

Термические и теплофизические свойства теплозащитных покрытий на основе цирконата лантана

И. В. Мазилин, Л. Х. Балдаев, Д. В. Дробот, А. М. Ахметгареева,
А. О. Жуков, А. Г. Хисматуллин

В рамках разработки теплозащитных покрытий (ТЗП) нового поколения для современных и перспективных высокотемпературных газотурбинных двигателей (ГТД) получены покрытия на основе цирконата лантана ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$). Методами электронной микроскопии и рентгенофазового анализа исследованы их состав и структура, отмечены изменения, происходящие в процессе плазменного напыления и длительной термообработки по сравнению с исходным материалом. Методами термического анализа и лазерной вспышки изучены термические и теплофизические свойства покрытий, а также влияние на эти параметры длительной термообработки и параметров отжига исходных порошковых материалов. Показано, что после напыления покрытия на основе цирконата лантана обладают теплопроводностью 0,5 Вт/(м·К) (при 1000°C), которая после длительной термообработки возрастает до 1,5 – 1,7 Вт/(м·К).

Ключевые слова: теплозащитное покрытие, плазменное напыление, цирконат лантана, теплопроводность.

As part of the next generation thermal barrier coatings (TBC) development lanthanum zirconate ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) based coatings were obtained. Their chemical and phase composition were investigated by means of SEM (EDS) and XRD techniques. It was found that changes have taken place during plasma spraying and thermal treatment compared to the starting material. Using the thermal analysis and laser flash (LFA) techniques thermal and thermophysical properties of lanthanum zirconate coatings were determined. It was shown that as-sprayed coatings has a thermal conductivity of 0.5 W/(m·K) (at 1000°C) while after thermal treatment significant rising occurs up to 1.5 W/(m·K).

Keywords: thermal barrier coating, Air plasma spray, Lanthanum zirconate, Thermal conductivity

Введение

С момента запуска первого ГТД и по сей день прослеживается устойчивая тенденция к повышению температуры газа перед турбиной. Как для авиационных, так и наземных ГТД это приводит к улучшению удельных параметров работы двигателя: повышению удельной и лобовой тяги, увеличению КПД и удельной мощности, снижению расхода топлива и уровня выброса в атмосферу вредных веществ [1, 2]. В ходе реализуемых в настоящее время программ по созданию перспективных авиационных ГТД (INPTET, AMET, ADVENT) разрабатываются и проходят испытания новые материалы и технологии, обеспечивающие работу двигателя с максимальной

температурой газа 2200 К (Pratt & Whitney F135). Вместе с тем, температура газа в проектируемых энергетических газотурбинных установках большой мощности приближается к 1900 К (Mitsubishi M 701J) [3, 4], значительно сократив технологическое отставание от авиационных ГТД. При этом ресурс наиболее нагруженных деталей таких турбин должен превышать 25000 ч. Повышение температуры при сохранении или повышении ресурса и межремонтного периода определяет требования к конструкционным материалам. Жаропрочные суперсплавы на основе никеля и кобальта, которые являются основными материалами горячего тракта современных газотурбинных двигателей, приближаются к предельной температуре эксплуатации. Постоянно

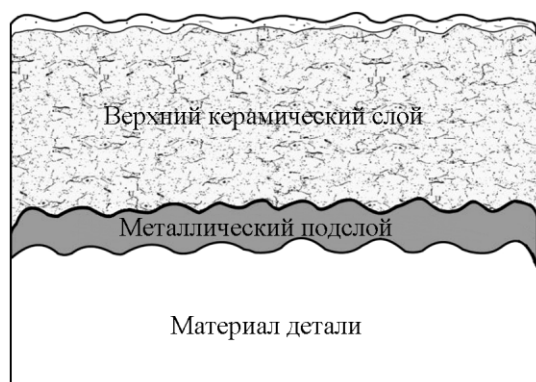


Рис. 1. Строение ТЗП.

идёт совершенствование их составов и способов получения — сплавы четвертого поколения легированы рением и рутением, что значительно увеличивает их стоимость [5]. Параллельно активно развивается направление, связанное с совершенствованием эксплуатационных характеристик за счёт применения защитных покрытий.

Традиционно для защиты лопаток и других деталей ГТД от воздействия высоких температур, эрозионного износа и коррозии используются теплозащитные покрытия (ТЗП). Современное ТЗП состоит из нескольких слоев (рис. 1). На поверхность детали сначала наносится металлическое жаростойкое покрытие для защиты от высокотемпературной коррозии и окисления. Сегодня самыми распространенными материалами являются сплавы систем $MCrAlY$ ($M = Ni, Co$) или $Ni(Pt) - Al$ — они термически и химически совместимы с суперсплавами, из которых изготавливают детали ГТД, и оказывают минимальное влияние на их свойства. Жаростойкие покрытия традиционно наносят методами плазменного напыления (на воздухе или в вакууме), высокоскоростного напыления и рядом вакуумно-плазменных методов. В ходе эксплуатации на поверхности жаростойкого покрытия образуется слой оксидов роста преимущественно в виде $\alpha-Al_2O_3$. Его формирование должно быть медленным, фазово-однородным и бездефектным. Такой слой имеет очень низкую анионную диффузионную способность и, благодаря этому, создает превосходный диффузионный барьер, замедляя дальнейшее окисление металлического подслоя.

Верхний керамический слой ТЗП призван снизить температуру детали за счет низкой теплопроводности. Уже более 35 лет для этой цели используют материалы на основе диоксида циркония, стабилизированного 6 – 8 масс.% оксидом иттрия (7YSZ). Этот материал обладает уникальным сочетанием

свойств [6, 7] — он имеет один из самых низких коэффициентов теплопроводности (2,3 Вт/(м·К) при 1000 °С для плотного материала) и стабильно высокий коэффициент теплового расширения ($11 \cdot 10^{-6}$ 1/°С в диапазоне 20 – 1000°С). Среди его недостатков необходимо указать дестабилизацию тетрагональной фазы $t'-YSZ \rightarrow m-YSZ + c-YSZ$, высокую анионную проводимость и, как следствие, высокую скорость спекания — это определяет максимальную температуру эксплуатации, которая оценивается в 1200 °С. Верхний керамический слой наносят различными способами — осаждением из газовой фазы в вакууме, рядом вакуумно-плазменных методов и методом плазменного напыления на воздухе; первые используют в основном для малогабаритных лопаток, а последний — для крупногабаритных деталей.

