

Взаимодействие керамических материалов для термобарьерных покрытий
с расплавом CMAS ($\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$)

В.Б. Кульметьева, П.А. Брандт

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
г. Пермь, Россия*

С помощью рентгенофазового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния света исследовано влияние расплава $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ стекла (CMAS) на фазовый состав керамики на основе $\text{ZrO}_2\text{-}8\text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и цирконата РЗЭ при температуре 1300 °С в течение 5 ч. Показано, что керамические материалы, содержащие редкоземельные элементы, активно взаимодействуют с расплавом стекла, образуя соединение $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$.

Ключевые слова: CMAS коррозия, $\text{ZrO}_2\text{-}8\text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, цирконат РЗЭ, термобарьерные покрытия

Введение

Термобарьерные покрытия (ТВС) широко используются для обеспечения работы металлических компонентов турбинных двигателей при высоких температурах. В настоящее время в качестве верхнего керамического слоя ТВС для лопаток ГТД наиболее широко применяют ZrO_2 , содержащий 6-8 масс.% Y_2O_3 . Однако его применение ограничено рабочей температурой не более 1200 °С, что связано с изменением фазового состава, высокой скоростью спекания, низкими стойкостью к коррозии и сопротивлением диффузии кислорода. Наиболее перспективным материалом для замены ZrO_2 , применяемого в настоящее время, рассматриваются цирконаты системы $\text{ZrO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln}=\text{Y, La, Nd, Sm, Gd}$). Данные материалы наиболее полно отвечают всем требованиям, предъявляемым к материалам ТВС, таким как более низкая теплопроводность, устойчивость к спеканию [1, 2].

Для верхнего керамического слоя ТВС при высоких температурах эксплуатации возможна коррозия со стеклом CMAS ($\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$), образующегося в результате попадания кремнистых минералов (пыль, песок, вулканический пепел, мусор взлетно-посадочной полосы) из воздуха. При высоких температурах расплавленный CMAS проникает в пористую структуру ТВС за счет капиллярного действия, что приводит к быстрому изменению коэффициента теплового расширения на стадии охлаждения и разрушению структуры ТВС [3, 4].

Установлено, что ТВС с хорошей устойчивостью к CMAS должны активно взаимодействовать с его расплавом, что приводит к быстрой кристаллизации тугоплавкой оксидной фазы, которая образует герметизирующий слой, останавливая дальнейшее проникновение расплавленного CMAS [2].

Целью данной работы является изучение влияния CMAS коррозии на керамический материал на основе цирконатов РЗЭ для дальнейшего его использования в качестве ТВС.

Методики эксперимента и исследований

Порошок для синтеза цирконатов РЗЭ получали методом обратного соосаждения по методике [5]. В качестве источника редкоземельных элементов использовали концентрат РЗЭ в виде карбонатов производства ОАО "Соликамский магниевый завод" (Россия), содержание оксидов в котором составляло (мас. %): La_2O_3 – 61,2; Nd_2O_3 – 25,5; Pr_6O_{11} – 10,3; CeO_2 – 0,0065; Nb_2O_5 – 0,09; CaO – 0,67; SrO – 0,05; Fe_2O_3 – 0,02; TiO_2 – 0,10. В настоящее время для нанесения теплозащитных покрытий применяют ZrO_2 , стабилизированный 6-8 мас. % Y_2O_3 . Поэтому для проведения сравнительного анализа поведения керамики на основе цирконатов РЗЭ был синтезирован порошок ZrO_2 с 8 мас. % Y_2O_3 . Также был синтезирован порошок цирконата лантана $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

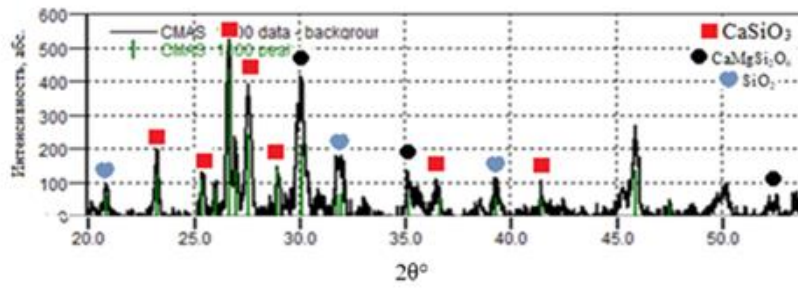
Для проведения испытаний на горячую коррозию, был выбран, следующий состав CMAS – 33,2% CaO , 6,5% MgO , 11,8% Al_2O_3 , 48,5% SiO_2 (везде мас. %). Этот состав отражает средний состав отложений на лопастях в эксплуатируемых авиационных двигателях и наиболее часто встречается в литературе.

