

---

## Розробка нових термобар'єрних покриттів для аерокосмічної техніки

**Вячеслав Сироватка**

Відділ матеріалознавства та інженерії високостійких поверхневих шарів, Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича Національної академії наук України, Київ, Україна  
ORCID 0000-0001-5034-2656

### Для цитування цієї статті:

Сироватка Вячеслав. Розробка нових термобар'єрних покриттів для аерокосмічної техніки. International Science Journal of Engineering & Agriculture. Vol. 3, No. 1, 2024, pp. 24-31. doi: 10.46299/j.isjea.20240301.04

**Надійшла до редакції:** 27 листопада 2023 р.; **Схвалено:** 04 січня 2024 р.;

**Опубліковано:** 01 листопада 2024 р.

---

**Анотація:** проведені термоциклічні випробування плазмових покриттів з диоксиду цирконію. Вихідні порошки були отримані двома методами: кріохімічним та сумісним осадженням гідрооксидів з подальшою сушкою осаду на повітрі. Встановлено, що у випадку покриття з кріохімічного порошку, яке має більш тонкішу структуру та малу пористість, формується більш тонкий шар термозростаючого оксиду, чим для покриття з комерційного порошку ЦІ-7( $ZrO_2+7\%Y_2O_3$ ). Це спонукає підвищенню ресурсу роботи термобар'єрного покриття. Склад сплаву на границі сплав-окалина визначається відносною швидкістю дифузійних процесів у сплаві та зовнішньому керамічному шарі. Дифузія кисню здійснюється по границях зерен та в інших дефектних ділянках керамічного шару та металічної основи. У зв'язку з цим, необхідно наголосити, що структура шару, напиленого плазмовим методом, має специфічні дефекти у вигляді різного роду несучільностей (пор, порожнин і т.д.), наявність яких призводить до проходження в матеріал газоподібного кисню. За таких умов проходить переважно формування оксиду алюмінію ( $Al_2O_3$ ), щільність дисоціації якого значно нижча, ніж оксиду титану. Встановлено, що мікролегування  $\gamma$ -алюмінідів титану скандієм забезпечується їх жаростійкості, рафінування та модифікування структури із когерентним зв'язком між зміцнюючою та матричними фазами. Введення в покриття скандію дозволяє змінювати відношення термодинамічних активностей алюмінію та титану у бік утворення оксиду алюмінію ( $Al_2O_3$ ) на поверхні сплаву при окисленні завдяки розкислюючій дії скандію та утворенню дисперсних оксидних включень (оксидів скандію, наприклад,  $Sc_2O_3$ ).

**Ключові слова:** термобар'єрне покриття, диоксид цирконію, структура, пори, мікролегування, керамічний шар.

---

### 1. Вступ

На сучасному етапі розвитку аерокосмічної та авіаційної техніки виготовлення деталей з інтерметалідів, зокрема алюмінідів титану, є одним з чи не найперспективнішим напрямків підвищення службових характеристик. Їх виготовлення та дослідження необхідне з огляду на потенційну можливість зниження маси деталей, що є одним з найважливіших факторів для ракетної та авіаційної техніки, та на підвищення їх експлуатаційних характеристик [1-4]. Низька дифузійна рухливість компонентів в інтерметалідних фазах пов'язана з упорядкованістю їх кристалічної структури, збереження високої жаростійкості за рахунок утворення окалини, яка виконує роль захисного шару, низька питома вага алюмінідів титану – ось ті властивості, яким цей клас матеріалів завдячує своєю перспективністю. Температурний інтервал, у якому алюмініди зберігають свої властивості, як правило, не перевищує  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , тому в окремих випадках виникає необхідність формування на їх поверхні теплозахисного шару.

## 2. Об'єкт і предмет дослідження

У статті досліджувалися і вивчаються властивості алюмінідів титану з метою їх покращення за рахунок легування рідкоземельними металами, що не було розглянуто в інших працях, присвячених цій проблематиці.

## 3. Мета та задачі дослідження

Мета роботи – дослідити вплив мікроструктури покриттів, яка залежить від структури вихідних порошків, на властивості ТБП, а саме на ступінь та швидкість окислення підкладки з інтерметаліду титану з покриттям з  $ZrO_2$ , порошки якого отримані різними методами; створити ТБП з покращеними властивостями, які б відповідали потребам сучасної аерокосмічної галузі.