Сочетание многослойной структуры ТЗП и требуемых эксплуатационных условий делает его крайне сложной системой. По результатам анализа механизмов разрушения покрытий на основе диоксида циркония сформулирован ряд ключевых свойств, которыми должен обладать материал верхнего слоя ТЗП нового поколения [8 – 10]:

- температура плавления более 2000 °С;
- отсутствие фазовых переходов вплоть до температуры эксплуатации;
- низкая теплопроводность и коэффициент термического расширения, сопоставимый с таковым для никелевых сплавов;
- низкие анионная проводимость и скорость спекания и др.

С учетом этих требований ведут поиск соединений для потенциального применения в качестве верхнего слоя ТЗП. Наибольший интерес представляют цирконаты и гафнаты редкоземельных металлов со структурой пироклора (например, $La_2Zr_2O_7$), поскольку они обладают термической стабильностью вплоть до температуры плавления (около 2300 °С), крайне низкой теплопроводностью (1,6 Вт/(м·К) при 1000 °С для плотного материала) коррозионной стойкостью и практически не подвержены спеканию при температуре эксплуатации [8 – 10, 12 – 19]. Впервые этот материал получен авторами статьи [11]. В [12 – 19] представлены результаты исследования термических и теплофизических свойств покрытий на основе цирконата лантана для замены диоксида циркония в качестве верхнего слоя ТЗП. Также среди перспективных материалов выделяют флюориты (например, $La_2Ce_2O_7$) [8 – 10], перовскиты (например, $SrZrO_3$) [8 – 10, 20, 21], сложные шпинели (например, $LaMgAl_{11}O_{19}$) [8 – 10, 22 – 24] и легированный различными оксидами YSZ (Dy_2O_3 , TiO_2 , Gd_2O_3 , $Nd_2O_3 - Yb_2O_3$ и др.) [8 – 10, 25, 26].

Цель данной работы — исследование состава, структуры, теплофизических свойств теплозащитных покрытий на основе цирконата лантана и влияния на эти параметры исходных материалов, процессов напыления и термообработки.

Экспериментальная часть

Получение исходных материалов

Синтез порошков для напыления осуществлен методом распылительной сушки, который состоит в подаче в распылительный реактор раствора исходных солей прекурсоров (нитрата лантана и ацетата циркония) с противоточным нагревом их горячим воздухом. В реакторе, в зависимости от температуры, протекают процессы удаления растворителя, разложения солей и последующего синтеза. Полученный на выходе из сушилки полупродукт разделили. Одну часть прокалили в муфельной печи при температуре 1000 °С в течение 50 мин (порошок LZ5), а другую — при 1000 °С в течение 90 мин (порошок LZ9). Затем механически отселили необходимую фракцию (25 – 130 мкм), выход которой составил примерно 60 – 70 % для первого и примерно 35 – 40 % для второго порошка.

Нанесение покрытий

Для нанесения покрытий использована двояная установка плазменного напыления HVOF-P-2 (ТСЗП, Россия) с плазмотроном F4; в качестве плазмообразующего газа использована смесь аргона и водорода. Схематично процесс плазменного напыления показан на рис. 2. Порошки подавали в плазменный поток радиально под срез сопла плазмотрона под прямым углом через два инжектора диаметром 2 мм. Для подачи используют питатель PF 2/2 с двумя колбами; в качестве транспортирующего газа применен аргон. Скорость и траектория перемещения плазмотрона относительно образца задается на 6-осевом манипуляторе KUKA KR-15 с помощью программы.

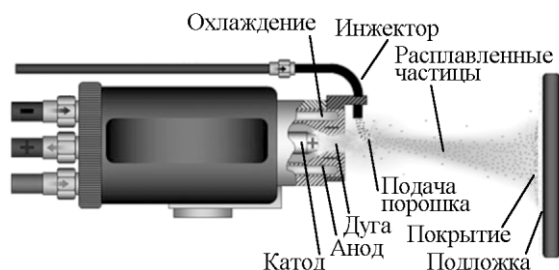


Рис. 2. Принципиальная схема плазменного напыления.

Режимы напыления порошков отрабатывали на плоских образцах (20X13) размером 90 × 20 × 2 мм с использованием методики планирования эксперимента и измерения параметров (температуры и скорости) частиц в режиме реального времени с помощью прибора NIR-Sensor (GTV GmbH, Германия).

Для исследования теплофизических свойств и термической стабильности были изготовлены образцы покрытий PLZ5 и PLZ9 толщиной более 1 мм. Предварительная подготовка образца состояла в очистке от загрязнений без дробеструйной обработки. По достижении необходимой толщины (900 – 1500 мкм), покрытие механически скалывали.

Термообработка покрытий

Термообработку образцов покрытий проводили в муфельной печи СНОЛ 2,5-15 при температуре 1250 °С. Печь с загруженными в корундовые тигли образцами нагревали 2 ч со скоростью ~20 °С/мин, затем выдерживали 6 ч при заданной температуре с последующим охлаждением. Цикл нагрева и охлаждения повторяли 4 раза, таким образом, суммарное время термообработки составило 24 ч.

Методы исследования и аналитический контроль

Химический анализ спрессованных из порошков таблеток и нанесенных на подложку покрытий проведен методом рентгенофлуоресцентного анализа на приборах OPTIM'X (Thermo Electron Corporation) и методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индукционно-связанной плазмой на приборах JY38 (Jobin Yvon) и ICAP 6300 (Thermo Electron Corporation).

