об обеднении ее иттрием. Согласно работам [3, 4, 15], здесь существует возможность растворения YSZ в силикатном расплаве с трансформацией тетрагональной модификации YSZ в моноклинную модификацию оксида циркония с более низким содержанием оксида иттрия. В нижней зоне керамического слоя сохраняется столбчатая структура, что свидетельствует о меньшей степени термохимического воздействия CMAS в этой области. Однако локальный химический анализ отличается от исходного состояния, что указывает на взаимодействие элементов CMAS с пленкой TGO, формирующейся на границе связующий слой/керамика в процессе отжига. В результате, здесь возможно выделение вторичных кристаллических фаз на основе Al_2O_3 . Об этом свидетельствуют, в частности, высокие значения микротвердости керамического слоя вблизи границы TGO/YSZ. На микроструктурах зафиксированы экстремально тонкие участки TGO (менее 0,5 мкм), указывающие на растворение TGO в CMAS. Термомеханические свойства вновь образованных соединений на границе с TGO увеличивают восприимчивость покрытия к скалыванию.

В соответствии с результатами анализа времени до разрушения покрытия в процессе отжига при 1210 °C наиболее эффективным является введение в верхний слой керамики оксидов Al_2O_3 и Gd_2O_3 (до 24 мас. %). Поскольку твердые соединения ZrO_2 и Al_2O_3 существенно не смешиваются, оксид Al_2O_3 взаимодействует со CMAS, повышая его температуру плавления и вязкость, что снижает эффективность проникновения CMAS в керамику [16]. Кроме того, результаты химического анализа показывают достаточно высокую концентрацию иттрия на поверхности покрытия после отжига под воздействием CMAS.

Наибольший положительный эффект обнаружен при градиентном легировании верхнего слоя керамики оксидом Gd_2O_3 . В этом случае отмечена минимальная диффузия иттрия в слой CMAS, по сравнению с исходным состоянием, и наименьшая глубина проникновения элементов CMAS в процессе отжига в течение 10 ч. Высокую стойкость плавленного монокристаллического YSZ с кубической структурой против воздействия CMAS можно объяснить как отсутствием пор, так и более высоким содержанием оксида иттрия [16].

С точки зрения дальнейшего повышения стойкости конденсационных ТБП против CMAS перспективным представляется оптимизация состава градиентных поверхностных зон керамического слоя в результате введения в состав частично или полностью стабилизированного YSZ смеси различных оксидов, в том числе тугоплавких и редкоземельных металлов. Применение одностадийной технологии нанесения градиентных ТБП путем испарения композиционного керамического слитка, имеющего вставки этих оксидов в донной части слитка [12, 13], обеспечит высокую эффективность использования дорогостоящих редкоземельных оксидов.

Авторы выражают глубокую признательность сотруднице нашего института Л.А. Крушинской за оказанную помощь в подготовке и исследовании образцов.

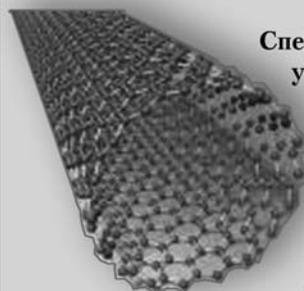
1. *Damage mechanisms, life prediction and development of EB-PVD thermal barrier coatings for turbine airfoils* / T. Strangman., D. Raybould, A. Jamel, W. Baker // Surf. coat. Technol. — 2007. — **202**. — P. 658–664.
2. *Levi C.G. Emerging materials and processes for thermal barrier systems* // Curr. opin. solid state mater. Sci. — 2004. — № 38. — P. 77–91.
3. *Wellman R, Whiteman G, Nicholls I.R. CMAS Corrosion of EB-PVD TBC: identifying the minimum level to initiate damage* // Intern. J. refract. met. hard mater. — 2010. — **28**, № 1. — P. 124–132.
4. *Kramer S., Yang I., Levi C.G. Thermomechanical interaction of thermal barrier coatings with molten CaO–MgO– Al_2O_3 – SiO_2 (CMAS) deposits* // J. American ceram. soc. — 2006. — **89**, № 10. — P. 3167–3175.
5. *Influence of EB-PVD TBC microstructure on thermal barrier coating performance under cyclic oxidation conditions* / P. Leyen, U. Schulz, B. Pint, I. Wright // Surf. coat. technol. — 1999. — **120–121**. — P. 68–76.
6. *Environmental degradation of thermal-barrier coatings by molten deposits* / C.G. Levi, J.W. Hutchinson, M.-H. Vidal-Setif, C.A. Johnson // MRS Bulletin. — 2012. — **37**. — P. 932–947.
7. *CMAS degradation of environmental barrier coatings* / K. Grant, S. Kramer, J. Lofvander., C.G. Levi // Surf. Coat. Technol. — 2007. — **202**. — P. 653–657.
8. *A delamination mechanism for the thermal barrier coatings to CMAS infiltration* / C. Mercer, S. Faulhaber, A. Evans, R. Darolia // Acta Mater. — 2005. — **53**. — P. 1029–1039.
9. *Kramer S., Yang J., Levi C.G. Infiltration – inhibiting reaction of gadolinium zirconate thermal barrier coatings with CMAS melts* // J. American ceram. soc. — 2008. — **91**, № 2. — P. 576–583.
10. *CMAS-resistant thermal barrier coatings (TBC)* / A.K. Rai, R.S. Bhattacharya, D.E. Wolfe, T.J. Eden // Intern. J. Appl. Ceram. Tec. — 2010. — **7**, № 5. — P. 662–674.
11. *Mechnich P., Braue W., Schulz U. High-temperature corrosion of EB-PVD yttria partially stabilized zirconia thermal barrier coatings with an artificial volcanic ash overlay* // J. American ceram. Soc. — 2011. — **94**, is. 3. — P. 925–931.
12. *Movchan B.A., Yakovchuk K.Yu. Graded thermal barrier coatings, deposited by EB-PVD* // Surf. coat. technol. — 2004. — **188–189**. — P.85–92.
13. *Movchan B.A., Yakovchuk K.Yu. Advanced graded protective coatings, deposited by EB-PVD* // Mater. Sci. Forum. — 2007. — **546–549**. — P. 1681–1688.
14. *10 Years-activities at onera on advanced thermal barrier coatings* / M.-P. Bacos, J.-M. Dorvanc, S. Landais et al. // Aerospace lab. — 2011. — Is. 3. — P. 1–14.
15. *Degradation of EB-PVD thermal barrier coatings caused by CMAS deposits* / Hui Peng, Lu Wang, Lei Guo et al. // Prog. Nat. Sci.: Mater. Inter. — 2012. — **22**. — P. 461–467.
16. *Drexler J.M., Ortiz A.L., Padture N.P. Composition effect of thermal barrier coatings ceramics on their interaction with molten Ca–Mg–Al-silicate (CMAS) glass* // Acta Mater. — 2012. — **60**. — P. 5437–5447.