## 4. Аналіз літератури

Термобар'єрні покриття (ТБП) широко використовуються для захисту гарячих ділянок аерокосмічної техніки від зносу, ерозії та високотемпературної деградації, мають широке застосування у соплах ракет, камерах згоряння, лопатках газотурбінних двигунів. ТБП - це термоізолюючий шар матеріалу достатньої товщини та міцності, який забезпечує суттєву різницю температур між собою та поверхнею покриття [5-8].

Зовнішній керамічний шар – це термоізолюючий, стійкий до деформації оксид. Найбільше розповсюдження для напилення зовнішнього шару має  $ZrO_2$ , частково стабілізований  $Y_2O_3$ . Цей оксид має низьку теплопровідність та мінімальну температурну чутливість [9-11]. Перспективним для створення термобар'єрних покриттів є використання наноструктурних керамічних порошків [12]. Використання наноструктурних матеріалів для плазмового напилення потребує отримання агломерованих порошків, розмір часток яких забезпечує високу плинність і відповідно нормальний процес напилення.

Плазмове напилення є одним з основних методів нанесення ТБП з діоксиду цирконію. Використання плазмового ТБП обумовлено його високою продуктивністю та універсальністю, що дозволяє наносити металічні керамічні матеріали заданого хімічного та фазового складу у вигляді покриттів значної товщини [13].

Відомо, що термозростаючий оксид (ТЗО) має вирішальний вплив на міцність ТБП. При охолодженні системи у цьому шарі накопичуються значні залишкові напруження (3-6 ГПа) переважно через різницю коефіцієнтів термічного розширення. Напряга також з'являється при рості ТЗО  $\sim 1$  ГПа). ТБП мають відносно високу жорсткість у площині та обмежений опір деформації, яка породжує рушійні сили для розшарування. Виходячи з цього, бажано, щоб товщина ТЗО-шару була якомога меншою.

Як підкладку для напилення ТБП було обрано сплав  $TiAlCrSc$  [14]. Встановлено, що мікролегування  $\gamma$ -алюмінідів титану скандієм забезпечується їх жаростійкості, рафінування та модифікування структури із когерентним зв'язком між зміцнюючою та матричними фазами. Скандій-ефект полягає у зміні відношення термодинамічних активностей алюмінію та титану у бік утворення оксиду алюмінію на поверхні сплаву при окисленні завдяки розкислюючій дії скандію та утворенню дисперсних оксидних включень.

## 5. Методи досліджень

На циліндричні зразки з  $TiAlCrSc$  сплаву були нанесені покриття з двох порошків: наноструктурованого, отриманого за кріотехнологією та комерційного ЦИ-7, отриманого спільним осадженням гідрооксидів [15].

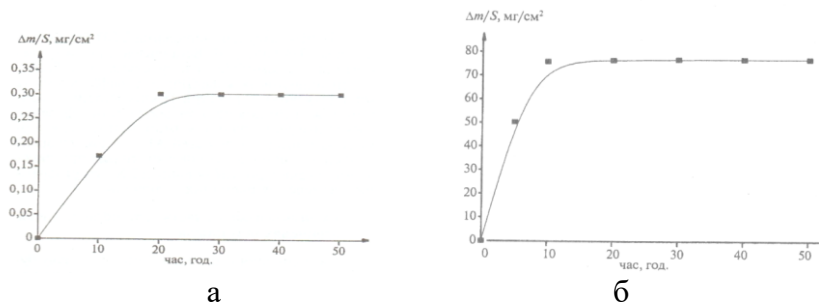
Наноструктурний порошок діоксиду цирконію був отриманий за кріотехнологією. Розмір часток порошоків визначався за допомогою приладу SK LASER MICRON SIZER PRO-7000, фірми „Sensin” (Японія). Часточка порошку ЦИ-7 має середній розмір 46,3 мкм, а порошок, отриманого за кріохімічною технологією 27,8 мкм. Питома поверхня була визначена хроматографічним методом і становила для комерційного порошку 12,66 м<sup>2</sup>/г. Крім того, було виміряно насипну щільність, яка становила 0,551 г/см<sup>3</sup>. Для порошоків, отриманих за кріохімічною технологією, питома поверхня становить 22,08 м<sup>2</sup>/г, в той час як теоретично розраховане її значення 0,04 м<sup>2</sup>/г, що свідчить про наноструктуру порошку. Насипна щільність порошку, отриманого за кріохімічною технологією, становила 0,56 г/см<sup>3</sup>.