Дифрактограммы порошков и покрытий получены на установке XRD 6000 (Shimadzu, Japan) с параметрами съемки: излучение — $\text{CuK}_{\alpha 1}$; диапазон углов — $2\theta = 10 - 100^\circ$; шаг — $\Delta 2\theta = 0,05^\circ$; скорость съемки — $2^\circ/\text{мин}$. Обработка дифрактограмм выполнена в среде FullProf Suite (WinPlotr; DicVol; Treor; FullProf; версия Jun2012). Проведено уточнение кристаллической структуры методом Ритвельда.

Термический анализ порошков для напыления и покрытий выполнен на дериватографе Q-1500D (MOM, Венгрия). Параметры съемки: нагрев до 1500 °С со скоростью 15 °С/мин. Распределение частиц порошка по размерам получено на лазерном дифрактометре DelsaTM Nano (BECKMAN COULTER, США).

Микроструктуру покрытий изучали на поперечных шлифах в соответствии со стандартом ASTM C633. Для исследования микроструктуры

покрытий, определения микротвердости, пористости и толщины покрытий на изготовленных микрошлифах использовали микроскопы: оптический Axiovet 40 MAT (Zeiss, Германия) и микроскоп-твердомер ZHV μ (Zwick/Roell, Германия).

Исследование микроструктуры порошков и покрытий, а также микроанализ включений проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе высокого разрешения Supra 50 VP (LEO, Германия), источником служил катод с полевой эмиссией. Микроскоп оборудован системой микроанализа INCA Energy+ Oxford (энергодисперсионный детектор Si(Li), разрешение 129 эВ на линии MnK α). Шлифы образцов с покрытиями для исследования предварительно подготовили промывкой в гексане с УЗ и напылением тонкой электропроводящей плёнки платины или золота. Изображения получали при помощи ИК-камеры (InLense), детекторов вторичных (SE2) и обратно-отраженных электронов (QBSD).

Измерение температуропроводности проводили на приборе LFA 457 MicroFlash™ (NETZSCH, Германия) импульсным методом (методом лазерной вспышки) согласно требованиям стандарта ASTM E-1461 на образцах покрытий в виде прямоугольных параллелепипедов с размерами 10 × 10 × 1,0 – 1,5 мм. Перед съемкой образцы покрывали слоем коллоидного графита для придания им одинакового коэффициента черноты. Измерение температуропроводности осуществляли в атмосфере аргона в диапазоне температур 20 – 1000 °С с шагом 100 °С. Удельная теплоемкость определена косвенно, путем сравнения сигнала повышения температуры образца (при прохождении теплового фронта) с сигналом повышения температуры образца сравнения, удельная теплоемкость которого в тех же условиях известна. В качестве стандарта использовали диски из материала Rucoseram 9606 известной толщины.

Результаты и их обсуждение

Исходные материалы для напыления

На рис. 3 приведены фотографии порошков цирконата лантана La₂Zr₂O₇, полученных методом распылительной сушки. Основная часть порошков имеет вид полых сфер размером от 24 до 130 мкм с толщиной стенки порядка 6 мкм. Процесс образования таких частиц в распылительной камере идёт по следующей схеме: при попадании капли раствора прекурсора в температурное поле с её поверхности начинает интенсивно испаряться растворитель, приводя к локальному пересыщению. Таким обра-

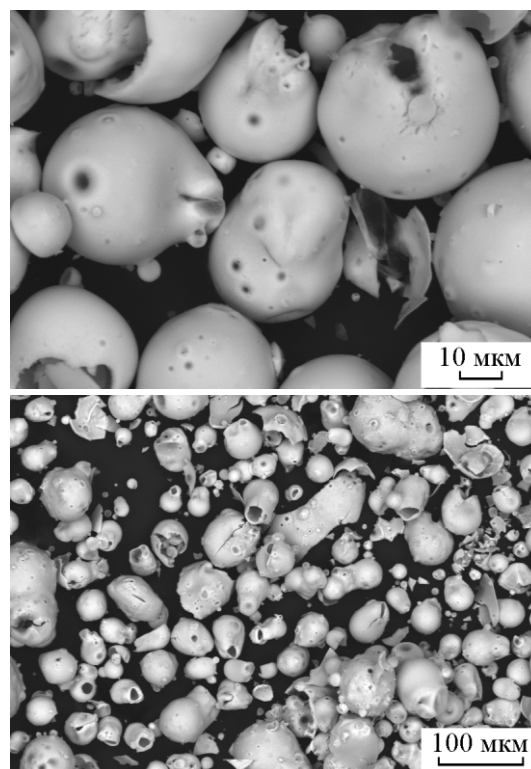


Рис. 3. СЭМ порошка LZ5.

зом формируется твердая оболочка, внутри которой находится раствор прекурсора в перегретом состоянии. Затем раствор закипает и выбрасывается из образовавшейся оболочки, образуя капли второго порядка. Распределение частиц порошка по размерам подтверждает выдвинутое предположение.

Физические свойства полученных порошков представлены в табл. 1. Морфология и способ получения порошка оказывает большое влияние на процесс напыления и свойства получаемых покрытий. Порошки в виде полых сфер, благодаря высокой текучести, легко подаются и равномерно прогреваются в плазменном потоке, приводя к снижению уровня напряжений в формируемом покрытии. Термический анализ (термогравиметрический (ТГ) и дифференциально-термический анализ (ДТА))

Таблица 1

Физические свойства полученных порошков цирконата лантана

Порошок	Насыпной вес, г/см ³	Текущность, с	Размер частиц, мкм		
			d_{10}	d_{50}	d_{90}
LZ5	0,55	160	30,59	40,86	67,40
LZ9	0,60	148	33,24	44,40	73,61

d_{10} — 90% частиц крупнее указанного размера, d_{50} — средний (медианный) размер частиц, d_{90} — 90% частиц мельче указанного размера.

