

Paweł Sosnowy  
Marek Góral  
Stanisław Dudek  
Marcin Drajewicz  
Tadeusz Gancarczyk

# Mikrostruktura powłokowych barier ciepłych natryskiwanych metodą APS z zastosowaniem nowych proszków ceramicznych

The microstructure of thermal barrier coatings sprayed by APS with new ceramic powders

## Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań mikrostruktury oraz odporności na utlenianie powłokowych barier ciepłych wytworzonych metodą APS. Jako podłoże zastosowano stop Rene 80. Międzywarstwę stanowił wieloskładnikowy stop MeCrAlY. Zewnętrzną warstwę ceramiczną stanowiły proszki tlenku cyrkonu stabilizowane tlenkami itru, magnezu i wapnia. Proszki te mogą być stosowane zarówno w procesie natryskiwania metodą APS, jak i w warunkach obniżonego ciśnienia – LPPS. Badania przeprowadzono z zastosowaniem mikroskopii świetlnej i elektronowej mikroskopii skaningowej. Wykonane zostały także pomiary porowatości wytworzonej warstwy. Wykazano, że zastosowanie nowych proszków ceramicznych zapewnia możliwość wytworzenia powłokowych barier ciepłych, jednak ich maksymalna temperatura pracy, poza konwencjonalnym tlenkiem cyrkonu stabilizowanym tlenkiem itru, jest niższa i nie zapewnia ochrony przed utlenianiem powierzchni elementów silnika lotniczego.

## Abstract

The article presents the results of microstructure and oxidation resistance of thermal barrier coatings produced by APS. Rene 80 alloy is used as substrate and MeCrAlY alloy as an interlayer. For outer ceramic layer are used zirconium oxide powders stabilized with yttrium, magnesium and calcium oxides. These powders may be used in both the APS spraying method as in conditions of low pressure – LPPS. The study was carried out with the use of light microscopy and scanning electron microscopy. The effective porosity of layer were also measured. It shows that the use of new ceramic powders provides the ability to produce thermal barrier coatings, but their maximum operating temperature, except the conventional zirconium oxide stabilized with yttrium oxide, is lower and does not provide protection against oxidation of the surface of aircraft engine components.

## Wstęp

Poprawa sprawności oraz konieczność zmniejszenia emisji spalin powodują, że temperatura w sekcji

turbiny silników lotniczych wzrosła znacząco podczas ostatnich 30 lat. Temperatura pracy łopatkı wirującej silnika lotniczego wynosi ok. 1050°C z chwilową temperaturą maksymalną do 1150°C [1, 2]. W technologii energetycznych turbin gazowych temperatury te są niższe (800÷950°C), ale proces spalania odbywa się w bardziej korozyjnym środowisku [3, 4]. Obserwuje się stały wzrost temperatury na wejściu turbiny do 2000 K (1723°C). Taki postęp w produkcji został osiągnięty przez projektowanie nowych materiałów, poprawę metod chłodzenia łopatek oraz stosowanie nowych

**Paweł Sosnowy, Stanisław Dudek, Tadeusz Gancarczyk** – WSK PZL Rzeszów, **Marek Góral, Marcin Drajewicz** – Politechnika Rzeszowska.

technologii produkcyjnych [2, 3, 5]. Spowodowało to rozwój łopatek turbin oraz stopów, z jakich były produkowane. Wzrost temperatury determinował poprawę odporności na utlenianie oraz korozję wysokotemperaturową nowych żarowytrzymałych stopów niklu. Warstwy aluminidkowe były pierwszymi warsztwami wprowadzonymi w latach 60. Warstwy te tworzone były przez chemiczne osadzenie metodą kontaktowo-gazową (proszkową). We wczesnych latach 70. pojawiły się powłoki z wieloskładnikowych stopów chroniących przed korozją i oddziaływaniem wysokiej temperatury typu MeCrAl [4, 6+9]. Dalszy rozwój związany był z opracowaniem powłokowych barier cieplnych (*Thermal Barrier Coatings, TBC*). Powłoki te składają się z dwóch warstw, ceramicznej warstwy zewnętrznej  $ZrO_2$  stabilizowanej  $Y_2O_3$  oraz międzywarstwy metalicznej MCrAlY, gdzie M to w większości Co, Ni, Fe. Międzywarstwa ma za zadanie poprawę przyczepności warstwy ceramicznej do podłoża i zmniejszenie powstających naprężeń spowodowanych różnicą w współczynniku rozszerzalności cieplnej powłoki i materiału podłoża. Bariery cieplne na początku stosowane były na elementy statyczne, dopiero od niedawna stosowane są na elementach wirujących. Zastosowanie powłok ochronnych podnosi niezawodność oraz wydłuża czas pracy silników.