Покриття наносились плазмовим методом, товщина шару – 250 мкм. Напилення проводили на установці – УПУ-3Д, дистанція напилення складала 100 мм, напруга – 70В, сила струму – 550 А. Були проведені термоциклічні випробування напилених покриттів у камерній печі на повітрі при T = 900 °С протягом 50 годин, тривалість одного циклу 10 годин. За допомогою електронного мікроскопа „CamScan-4” було досліджено мікроструктур покриттів.

## 6. Результати досліджень

На рис.1 представлено результати випробування напилених покриттів на повітрі при T=900 °С протягом 50 годин.

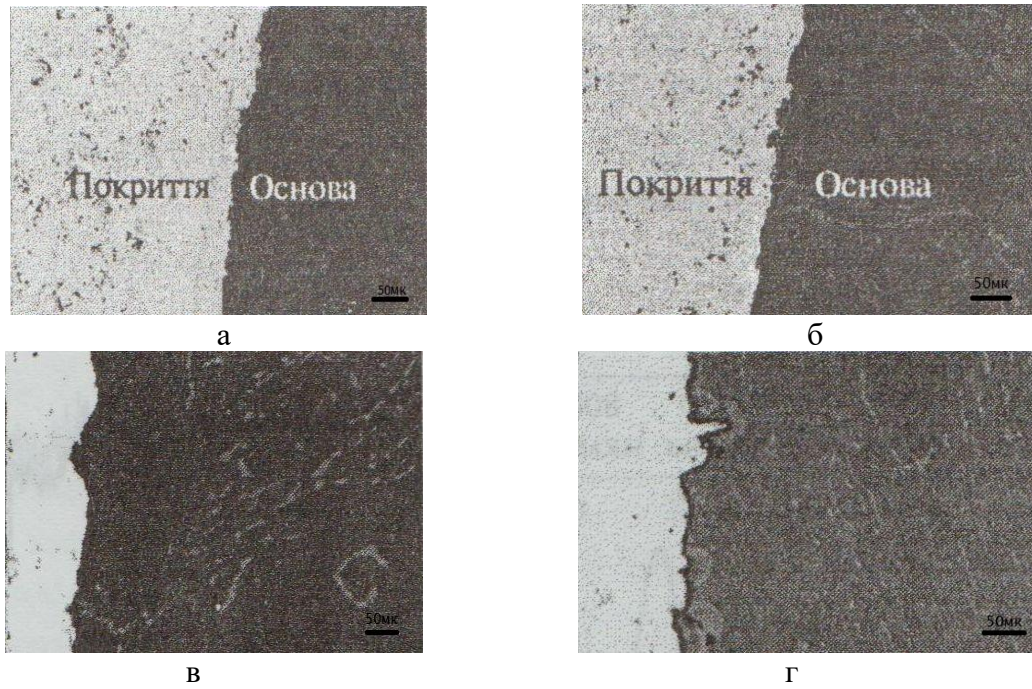
На рис.2 представлено структуру покриттів до та після високотемпературного окислення. З рис.2 видно, що пористість покриття з кріопорошку нижча, а пори значно дрібніші, ніж у покриття з порошку ЦИ-7.