Present state-of-the-art of investigations on mechanism of fracture of thermal barrier coatings with external ceramic layer on the base of a partially stabilized zirconium dioxide $ZrO_2-8\% Y_2O_3$ (YSZ) as a result of interaction with oxides of calcium, magnesium, aluminium and silicon (CMAS) at high temperature was analyzed. Results of investigations of CMAS interaction with different variants of condensation coatings with external ceramic layer YSZ, deposited by a single-stage electron beam technology, including gradient coatings with additions of Al_2O_3 , B_2O_3 and Gd_2O_3 in the process of air annealing at 1210 °C are given. The change of chemical composition, microstructure and microhardness of external ceramic layer $ZrO_2-8\% Y_2O_3$ with additions after annealing was investigated. It was found that in the annealing process the penetration of molten CMAS along the boundaries of columnar crystallites of ceramic layer and its chemical interaction with YSZ, accompanied by decrease in content of yttrium oxide in YSZ are occurred. Moreover, diffusion of CMAS to the interface with metallic sublayer and interaction with the layer on aluminium oxide base is also observed that can lead to premature fracture of the coating. It is shown that the condensation coatings with external ceramic layer, having a gradient distribution of gadolinium oxide, are characterized by the highest fracture resistance under the effect of CMAS. Ref. 16., Figs. 7.

Key words: *electron beam evaporation and condensation in vacuum; gradient thermal barrier coatings; external ceramic layer $ZrO_2-8\% Y_2O_3$; interaction of CMAS with $ZrO_2-8\% Y_2O_3$ at high temperature; increase in life of ceramic layer; additions of Al_2O_3 , B_2O_3 , Gd_2O_3 in $ZrO_2-Y_2O_3$*

Поступила 24.05.2013

СВЕРХПРОЧНОЕ УГЛЕВОЛОКНО СДЕЛАЕТ САМОЛЕТЫ ЛЕГЧЕ



Специалисты создали новые суперпрочные углеродные волокна, покрытые углеродными нанотрубками.

Композиционные материалы на основе углепластика в последние годы очень широко используются для снижения веса различных изделий.

Данные композиты по прочности сравнимы с титаном и алюминием, но при этом намного легче. Так, использование углепластика позволило снизить вес самолетов Boeing 787 и Airbus A380 на 20 %.

Ученые из Массачусетского технологического института уже определили, что следующее поколение летательных аппаратов потребует еще более

легких и прочных композиционных материалов на основе углеродных волокон, покрытых углеродными нанотрубками. Подобный композит может быть в сотни раз прочнее стали и при этом иметь вес всего в одну шестую веса аналогичной стальной конструкции. На практике это означает существенную экономию топлива, увеличение скорости и запаса хода автомобилей, самолетов, спутников и т.д. без ущерба для безопасности. Однако существенным препятствием для производства таких композитов стали процессы, происходящие на наноуровне. Ученые, которые пытались вырастить углеродные нанотрубки на углеродных волокнах, обнаружили, что это приводит к значительному ухудшению прочности несущих волокон.

Команда специалистов из Массачусетского технологического института наконец определила причину этой деградации волокон и разработала методику производства углепластика нового поколения. Новое волокно, покрытое нанотрубками, вдвое прочнее углеволокна предыдущего поколения и при этом лучше проводит электрический ток. Также изготовление нового типа волокон легко интегрировать в существующие технологические процессы по производству композитов.

Поначалу ученые предположили, что причиной деградации волокон в процессе наращивания нанотрубок является катализатор на основе железа, но исследование показало, что железо вызывает потерю прочности лишь на 15 %.

Главной причиной деградации оказалось неизвестное механохимическое явление, связанное с потерей натяжения волокна при нагреве выше определенной температуры.

Чтобы защитить углеволокно от железа, специалисты MIT разработали специальное полимерное покрытие K-PSMA, которое защищает волокно от воздействия железа. Кроме того, покрытие позволило на 300 °C снизить температуру в процессе изготовления нового композита, что решило проблему напряжения волокна и его деградации. При этом получился полезный «побочный эффект» в виде снижения энергопотребления при одновременном повышении прочности углеволокна.

<http://vpk.name>