Do najbardziej rozpowszechnionych metod nanoszenia powłok TBC należą [10]:

- APS (*Air Plasma Spraying*) – natrysk plazmowy przy ciśnieniu atmosferycznym.
- LPPS (*Low Pressure Plasma Spraying*) – natrysk plazmowy w warunkach obniżonego ciśnienia.
- EB-PVD (*Electron Beam – Physical Vapour Deposition*) – fizyczne osadzanie z fazy gazowej z odparowaniem za pomocą wiązki elektronów.

W odpowiednio przeprowadzonym procesie APS podłoże praktycznie nie jest rozgrzewane. Możliwe jest nanoszenie warstw materiałów wysokotopliwych, np. wolframu i cyrkonu. Jest to możliwe, ponieważ temperatura palnika plazmowego może osiągnąć nawet 1400 K. Powłoki TBC otrzymywane metodą LPPS charakteryzują się bardzo dobrą jakością – mają dużą gęstość, są drobnoziarniste i jednorodne. Na ich jakość wpływa w dużym stopniu przygotowanie powierzchni oraz temperatura pokrycia. Strumień plazmy nanoszony jest pod obniżonym ciśnieniem ok. 50 mbar (w atmosferze Ar, He lub Ar+He). Porównując metodę LPPS oraz EB-PVD można stwierdzić, że te dwie metody się uzupełniają. Duże elementy pokrywa się metodą LPPS, natomiast małe elementy w dużych ilościach pokrywa się metodą EB-PVD. Znacznie różnią się w tych metodach koszty ich stosowania. Metoda EB-PVD jest droższa od metody LPPS, jednakże powłoka charakteryzuje się lepszą jakością powierzchni oraz nie występuje porowatość zamknięta.

Obecnie prowadzone są prace badawcze nad opracowaniem nowych rodzajów warstw ceramicznych, które charakteryzowałyby się lepszymi właściwościami od powszechnie stosowanego tlenku cyrkonu

stabilizowanego tlenkiem itru. Aktualnie największe znaczenie mają proszki ceramiczne na bazie pyrochlorów, tlenków metali ziem rzadkich, heksaaluminatów i perovskitów [11]. Prowadzone są także badania nad zastosowaniem nowych tlenków stabilizujących tlenek cyrkonu. Należy do nich zaliczyć tlenki magnezu [12]. Aktualnie producenci proszków do natryskiwania plazmowego oferują proszki ceramiczne tlenku cyrkonu stabilizowane tlenkiem magnezu i wapnia [13]. W artykule zaprezentowano wyniki prób natryskiwania plazmowego tych proszków.

## Metodyka badań

Jako materiał podłoża zastosowano odlewniczy stop niklu Rene 80, którego skład chemiczny przedstawiono w tablicy I. Proces natryskiwania prowadzono za pomocą palnika F-4 MB firmy Sulzer Metco. Jako międzywarstwę zastosowano proszek AMDRY 997, którego skład chemiczny również przedstawiono w tablicy I. Do wytworzenia warstwy ceramicznej zastosowano trzy rodzaje proszków: konwencjonalny tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru oraz nowe proszki – tlenki cyrkonu stabilizowane tlenkiem wapnia oraz tlenkiem magnezu. Skład chemiczny proszków przedstawiono w tablicy II, a ich charakterystykę proszków w [13]. Badania metalograficzne przeprowadzono zgodnie z metodyką, zaproponowaną przez Moskala w [14]. Badania metalograficzne, w tym porowatości przeprowadzono zgodnie z procedurą przedstawioną w [15, 16]. Badania mikrostruktury wykonano także dla wybranych powłok na elektronowym mikroskopie skaningowym S-3400 firmy Hitachi wyposażonym w przystawkę do mikroanalizy składu chemicznego firmy Thermo.