Для проведения испытаний на горячую коррозию были сделаны смеси керамики и стекла в соотношении 3:1. Полученные составы перемешивали в спирте (ПВС) и спрессовывали в таблетки 1 г. Затем проводили отжиг при 800 °С, 1 ч для удаления временной связки. Испытания проводили при температуре 1300 °С с изотермической выдержкой в течение 5 ч со скоростью нагрева 10 °С/мин.

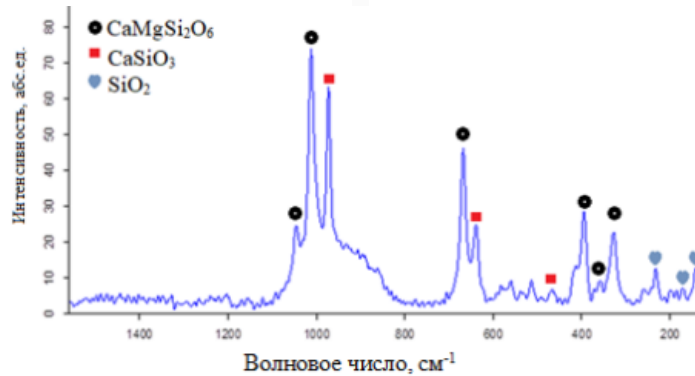
Для изучения химического состава стекла проводили энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ на спектрометре EDX-800HS (Shimadzu, Япония) с использованием Rh-излучения. Фазовый состав образцов изучали методом спектроскопии комбинационного рассеяния света и рентгенофазовым анализом. КР-спектры получали на многофункциональном спектрометре комбинационного рассеяния света «SENTERRA» (Bruker, Германия) при длине волны излучающего лазера 532 нм. Рентгенофазовый анализ стекла и образцов после испытаний проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (Япония) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения.

Результаты и их обсуждения

По результатам рентгенофлуоресцентного анализа химический состав синтезированного CMAS состоит из SiO_2 – 53,34%; CaO – 30,40%; Al_2O_3 – 10,67%; MgO – 5,42%. Фазовый состав стекла содержит большое количество волластонита CaSiO_3 , также присутствуют диопсид $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ и кристобалит SiO_2 (рис.1).



а



б

Рисунок 1 – Дифрактограмма (а) и КР-спектр (б) стекла (CMAS)

По данным КР спектроскопии и рентгеновской дифракции после 5 ч коррозии под воздействием расплава CMAS в образцах на основе $ZrO_2-8Y_2O_3$ существенных изменений фазового состава не обнаружено (рис.2). В КР спектре отмечено наличие линий, соответствующих тетрагональному диоксиду циркония на фоне аморфного гало. По литературным данным при увеличении времени выдержки могут образовываться ZrO_2-m , $ZrSiO_4$ и др. соединения [4].

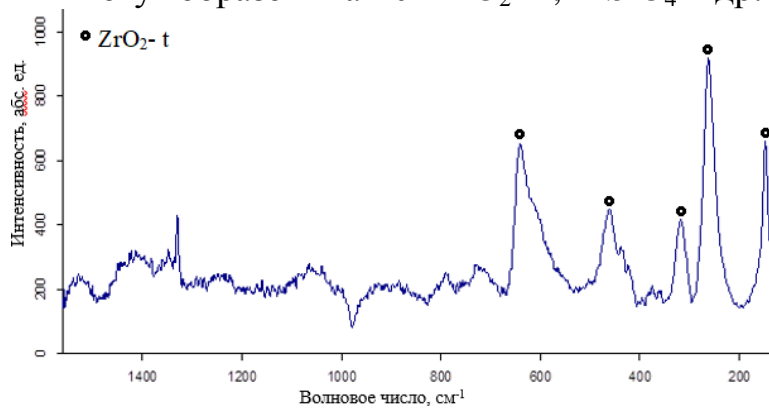


Рисунок 2 - КР-спектр $ZrO_2-8Y_2O_3 + CMAS (3:1)$, 1300 °С, 5 ч

У образцов на основе $La_2Zr_2O_7$ и цирконатов РЗЭ после изотермической выдержки при 1300 °С в течение 5 ч отмечено взаимодействие расплава стекла с керамикой, что сопровождается распадом исходной структуры цирконата РЗЭ со структурой пирохлора и образованием новых соединений, таких как Ла-апатит $Ca_2La_8(SiO_4)_6O_2$ и различных соединений силикатов (рис.3). По литературным данным образование Ла-апатита формирует плотный барьерный слой, что способствует сопротивлению коррозии.