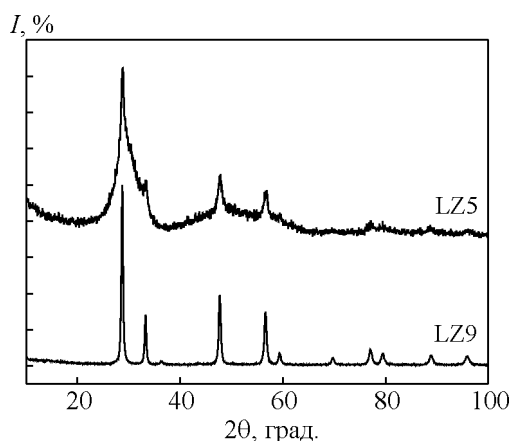


Рис. 4. Дифрактограммы порошков LZ5 и LZ9.

полученных порошков в диапазоне 20 – 1500°C показал, что порошки не имеют фазовых переходов и не разлагаются.

Дифрактограммы порошков представлены на рис. 4.

На дифрактограмме порошка LZ5 присутствуют 8 размытых максимумов, что свидетельствует о дефектности и низкой степени кристаллизации основной фазы. Для оценки параметров элементарной ячейки использовали структуру флюорита (пр.гр. $Fm\bar{3}m$, $a = 5,3982 \text{ \AA}$ ($\pm 0,0022 \text{ \AA}$), $M(8) = 16,5$). Пики сильно уширены, размер областей когерентного рассеяния (ОКР) составляет 5 нм. Порошок LZ9 представляет собой однофазный цирконат лантана $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора (пр.гр. $Fd\bar{3}m$, параметр элементарной ячейки $a = 10,7845 \text{ \AA}$ ($\pm 0,0006 \text{ \AA}$); $M(11) = 20,7$).

Отработка режимов напыления и получение толстых покрытий

Для выбора режима работы плазмотрона использована методика планирования эксперимента; выбран план двухуровневого частичного факторного анализа по четырём переменным (2^{4-1}) с центральной точкой, включающий 9 экспериментов. В качестве переменных приняты расход плазмообразующих газов: аргона (45 – 55 л/мин) и водорода (10 – 12 л/мин), ток дуги (600 – 700 А) и дистанция напыления (60 – 80 мм). В качестве отклика использовали данные анализа микроструктуры покрытия — толщину при одинаковом количестве проходов, пористость, наличие трещин и других дефектов.

По результатам анализа микроструктур покрытий выбран оптимальный режим работы плазмотрона, в соответствии с которым были изготовлены образцы покрытий PLZ5 и PLZ9 на основе порошков

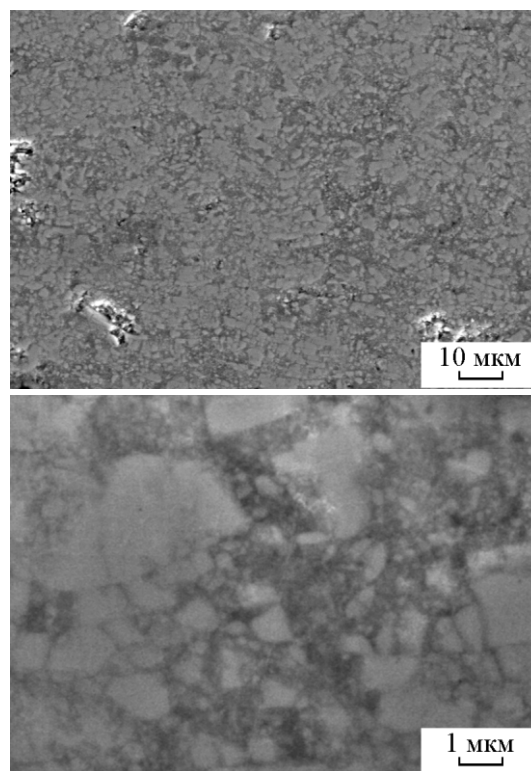


Рис. 5. Микроструктура покрытий PLZ9, полученных методом плазменного напыления (электронная микроскопия).

LZ5 и LZ9 для исследования на электронном микроскопе.

Микроструктуры покрытий представлены на рис. 5. Покрытия характеризуются однородностью, низкой пористостью, отсутствием трещин и других дефектов. В объеме покрытий заметны участки различных оттенков, что может быть вызвано высокой скоростью кристаллизации расплавленных частиц при ударе о подложку ($\sim 10^5 \text{ K/c}$) и неравновесностью процесса в целом. Для выделения областей с разным химическим составом был получен фазовый и химический контраст. При больших увеличениях ($\times 20000$) хорошо видно, что структуру покрытия составляют две основные фазы: крупные светлые зёрна угловатой формы находятся в матрице из очень

Таблица 2

Результаты химического анализа порошков и полученных на их основе покрытий

	Содержание, масс. %	
	La_2O_3	ZrO_2
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (расч.)	56,9	43,1
Порошки LZ5 и LZ9	54,7	42,8
Покрытие PLZ9	42,8	55,4
Покрытие PLZ5	42,9	54,0