Proszek Metco 201 jest proszkiem tlenku cyrkonu stabilizowanym tlenkiem wapnia ( $ZrO_2 \cdot 5CaO$ ). Został zaprojektowany w celu zwiększenia odporności

**Tablica I.** Skład chemiczny materiału podłoża (Rene 80) oraz proszku stosowanego na międzywarstwy (AMDRY 997) [% mas.]

**Table I.** Chemical composition of substrate (Rene 80) and powder used for interlayer (AMDRY 997) [% mas]

Stop	Ni	Co	Cr	W	Mo	Al	Ti	Zr	C	Ta	Y
Rene 80	Bal.	9,5	14	4	4	3	5	0,06	0,17		
AMDRY 997	Bal.	23	20	-	-	8,5	-	-	-	4	0,6

**Tablica II.** Nominalny skład chemiczny proszków [% mas.]

**Table II.** Chemical composition of powders [% mas]

Nominalny skład fazowy,	Rodzaj proszku		
	Metco 201 B NS	Metco 204 NS	Metco 210
ZrO	91,5	reszta	reszta
$Y_2O_3$	-	8-9	-
CaO	4,5-5,5	-	-
MgO	-	-	15-30
inne	reszta	średnio 1%	maks. do 7%

na szoki cieplne i korozję siarkową. Zastosowanie tlenku wapnia ma na celu stabilizowanie tlenku cyrkonu oraz ograniczenie możliwości zajścia przemian fazowych. Stosowany jest do wytwarzania powłok TBC w komorach spalania silników rakietowych, turbinowych oraz innych gorących części. Znalazł także zastosowanie w metalurgii jako warstwa ochronna dla tygli. Zapewniać powinien – wg danych producenta – odporność na erozję w temperaturze  $< 845^{\circ}\text{C}$ . Może być również stosowany do zwiększenia odporności na ścieranie cylindrów silników diesla, zaworów, głowic cylindrów. Proszek ten może być natryskiwany zarówno metodą APS, jak i LPPS. Jako międzywarstwy powinny być stosowane warstwy NiAl, NiCr lub MCrAlY. Typowo uzyskiwana porowatość powinna wynosić  $5\div 10\%$ , a przewodnictwo cieplne  $0,9\div 1,4 \text{ W/mK}$ .

Proszek Metco 204 jest typowym proszkiem tlenku cyrkonu stabilizowanym tlenkiem itru stosowanym do wytwarzania powłokowych barier cieplnych. Charakteryzuje się sferoidalnym kształtem ziarn. Zasadniczo używany jest do ochrony powierzchni elementów silników lotniczych, takich jak uszczelnienia, dopalacze, osłony cieplne, łopatkę turbiny. Stosowany w motoryzacji zapewnia ochronę cieplną w temperaturze do  $900^{\circ}\text{C}$  w metalowych częściach silników diesla oraz benzynowych, np. głowicach cylindrów, denkach tłoków, zaworach wlotowy i wylotowy, turbosprężarkach. Powinien być stosowany, podobnie jak inne konwencjonalne proszki YSZ do ok.  $1350^{\circ}\text{C}$ , zapewniając jednocześnie odporność na erozję do  $1250^{\circ}\text{C}$ . Typowa warstwa uzyskiwana w procesie natryskiwania plazmowego w warunkach ciśnienia atmosferycznego powinna charakteryzować się porowatością na poziomie  $8\div 20\%$  i przewodnictwem cieplnym wynoszącym  $0,8\div 1,3 \text{ W/mK}$ .