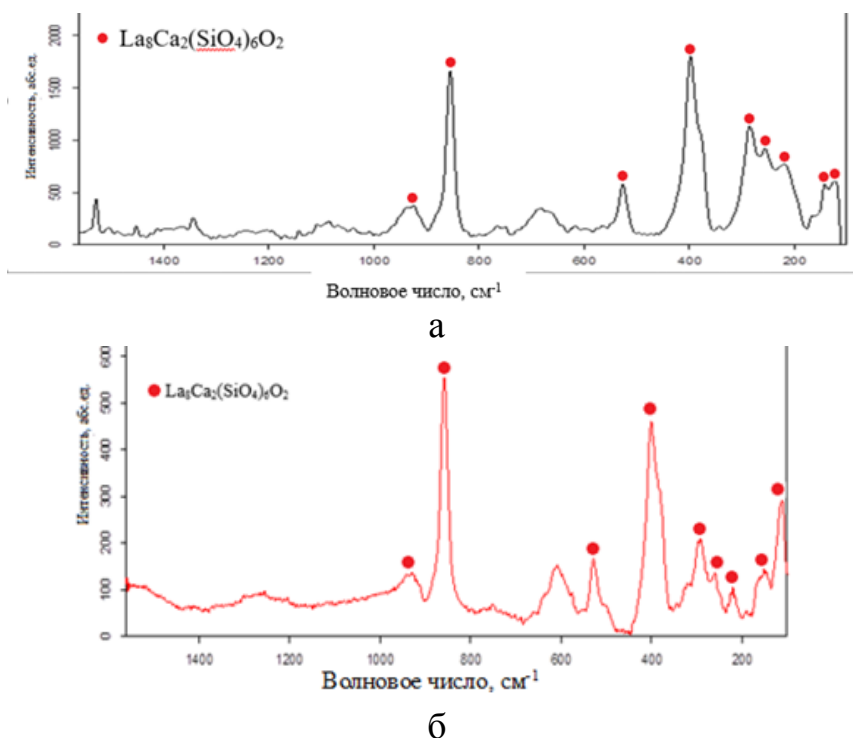


Рисунок 3 – КР-спектры образцов $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (а) и цирконата РЗЭ (б) с CMAS после выдержки при $1300\text{ }^\circ\text{C}$, 5 ч

Таким образом, проведенные испытания показали керамика, содержащая оксиды РЗЭ, активно вступает в реакцию с расплавом стекла с образованием барьерного слоя.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Пермского края в рамках научного проекта № 19-48-590007.

Научный руководитель: к.т.н., доцент кафедры МКМК ПНИПУ Кульметьева Валентина Борисовна.

Библиографический список

1. Lakiza S. M. [et all] Thermal barrier coatings: current status, search, and analysis // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2018. Vol. 57, no. 1-2. P. 82-113.
2. Zhang J. [et all] Lanthanum zirconate based thermal barrier coatings: A review // Surface & Coatings Technology. 2017. Vol. 323. P. 18–29.
3. Kramer S., Yang J., Levi C. Thermochemical Interaction of Thermal Barrier Coatings with Molten $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CMAS) Deposits // Journal of the American Ceramic Society. 2006. Vol. 89. no. 10. P. 3167-3175.
4. Yan Z. [et all] Effects of laser glazing on CMAS corrosion behavior of Y_2O_3 stabilized ZrO_2 thermal barrier coatings // Corrosion Science. 2019. Vol. 157. P. 450-461.
5. Кульметьева В. Б., Сибирякова Е. А., Шемелина А. Д. // Применение концентрата РЗЭ для синтеза цирконата // Инновационные технологии в материаловедении и машиностроении: материалы 4-й науч.-практ. конф. с междунар., (г. Пермь, 23-27 сент. 2019 г.). - Пермь: Изд-во ПНИПУ, 2019. - С. 141-144.