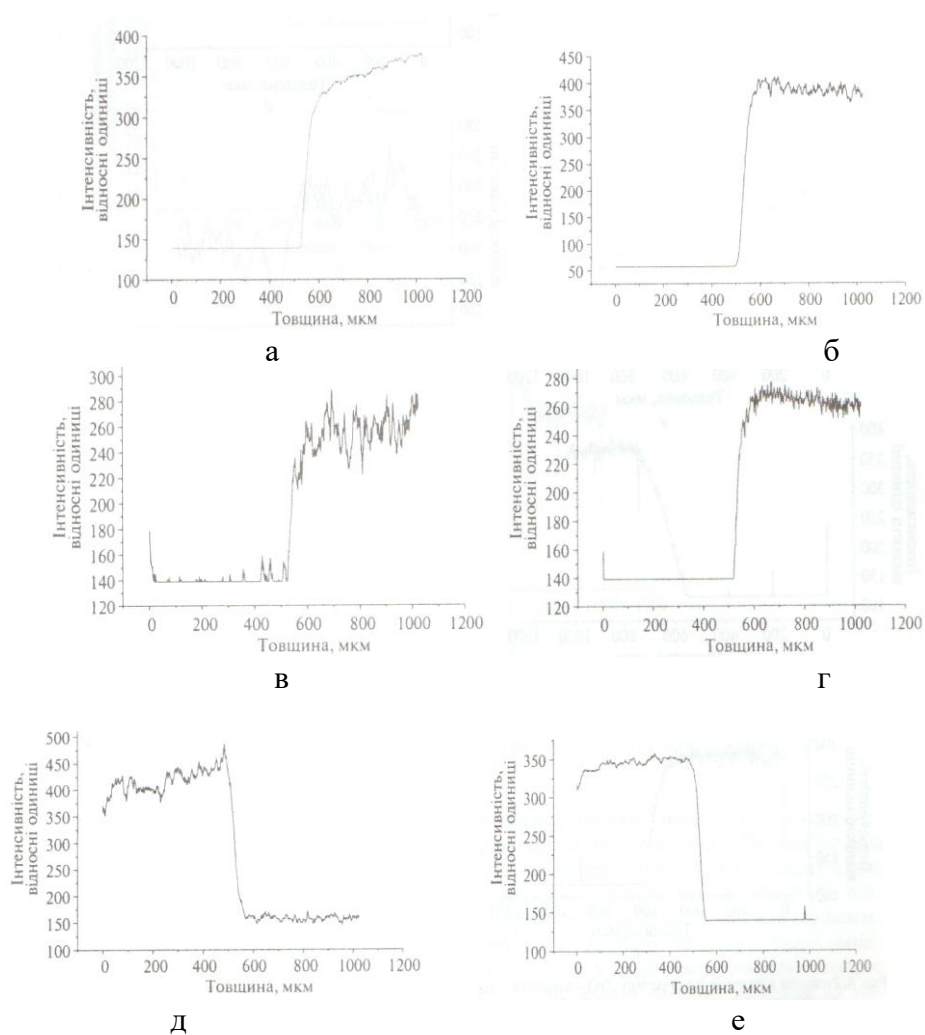
**Рис.1.** Приріст маси при високотемпературному окисленні зразків з покриттям, напиленими з різних а - з кріохімічного порошку; б - з порошку ЦИ-7.

Розподіл елементів по перетину покриття (рис.3-6) показує, що в обох випадках на границі „покриття-основа” утворюється суцільний шар ТЗО з Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Як видно з графіка (див. рис.1), окислення керамічного зовнішнього шару з грубими порами проходить швидше. Про це свідчать інтенсивніший приріст маси. Однак товщина шару ТЗО, що зростає на границі „ZrO<sub>2</sub> - покриття - γ-TiAl-основа”, при цьому більша, ніж випадку зовнішнього шару з кріохімічного порошку. Загальний приріст маси зразка з покриттям ЦИ-7 становить 0,1597 г, в той час як для зразка з покриттям із кріохімічного порошку 0,0007 г. Встановлену різницю у поведінці покриттів при окисленні можна пов'язати з різними парціальними тисками кисню на границі формування ТЗО. У випадку з шаром покриття з тоншими порами парціальний тиск кисню менший. Склад сплаву на границі сплав-окалина визначається відносною швидкістю дифузійних процесів у сплаві та зовнішньому керамічному шарі. Дифузія кисню здійснюється по границях зерен та в інших дефектних ділянках керамічного шару та металічної основи. У зв'язку цим необхідно наголосити, що структура шару, напиленого плазмовим методом, має специфічні дефекти у вигляді різного роду несучильностей (пор, порожнин і т.д.), наявність яких призводить до проходження в матеріал газоподібного кисню. За таких умов проходить переважно формування оксиду Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, щільність дисоціації якого значно нижча, ніж оксиду титану.