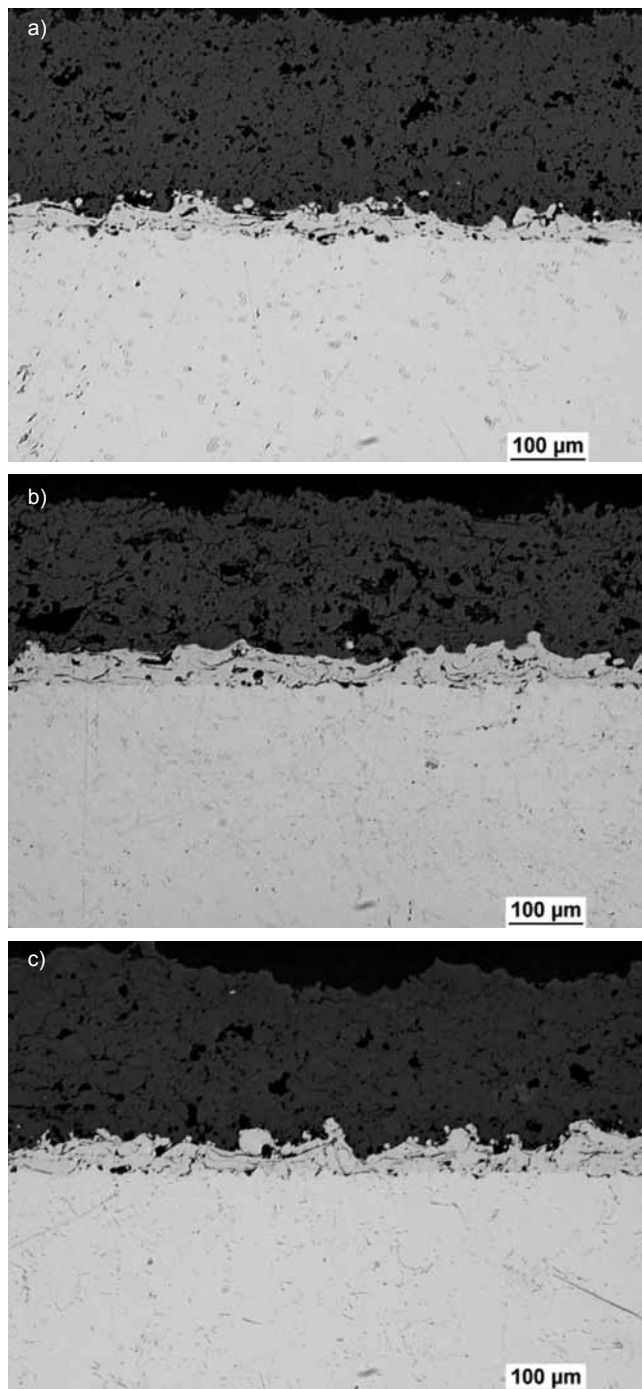
Proszek Metco 210 stanowi tlenek cyrkonu stabilizowany magnezem. Charakteryzuje się niskim przewodnictwem cieplnym oraz wysoką temperaturą topnienia. Może być stosowany jako powłoka TBC w wysokiej temperaturze. Powłoki uzyskane z proszku Metco 210NS-1 są odporne na erozję drobin w wysokiej temp. oraz zwilżanie (*wetting*) stopionym cynkiem, żelazem, miedzią oraz aluminium. Podstawowe zastosowanie proszku stanowią powłoki TBC dla komponentów silników lotniczych, powłoki na elementy stosowane w odlewaniu metali kolorowych. Stosowane są także na część nosową rakiety (*nose cone*) w celu uzyskania odporności na erozję w temp. powyżej  $845^{\circ}\text{C}$ . Są też stosowane na oprzyrządowaniu w obróbce cieplnej oraz plastycznej. Warstwy natryskiwane z opisywanego proszku powinny się charakteryzować porowatością wynoszącą  $5\div 8\%$  i przewodnictwem cieplnym  $1,0\div 1,5 \text{ W/mK}$ .

## Wyniki badań

Próby natryskiwania przeprowadzone na próbkach płaskich oraz o kształcie walca wykazały całkowite pokrycie powłokową barierą cieplną. Na żadnej próbce bezpośrednio po osadzeniu nie zaobserwowano

żadnych pęknięć lub innych uszkodzeń na powierzchni. Mikrostrukturę warstw przedstawiono na rysunku 1.