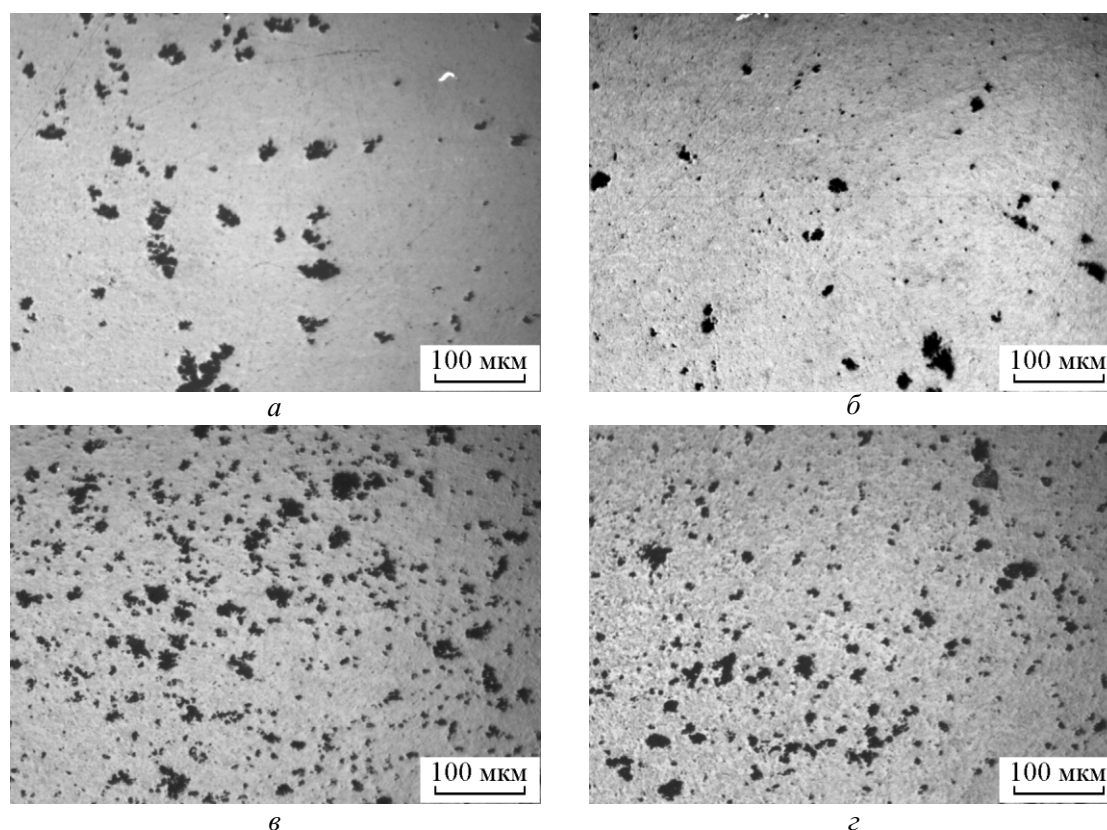


Рис. 6. Микроструктуры покрытий: а — PLZ5, б — PLZ9, в — PLZ5T, г — PLZ9T. а, б — до, в, г — после термообработки (оптическая микроскопия).

мелких тёмных зёрен. По данным микрорентгено-спектрального анализа, светлые зёрна угловатой формы содержат наибольшее количество лантана и их состав наиболее близок к стехиометрическому отношению ($\text{La} : \text{Zr} = 0,85 - 1 : 1$). Тёмные же участки содержат значительный избыток циркония ($\text{La} : \text{Zr} = 0,50 - 0,75 : 1$) — их состав выходит за пределы области гомогенности фазы $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, что позволяет предположить наличие свободного диоксида циркония после термообработки покрытия.

Для сравнения в табл. 2 представлены результаты химического анализа порошков и полученных на их основе покрытий. Недосток оксида лантана в покрытии можно объяснить тем, что при плазменном напылении происходит его частичное испарение, обусловленное разностью давлений пара [27].

По результатам анализа микроструктур покрытий на электронном микроскопе был подтвержден режим работы плазмотрона, в соответствии с которым изготовлены образцы толстых покрытий PLZ5 и PLZ9 (> 1 мм) на основе порошков LZ5 и LZ9 для изучения теплофизических свойств. Фотографии их микроструктур, полученные методом оптической микроскопии, представлены на рис. 6.

Покрытия однородные, отслоений от подложки или расслоений не обнаружено. Измеренные по поперечному сечению толщины покрытий PLZ5 и PLZ9: 1000 – 1050 мкм и 1250 – 1350 мкм, соответственно. Пористость обоих покрытий, рассчитанная по изображению поперечного сечения, составляет 3 – 7 % в зависимости от участка. Микротвёрдость покрытий PLZ5 и PLZ9, определенная методом индентирования по Виккерсу (нагрузка 200 г, время нагружения 10 с), составляет $\text{HV}_{0,2} = 180$ и $\text{HV}_{0,2} = 210$ кгс/мм² соответственно. По большому количеству и длине трещин вокруг следа от индентора можно предположить, что покрытие обладает низкой трещиностойкостью (рис. 7а).

Термообработка покрытий

Термообработку образцов покрытий PLZ5 и PLZ9 проводили в муфельной печи при температуре 1250°C в течение 24 ч. Микроструктуры покрытий PLZ5T и PLZ9T после термообработки, полученные методом оптической микроскопии, представлены на рис. 6б.

Однородность покрытий не нарушена, трещин и других дефектов не обнаружено. Микротвёрдость

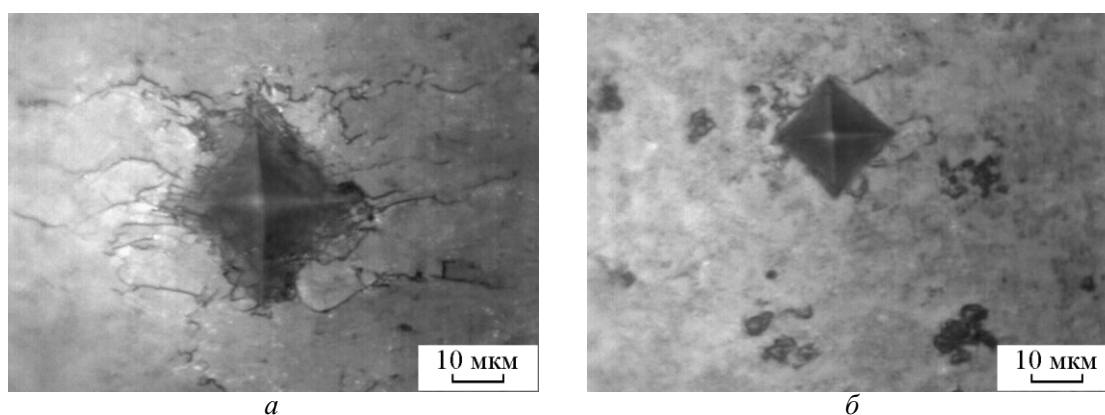


Рис. 7. Отпечатки индентора на образцах: а — PLZ9, б — PLZ9T (оптическая микроскопия).