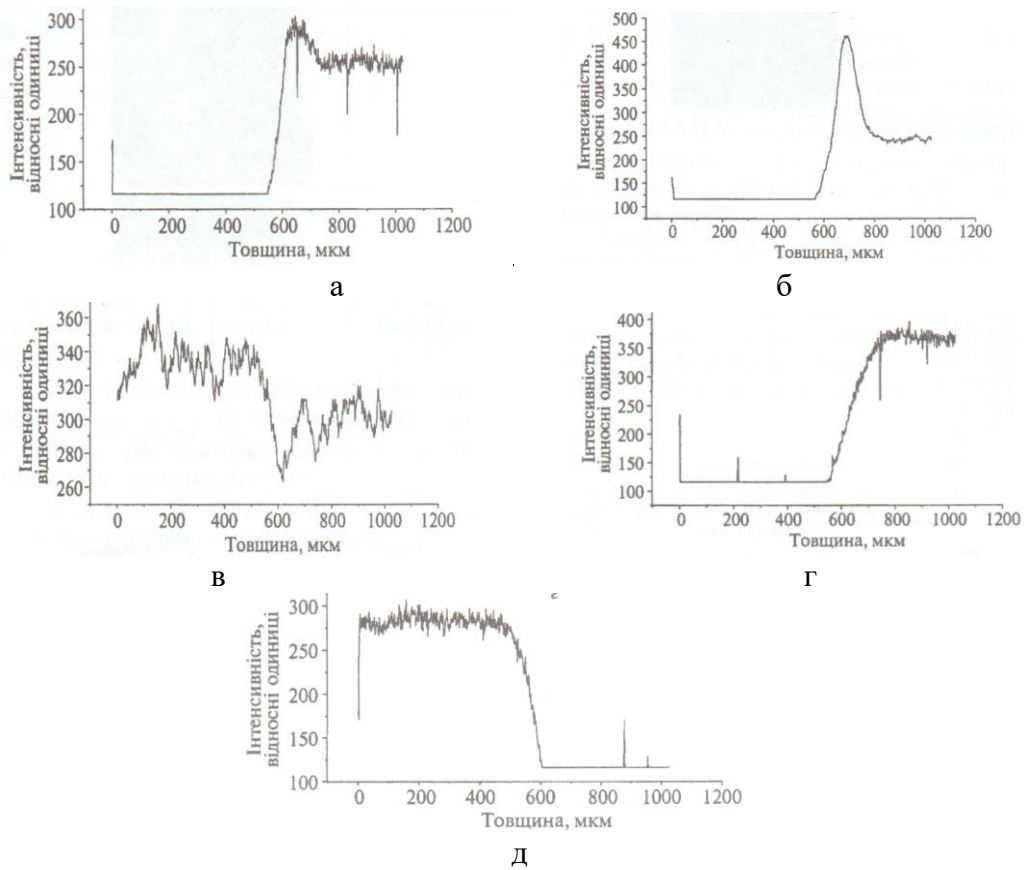


**Рис.2.** Мікроструктура  $ZrO_2$  покриттів, напилених з різних порошків до та після окислення: а, б- порошок ЦИ-7; в, г-порошок крихімічний.