Przeprowadzono także pomiary grubości. Dla standardowej powłoki TBC z warstwą YSZ (Metco 204) grubość warstwy zewnętrznej, ceramicznej wynosiła ok.  $190 \mu\text{m}$ . Powłoka TBC z zewnętrzną warstwą tlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem wapnia (Metco 201) charakteryzowała się grubością warstwy zewnętrznej wynoszącą ok.  $250 \mu\text{m}$ . Grubość warstwy ceramicznej

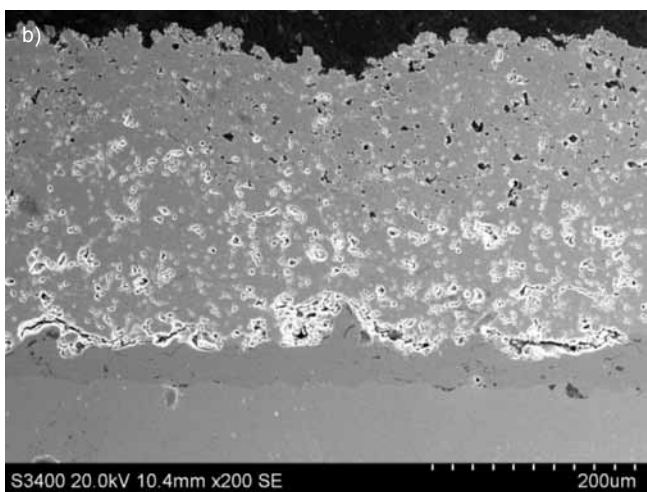
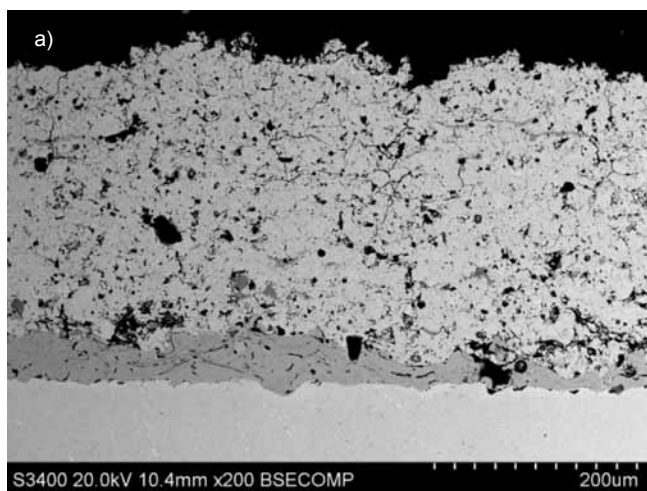


**Rys. 1.** Mikrostruktura powłokowych barier cieplnych wytworzonych metodą APS z zastosowaniem w warstwie ceramicznej tlenków cyrkonu stabilizowanych tlenkiem: a) wapnia, b) itru, c) magnezu

**Fig. 1.** The microstructure of thermal barrier coatings produced by APS with a ceramic layer of zirconium oxide stabilized with: a) calcium oxide b) yttrium oxide c) and magnesium oxide

stabilizowanej tlenkiem magnezu (Metco 210) wynosiła 300  $\mu\text{m}$ . Przeprowadzono również pomiary porowatości warstw, które wykazały znaczące różnice – zależnie od rodzaju zastosowanego proszku ceramicznego. Konwencjonalna warstwa ceramiczna YSZ charakteryzowała się porowatością wynoszącą 10,5%. Warstwy ceramiczne tlenku cyrkonu stabilizowane innymi pierwiastkami charakteryzowały się mniejszą porowatością. W przypadku tlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem wapnia było to ok. 3,4% a tlenku itru stabilizowanego tlenkiem magnezu – ok. 5,3%.