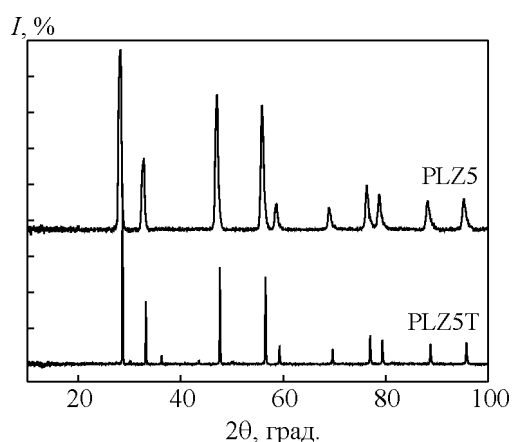


Рис. 8. Дифрактограммы покрытий после напыления (PLZ5) и после термообработки (PLZ5T).

обоих покрытий после термообработки повысилась более чем в 2,5 раза: от $HV_{0,2} \sim 200$ кгс/мм² до $HV_{0,2} = 500 - 600$ кгс/мм². Трещин вокруг следа от индентора стало заметно меньше (рис. 7б), что свидетельствует об увеличении трещиностойкости покрытия. Пористость обоих покрытий до термообработки почти в два раза ниже ($\sim 5\%$), чем после неё (до 10%) — это

может быть вызвано “замазыванием” мелких пор при подготовке шлифа из-за невысокой твердости.

Проведен рентгенофазовый анализ покрытий после напыления и термообработки, дифрактограммы представлены на рис. 8.

Основные параметры фаз, полученные после уточнения кристаллической структуры методом Ритвельда приведены в табл. 3. После напыления оба покрытия имеют структуру флюорита — пики, характерные для пирохлора (331 и 333) отсутствуют. Вероятно, это вызвано высокой скоростью кристаллизации. После термообработки образцов покрытий в течение 24 ч при температуре 1250°C их кристаллическая структура упорядочивается — происходит изменение структуры $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ от структуры флюорита к структуре пирохлора. Помимо основной фазы подтверждено наличие свободного диоксида циркония, который образовался из-за “выгорания” оксида лантана в плазменном потоке. Необходимо отметить, что размер областей когерентного рассеяния (ОКР) и содержание ZrO_2 в покрытии PLZ9T выше, чем в PLZ5T (табл. 3). Поскольку режимы напыления и последующей обработки покрытий идентичны,

Таблица 3

Параметры фаз покрытий после напыления и после термообработки						
Образец	Фаза	Пр.гр.	М-параметр	Содержание фазы, масс. %	Параметры ячейки, Å	Размер ОКР, нм
PLZ5	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ флюорит	Fm-3m	$M(10)=17,3$	100	$a = 5,4046$ ($\pm 0,0017$)	96
PLZ5T	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ пирохлор	Fd-3m	$M(12)=81,7$	94,6	$a = 10,7948$ ($\pm 0,0002$)	245
		P42/nmc		5,4	$a = 3,6012$ $c = 5,1992$	63
PLZ9	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ флюорит	Fm-3m	$M(10)=27,7$	100	$a = 5,3984$ ($\pm 0,0009$)	117
PLZ9T	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ пирохлор	Fd-3m	$M(12)=60,0$	91,8	$a = 10,7939$ ($\pm 0,0002$)	300
		P42/nmc		8,2	$a = 3,6010$ $c = 5,2066$	66

можно предположить, что это увеличение является следствием различия режимов термообработки исходного порошка.

Исследование теплофизических свойств покрытий

В немагнитных твёрдых телах, не проводящих электрический ток, теплоперенос осуществляется по двум основным механизмам — фононному, который является результатом колебаний кристаллической решетки (решеточная теплопроводность) и фотонному, возникающему за счёт излучения (радиационная теплопроводность) [28]. В зависимости от температуры вклад этих составляющих в общую теплопроводность материала значительно меняется. Преобладающим для диэлектриков в диапазоне температур эксплуатации ГТД (20 – 1400 °С) является фононный механизм, фотонный же начинает проявляться только в области высоких температур (обычно более 800 °С). Вклад в теплопроводность решеточной составляющей (k) определяется уравнением [27]:

$$k(T) = C_v(T) l_p(T) v, \quad (1)$$

где C_v — теплоёмкость, Дж/г/К; l_p — средняя длина свободного пробега фононов, м; v — скорость фононов, м/с.

Таким образом, для снижения фононной теплопроводности необходимо уменьшение длины свободного пробега фононов. Существование определенного значения l_p обусловлено рассеянием фононов на дефектах кристаллической решетки (в частности, вакансиях, атомах в междоузлиях, примесных атомах внедрения и замещения, дислокациях и границах кристаллитов) и других фононах. В данном случае четко прослеживается зависимость коэффициента теплопроводности от этих факторов.

На рис. 9а представлены полученные методом лазерной вспышки зависимости температуропровод-

ности образцов покрытий от температуры в диапазоне 20 – 1000 °С. Кривые имеют вид, характерный для температуропроводности диэлектриков выше температуры Дебая, которая определяется, в основном, фононным механизмом теплопереноса — она может быть грубо описана зависимостью $1/T$. Однако при температуре около 800 °С наблюдается рост температуропроводности, который может быть обусловлен увеличением доли фотонного механизма теплопереноса [29].

Измерив величины температуропроводности и удельной теплоёмкости, можно получить температурную зависимость коэффициента теплопроводности [28]:

$$\lambda(T) = \alpha(T) C_v(T) \rho, \quad (2)$$

где $\lambda(T)$ — коэффициент теплопроводности при данной температуре, Вт/(м·К), $\alpha(T)$ — измеренное значение температуропроводности, мм²/с, $C_v(T)$ — удельная теплоемкость, Дж/г/К, $\rho(T)$ — плотность, г/см³.