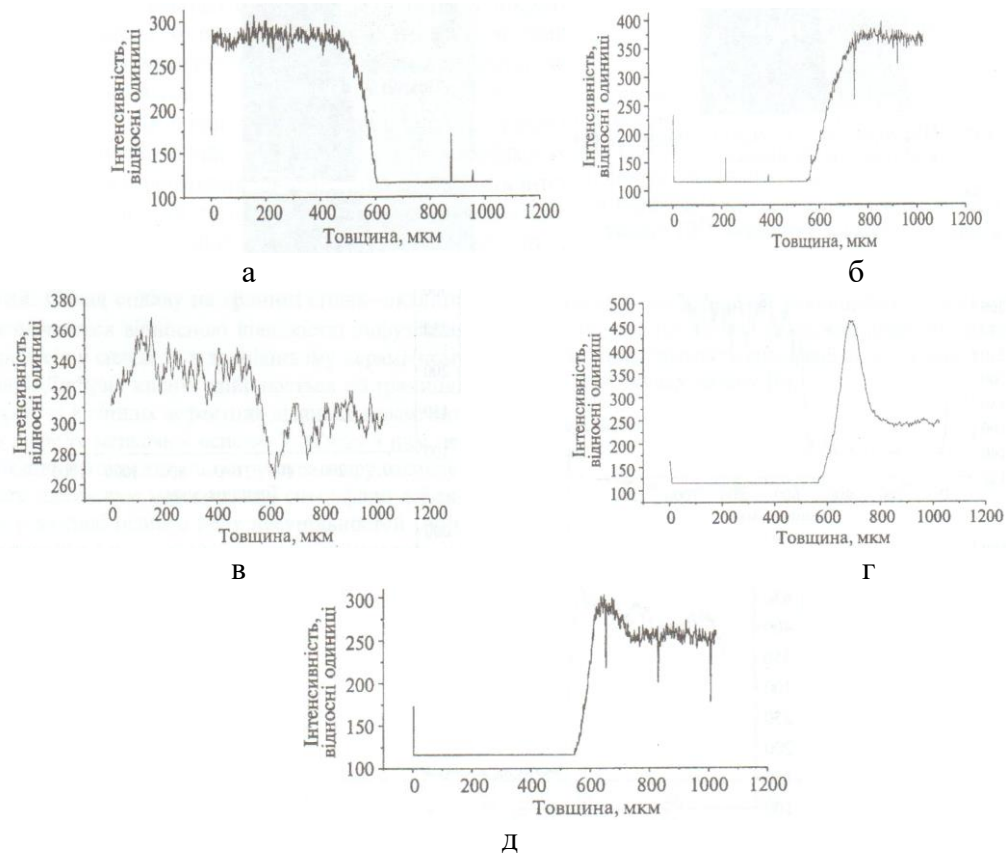


**Рис.3.** Розподіл елементів по перетину  $ZrO_2$ -покриття з крихімічного порошку, напиленого на TiAlCrSc-підкладку: а-Al;б-Cr;в-Sc;г-Ti;д-Y;е-Zr.