Przeprowadzone zostały badania mikrostruktury i składu chemicznego powłoki TBC z ceramiczną warstwą tlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem wapnia (rys. 2 i 3). Badania składu chemicznego obszaru zewnętrznego wykazały obecność cyrkonu, tlenu oraz wapnia. W obszarze międzywarstwy średnia zawartość aluminium wynosiła ok. 23% at., kobaltu ok. 19%, a chromu 16,6% at. (obszar 2 na rys. 3a). Poniżej w obszarze zaznaczonym jako 3 na rysunku 3a skład chemiczny był analogiczny jak materiału podłoża – stopu Rene 80. Dokładniejsza analiza składu chemicznego międzywarstwy została wykonana w obszarze



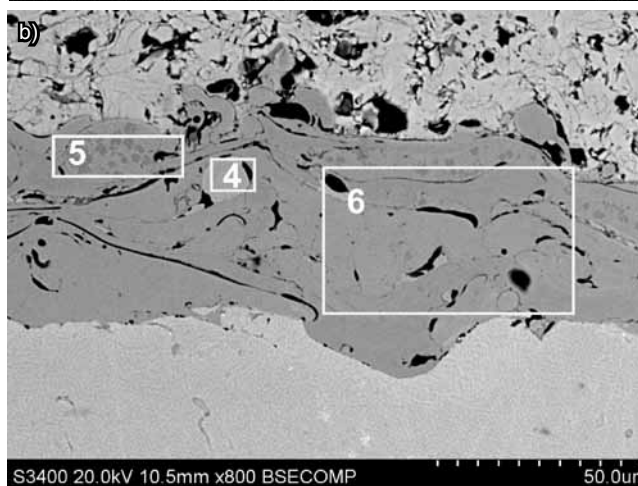
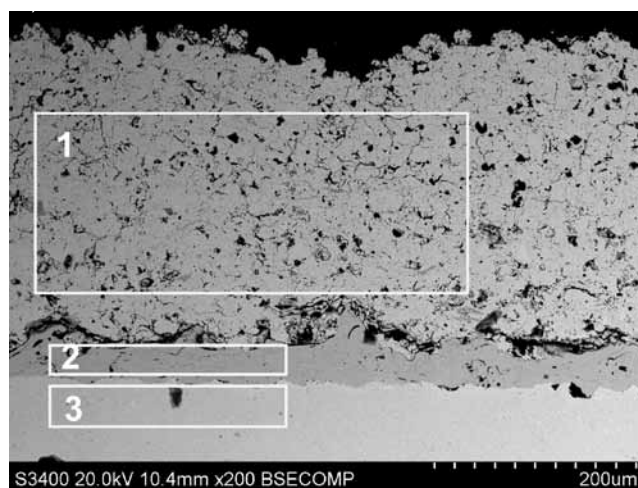
**Rys. 2.** Mikrostruktura powłokowej bariery cieplnej z warstwą ceramiczną tlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem wapnia (Metco 201)  
**Fig. 2** The microstructure of thermal barrier coating with a ceramic layer of zirconium oxide stabilized with calcium oxide (Metco 201)

przedstawionym na rysunku 3b. W miejscu oznaczonym jako 4 i 5 stwierdzono obecność prawdopodobnie tlenków m.in. aluminium. W obszarze 6 nie zaobserwowano tlenu, a jedynie podwyższoną zawartość aluminium – 30 at.% oraz mniejszą chromu i kobaltu.

**Tablica III.** Wyniki analizy EDS składu chemicznego w miejscach przedstawionych na rysunku 3 (% at.)

**Table III.** Chemical composition EDS analysis results in locations from figure 3 (% at)

Area	O	Mg	Al	Ca	Ti	Cr	Co	Ni	Y	Zr	Mo	W
1	63,14	0,94		4,40	0,14	-	-	-	1,06	30,33	-	-
2	-	-	23,48	-	-	16,56	19,47	39,79	-	-	-	0,71
3	-	-	6,48	-	6,69	15,89	9,48	58,31	-	-	1,07	2,07
4	14,92	-	20,77	-	-	13,99	16,77	33,56	-	-	-	-
5	9,30	-	5,85	-	-	14,31	22,63	47,91	-	-	-	-
6	-	-	30,15	-	-	11,27	17,04	41,55	-	-	-	-



**Fig. 3.** Mikrostruktura powłokowej bariery cieplnej z warstwą ceramiczną tlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem wapnia (Metco 201) (a) oraz szczegóły budowy międzywarstwy MeCrAlY (b) z zaznaczonymi miejscami analizy składu chemicznego

**Fig. 3.** The microstructure of thermal barrier coating with a ceramic layer of zirconium oxide stabilized with calcium oxide (Metco 201) and MeCrAlY interlayer (b) with marked locations of chemical composition analysis.