Расчет проведен в предположении, что энергия импульса света и его взаимодействие с образцом остаются неизменными, факторы теплопотерь тестируемого образца и образца сравнения близки.

На рис. 9б представлены расчётные кривые зависимости коэффициента теплопроводности образцов покрытий от температуры в диапазоне 20 – 1000 °С.

Очевидно, что теплопроводность образцов после термообработки (PLZ5T и PLZ9T) значительно выше, чем у образцов после напыления (PLZ5 и PLZ9). По данным рентгенофазового анализа и электронной микроскопии структура покрытий после напыления неоднородна: имеются области с различным химическим составом, а основная фаза имеет структуру дефектного флюорита. Кроме того, микроструктура покрытий после напыления содержит микротрещины, поры и границы между слоями, что обуслав-

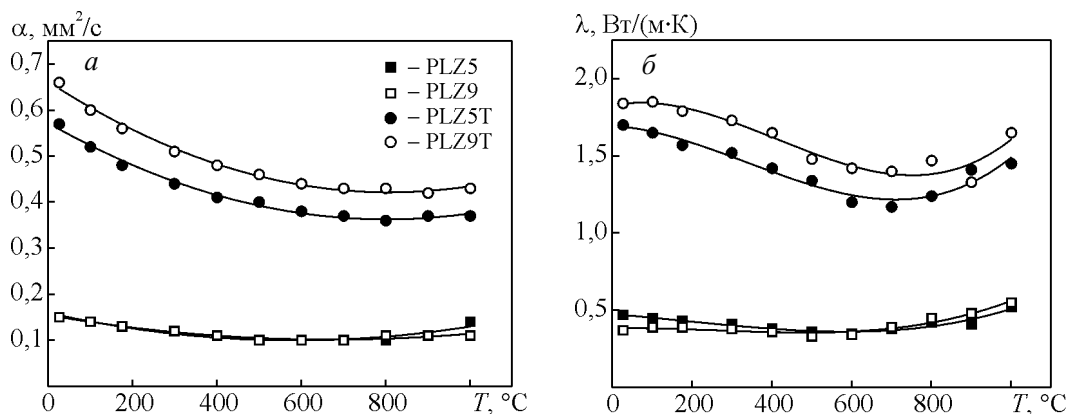


Рис. 9. Температурные зависимости: а — температуропроводности, б — коэффициента теплопроводности образцов покрытий.

ливают крайне низкие коэффициенты их теплопроводности (0,33–0,55 Вт/(м·К)). После термообработки структура упорядочивается и появляется свободный ZrO_2 , теплопроводность которого значительно выше: происходит “залечивание” дефектов и коэффициенты теплопроводности покрытий значительно увеличиваются, но всё же остаются ниже значений приведенных в [12] для плотных образцов цирконата лантана, полученных методом порошковой металлургии.

Следует отметить, что теплопроводность образцов после напыления (PLZ5 и PLZ9) практически не зависит от режима термообработки используемого для напыления порошка. Вероятно, это связано с тем, что основной вклад в снижение длины свободного пробега фононов вносит неупорядоченность кристаллической структуры материала и микроструктуры покрытия.

У образцов покрытий после длительной термообработки (PLZ5T и PLZ9T) такая зависимость прослеживается. Возникшая разность теплопроводности превышает возможную погрешность измерения. Поскольку после термообработки фактором неупорядоченности структуры можно пренебречь, скорее всего, разница вызвана снижением размера зерна основной фазы покрытия (245 и 300 нм, соответственно) и меньшим количеством ZrO_2 .

Заключение

В рамках направленного поиска теплозащитных покрытий нового поколения для современных и перспективных высокотемпературных газотурбинных двигателей получены покрытия на основе цирконата лантана. Исследованы состав и структура полученных покрытий, их термические и теплофизические свойства, а также влияние на эти параметры длительной термообработки и параметров отжига исходных порошковых материалов.

Полученные покрытия на основе цирконата лантана обладают длительной термической стабильностью и низкой теплопроводностью, что позволяет рассматривать их как перспективные материалы в качестве замены традиционных покрытий на основе диоксида циркония.

Литература

1. Иноземцев А.А., Нихамкин М.А., Сандрацкий В.Л. Основы конструирования авиационных двигателей и энергетических установок. Серия Газотурбинные двигатели. М.: Машиностроение, 2007, 208 с.
2. Feuerstein B., Knapp J., Taylor T., Ashary A., Bolcavage A., Hitchman N. Technical and economical aspects of current thermal barrier coating systems for gas turbine engines by