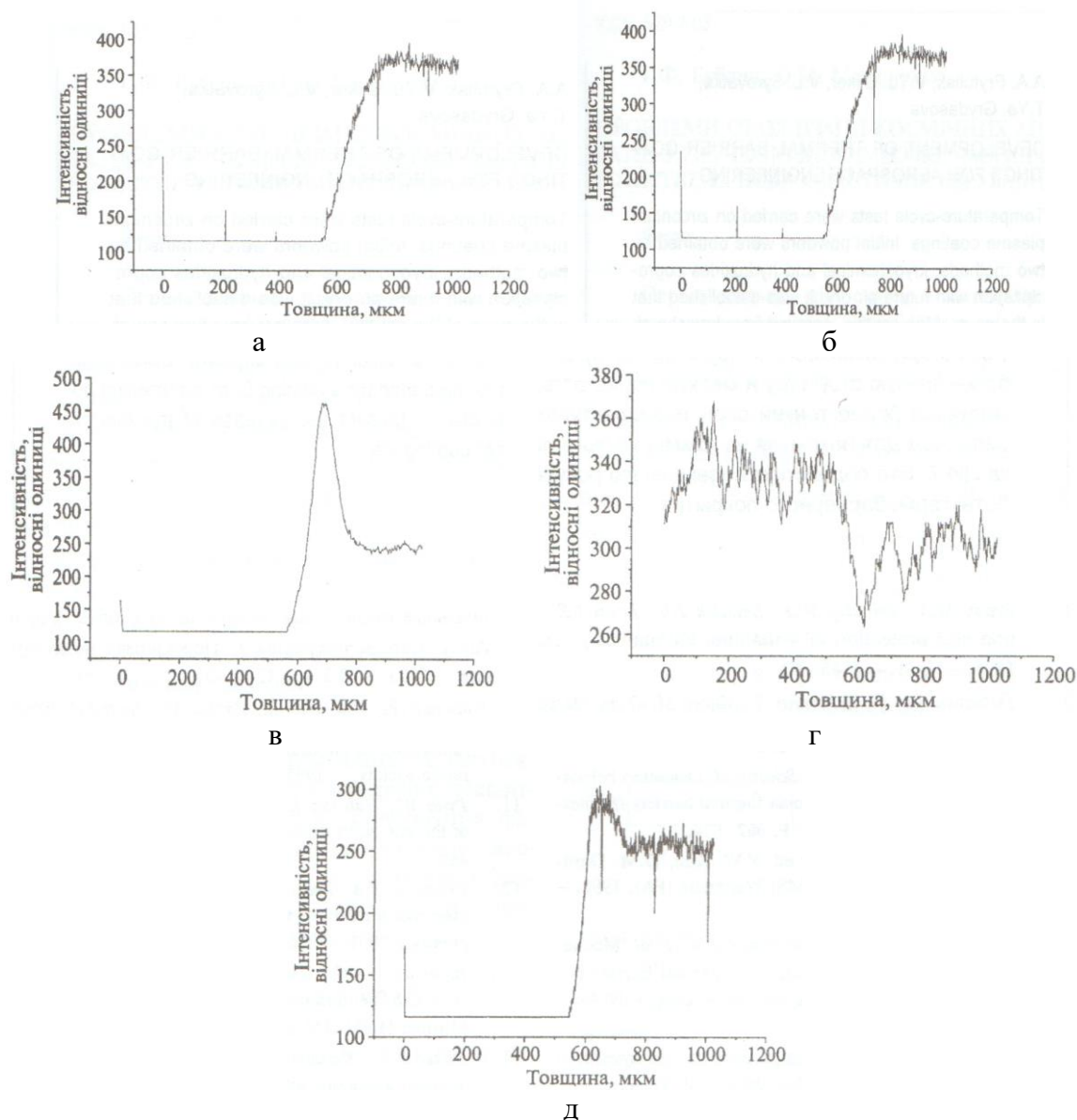




**Рис.4.** Розподіл елементів по перетину  $ZrO_2$ -покриття з кріохімічного порошку, напиленого на  $TiAlCrSc$ -підкладку після окислення при  $900^\circ C$ : а- $Al$ ; б- $Cr$ ; в- $Sc$ ; г- $Ti$ ; д- $Zr$ .



**Рис.5.** Розподіл елементів по перетину  $ZrO_2$ -покриття, напиленого на  $TiAlCrSc$ -підкладку: а- $Zr$ ; б- $Cr$ ; в- $Sc$ ; г- $Cr$ ; д- $Al$ .



**Рис.6.** Розподіл елементів по перетину  $ZrO_2$ -покриття з порошку ЦИ-7, напиленого на  $TiAlCrSc$ -підкладку після окислення при  $900\text{ }^\circ\text{C}$ : а- Ti; б- Zr; в- Cr; г- O; д- Al.

## 7. Перспективи подальшого розвитку досліджень

Отримані результати показують доцільність подальшої роботи в цьому напрямку та дослідженні у майбутньому покриттів з цього класу матеріалів.

## 8. Висновки

Напилення ТБП з кріохімічного порошку прівняно з використанням порошку ЦИ-7 дозволяє знизити інтенсивність росту та товщину шару окалини  $Al_2O_3$ , що зменшує кількість залишкових напружень у покритті, а це в свою чергу сприяє підвищенню ресурсу роботи покриттів в екстремальних умовах експлуатації деталей аерокосмічної техніки. Зниження ступеня окислення основи при формуванні ТЗО пов'язане зі зміною характеру пористості  $ZrO_2$ -покриття, яке при напиленні з кріохімічного порошку має тоншу пористу структуру, що зумовлено спадкоємністю структури вихідних порошків на механічні властивості напиленого покриття.