## Podsumowanie

Przeprowadzone pierwsze próby osadzania powłok TBC z zastosowaniem nowych proszków tlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkami wapnia i magnezu wykazały możliwość ich łatwego osadzenia metodą APS. Zaobserwowano znacznie mniejszą porowatość obu warstw – odpowiednio 2- i 3 krotnie w tych samych warunkach osadzania. Podstawowym ograniczeniem w aplikacji tych materiałów wydaje się niska temperatura pracy, która nie powinna przekraczać 800-900°C – znacznie niższa niż od

konwencjonalnego YSZ. Mogą one znaleźć zastosowanie m.in. w motoryzacji do pokrywania elementów silników benzynowych i diesla. W dalszych badaniach nad wytwarzaniem powłokowej bariery cieplnej nadal tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru wydaje się być trudny do zastąpienia. Możliwe jest jednak zbadanie możliwości zastosowania powłok dwuwarstwowych oraz kompozytowych, które mogą zapewnić podniesienie temperatury pracy powłok TBC.

## Literatura

- [1] D.S. Rickerby and H.C. Low, in Proc. 4th European Propulsion Forum (Royal Aeronautical Society, London, 1993 No. 12).
- [2] Coatings for High Temperature Structural Materials, National Materials Advisory Board Report National Academy Press, Washington, DC, 1996.
- [3] G. Lehnert and H. Meinhardt, Present state and trend of development of surface coating methods against oxidation and corrosion at high temperatures, Electrodeposition and Surface Treatment Vol. 1, Iss. 1, September 1972, 71-76.
- [4] D. Driver, D.W. Hall, and G.W. Meetham, in The Development of the Gas Turbine Engine Applied Science Publishers, London, 1981.
- [5] G.W. Goward: and D.H. Boone, Mechanisms of formation of diffusion aluminide coatings on nickel-base superalloys, Oxidation of metals 3, 1971, 475-496.
- [6] G.W. Goward Progress in coatings for gas turbine airfoils, Surface and Coatings Technology, Volumes 108-109, 10 October 1998, s. 73-79.
- [7] J.R. Nicholls, Designing oxidation-resistant coatings. JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, 2000, Vol. 52, No. 1, s. 28-35.
- [8] F.T. Talboom, R.C. Elam, and L.W. Wilson, Evaluation of Advanced Superalloy Protection Systems, Report CR7813 National Aeronautics and Space Administration, Houston, TX, 1970.
- [9] D.K. Gupta and D.S. Duvall, Coatings for Single Crystal Superalloys. The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, 1984.
- [10] [http://www.sulzermetco.com/en/desktopdefault.aspx/tabid-1741//3381\\_read-5289](http://www.sulzermetco.com/en/desktopdefault.aspx/tabid-1741//3381_read-5289).
- [11] R. Vaßen, M. O. Jarligo, T. Steinke, D. E. Mack, D. Stöver., Overview on advanced thermal barrier coatings Surface and Coatings Technology, Vol. 205, Iss. 4, 15 November 2010, 938-942.
- [12] A. Nusair Khan, I.N. Qureshi, Microstructural evaluation of ZrO<sub>2</sub>-MgO coatings Journal of Materials Processing Technology, Vol. 209, Iss. 1, 1 January 2009, 488-496.
- [13] M. Goral, M. Drajewicz M. Pytel S. Kotowski, Characterization of powders used for LPPS Thin Film plasma spraying of thermal barrier coatings, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, Vol. 47 Iss. 2 August 2011, 157-165.
- [14] G. Moskal, B. Witala, A. Rozmysłowska, Metallographic preparation of the conventional and new TBC layers, Archives of Materials Science and Engineering, Vol. 39 Iss. 1. September 2009, 53-60.
- [15] G. Moskal, Criteria of microstructural assessment of the conventional and new TBC layers, Archives of Materials Science and Engineering, Vol. 38, Iss. 1 July 2009, 19-25.
- [16] G. Moskal, The porosity assessment of thermal barrier coatings obtained by APS method, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, Vol. 20 Iss. 1-2, January-February 2007, 483-486.

*Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki pod nr. grantu N N507 245540*