- thermal spray and EBPVD: A Review. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2008, v. 17, iss. 2, p. 199 – 213.
3. Ito E., Tsukagoshi K., Muiyama A., Masada J., Torigoe T. Development of key technology for ultra-high-temperature gas turbines. *Mitsubishi Heavy Industries Technical Review*, 2010, v. 47, no. 1, p. 19 – 25.
4. Заявка на патент JP2012102747 Thermal barrier coating, and gas turbine part and gas turbine using the same (Mitsubishi Heavy Industries)
5. Reed R.C. The superalloys: fundamentals and applications. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2006, 372 p.
6. Levi C. Emerging materials and processes for thermal barrier systems. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2004, v. 8, p. 77 – 91.
7. Cao X.Q., Vassen R., Stoevers D. Ceramic materials for thermal barrier coatings. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, v. 24, p. 1 – 10.
8. Cao X.Q. Application of rare earths in thermal barrier coating materials. *Journal of Material Science Technology*, 2007, v. 23, no. 1, p. 15 – 35.
9. Vassen R., Jarligo M., Steinke T., Mack D., Stoevers D. Overview on advanced thermal barrier coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2010, v. 205, p. 938 – 942.
10. Mauer G., Jarligo M., Mack D., Vassen R. Plasma-sprayed thermal barrier coatings: new materials, processing issues, and solutions. *Journal of Thermal Spray Technology*, Published Online, 2013, DOI 10.1007/s11666-013-9889-8
11. Фукан Ф., Кузнецов А.К., Келер Э.К. Цирконаты редкоземельных элементов и их физико-химические свойства. Часть 1. Цирконаты лантана, неодима и церия. *Известия АН СССР. Серия Химическая*, 1962, № 7, с. 1151 – 1157.
12. Vassen R., Cao X.Q., Tietz F., Basu D., Stoevers D. Zirconates as new materials for thermal barrier coatings. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, v. 83, iss. 8, p. 2023 – 2028.
13. Lehmann H., Pitzer D., Pracht G., Vassen R., Stoevers D. Thermal conductivity and thermal expansion coefficients of the lanthanum rare-earth-element zirconate system. *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, v. 86, no. 8, p. 1338 – 1344.
14. Radha A.V., Ushakov S.V., Navrotsky A. Thermochemistry of lanthanum zirconate pyrochlore. *Journal of Materials Research*, 2009, v. 24, no. 11, p. 3350 – 3357.
15. Cao X.Q., Vassen R., Jungen W., Schwartz S., Tietz F., Stoevers D. Thermal stability of lanthanum zirconate plasma-sprayed coating. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, v. 84, iss. 9, p. 2086 – 2090.
16. Cao X.Q., Vassen R., Tietz F., Stoevers D. New double-ceramic-layer thermal barrier coatings based on zirconia-rare earth composite oxides. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, v. 26, p. 247 – 251.
17. Xu Z., Zhong X., Zhang J., Zhang Y. Effects of deposition conditions on composition and thermal cycling life of lanthanum zirconate coatings. *Surface & Coatings Technology*, 2008, v. 202, p. 4714 – 4720.
18. Chen H., Gao Y., Tao S., Liu Y., Luo H. Thermophysical properties of lanthanum zirconate coating prepared by

- plasma spraying and the influence of post annealing. Journal of Alloys and Compounds, 2009, v. 486, p. 391 – 399.
19. Mauer G., Sebold D., Vassen R., Stoeber D. Improving atmospheric plasma spraying of zirconate thermal barrier coatings based on particle diagnostics. Journal of Thermal Spray Technology, 2012, v. 21, no. 3 – 4, p. 363 – 371.
 20. Ma W., Jarligo M.O., Mack D.E., Pitzer D., Malzbender J., Vassen R., Stover D. New generation perovskite thermal barrier coating materials. Journal of Thermal Spray Technology, 2008, v. 17, no. 5 – 6, p. 831 – 837.
 21. Jarligo M.O., Mack D.E., Mauer G., Vassen R., Stover D. Atmospheric plasma spraying of high melting temperature complex perovskites for TBC application. Journal of Thermal Spray Technology, 2010, v. 19, no. 1 – 2, p. 303 – 310.
 22. Gadow R., Lischka M. Lanthanum hexaaluminate — novel thermal barrier coatings for gas turbine applications — materials and process development. Surface and Coatings Technology, 2002, v. 151 – 152, p. 392 – 399.
 23. Bansal N., Zhu D. Thermal properties of oxides with magnetoplumbite structure for advanced thermal barrier coatings. Surface & Coatings Technology, 2008, v. 202, p. 2698 – 2703
 24. Zhang J., Zhong X., Cheng Y., Wang Y., Xu Z., Chen X., Ma H., Zhao Y., Cao X. Thermal-shock resistance of $\text{LnMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) with magnetoplumbite structure. Journal of Alloys and Compounds, 2009, v. 482, p. 376 – 381
 25. Zhu D., Miller R. Development of Advanced Low Conductivity Thermal Barrier Coatings. Технический отчет NASA/TM, 2004, 2004-212961.
 26. Zhu D., Nesbitt J., Barrett C., McCue T., Miller R. Furnace cyclic oxidation behavior of multicomponent low conductivity thermal barrier coatings. Journal of Thermal Spray Technology, 2004, v. 13, no. 1, p. 84 – 92.
 27. Margrave J.L. The Characterization of High Temperature Vapors. New York: Wiley, 1967, 555 p.
 28. Tritt T. Thermal conductivity: theory, properties, and applications. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2004, 290 p.
 29. Zhu D., Spuckler C. M. The lattice and thermal radiation conductivity of thermal barrier coatings: models and experiments. Технический отчет NASA/TM, 2010, 2010-215670.

Статья поступила в редакцию 25.03.2013 г.

Мазилин Иван Владимирович — ООО “Технологические системы защитных покрытий” (г. Москва), научный сотрудник, аспирант Московского государственного университета тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова (г. Москва). Специалист в области материаловедения и методов анализа веществ и покрытий, жаропрочных сплавов и теплозащитных покрытий, керамических материалов, газотермического напыления суспензий и растворов. E-mail: imazilin@gmail.com.

Балдаев Лев Христофорович — ООО “Технологические системы защитных покрытий” (г. Москва), доктор технических наук, генеральный директор. Специалист в области нанесения газотермических покрытий. E-mail: l.baldaev@tspc.ru.

Дробот Дмитрий Васильевич — Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова (г. Москва), доктор химических наук, профессор, член-корр. РАН, заведующий кафедрой. Специалист в области химии и технологии редких элементов и материалов на их основе. E-mail: dvdrobot@mail.ru.

Ахметгареева Алсу Магафурзяновна — ООО “Технологические системы защитных покрытий” (г. Москва), младший научный сотрудник. Специалист в области газотермического напыления материалов, пропитки газотермических покрытий неорганическими пропитывающими составами, создания шликерных покрытий. E-mail: alsu-ahmetgareeva@mail.ru.

Жуков Антон Олегович — ООО “Технологические системы защитных покрытий” (г. Москва), инженер-технолог 2-ой категории. Специалист в области газотермического напыления. E-mail: a.zhukov@tspc.ru.

Хисматуллин Амир Гайфуллович — ООО “ТСП” (г. Екатеринбург), ведущий технолог. Специалист в области методов синтеза сложных оксидных составов, жаропрочной керамики. E-mail: hag60@mail.ru.