### Список літератури

- 1) Brady M.A., Brindley W.J., Smalalek J.L., Locci I.E. Oxidation and protection of  $\gamma$ -titanium aluminides // JOM.- 1996.-№11.-P.46-50.
- 2) Dettenwanger F., Schman E., Ruhle M. Microstructure Study of Oxidized TiAl // Oxidation of Metals.-1998.-P.269-282.
- 3) Gauthier V., Dettenwanger F., Schutze M. Oxidation behavior of  $\gamma$ -TiAl coated with zirconia thermal barriers // Intermetallics.1998.-№10.-P.667-674.
- 4) Structural intermetallics / By ed. Y.W. Kim, D.M. Dimiduk, M.V. Nathal et al. – TMS: Warrenale (PA),1997.-P.531.
- 5) Evans A.G., Mumm D.B., Hutchinson J.W. Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings // Progress in Materials Science. – 2001.- №46.-P.505-533.
- 6) Ekici B. Effects of residual stress patterns on TBC systems // Minerals and Mining.-2004.-№2.-P.37-42.
- 7) Zhu D., Nesbitt J.A., Baret C.A. Furnace cyclic oxidation behavior of multicomponent low conductivity thermal barriers coatings // J. of Thermal spray technology.-2004.-13,№1.-P.84-92.
- 8) Roge B., Fahr A., Gigere J.S.R., McRay K.I. Nondestructive measurement of porosity in thermal barrier coatings // Ibid.-2003.-12,№4.-P.530-535.
- 9) Шевченко А.В., Дудник Е.В., Рубан А.К. и др. Функциональные градиентные материалы на основе  $ZrO_2$  и  $Al_2O_3$ . Методы получения. // Порошковая металлургия.- 2001.-№3/4.-с.45-55.
- 10) Volceanov E., Volceanov A., Pantea M., Apostol A. Effect of some dopants on the structure and morphological characteristics of zirconia powders // J. of the European ceramic society.-1993.-№5.c.115-119.
- 11) Pyda W., Haberko K. Zirconia stabillied with a mixture of the rare earth // Ibid.-1992.-№5.-P.453-459.
- 12) Скороход В.В., Уварова І.В., Рагуля А.В. Фізико-хімічна кінетика в наноструктурних системах.-Академпериодика,2001.-180с.
- 13) Ильющенко А.Ф., Ивашко В.С., Оковитый В.А., Соболевский С.Б. Теплозащитные покрытия на основе  $ZrO_2$ .-Минск: НИИ ПМ с ОП, 1998.-128с.
- 14) Olikier V.E., Kresanov V.S. Scandium-containing gamma titanium aluminide alloys and coating for aerospace structural parts // Advanced materials and processes for gas turbines. TMS (The Minerals, Metals & Materials Sociatety).-2003.-P.293-300.
- 15) Припуляк А.А., Гридасова Т.Я., Алексеев О.Ф. Дослідження впливу методів отримання на властивості порошків  $ZrO_2$ , призначених для плазмових покриттів // Металознавство та обробка металів.-2004.-№3.-с.69-71.

---

## Development of new thermal barrier coatings for aerospace equipment

### Viacheslav Syrovatka

Department of highly-persistent surface layers material science and engineering Frantsevich Institute for Problems of Materials Science National Academy of Science of Ukraine, Kyiv, Ukraine  
ORCID 0000-0001-5034-2656

---

**Abstract:** Carried out thermocyclic testing of plasma coatings with zirconium dioxide. Weak powders were removed by two methods: cryochemical and total precipitation of hydroxides with further drying precipitation on the surface. It has been established that in the case of coating with cryochemical powder, since it has a more thin structure and low porosity, a larger thin ball of thermo-growth oxide is formed, which is more suitable for coating with commercial powder CI-7 ( $ZrO_2+7\% Y_2O_3$ ). The warehouse of the alloy on the border of the alloy-scale is attributed to the fluidity of diffusion processes in the alloy and to the oval ceramic ball. Diffusion of acid builds up along the grain boundaries and in other defective sections of the ceramic ball and metal base. In

bonding with cym, it is necessary to reveal that the structure of the ball, sawn by the plasma method, may have specific defects in the appearance of various types of non-successions (pores, empty, etc.), the manifestation of which should be produced before the passage of gas-like acid into the material. For such minds, it is important to go through the molding of aluminum oxide ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), the gap of dissociation is much lower, lower than titanium oxide. It has been established that microalloying of  $\gamma$ -aluminum titanium scandium is safe from heat resistance, refining and modifying the structure from a coherent bond between the changing and matrix phases. The introduction of scandium into the coating makes it possible to change the thermodynamic activities of aluminum and titanium in the presence of aluminum oxide ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) on the surface of the alloy during the oxidation of the rust, acidic scandium and the formation of dispersed oxide inclusions (for example,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ).

**Keywords:** thermal barrier coating, zirconium dioxide, structure, pores, microalloying, ceramic ball.

---