

УДК 620.179:620.197

П.Н. Медведев¹, С.А. Мубояджян¹**РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО КЕРАМИЧЕСКОГО СЛОЯ
ТЕПЛОЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$**

DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-1-3-3

Проведена оценка структуры керамического слоя теплозащитного покрытия (ТЗП), нанесенного на лопатку из никелевого сплава ЖС6У. Структурным аспектом являлась кристаллографическая текстура, а оценочными параметрами – ось и рассеяние текстуры. Рассмотрены методические вопросы получения данной информации из рентгеновского дифракционного спектра. Эти характеристики позволяют судить о кристаллографическом направлении роста столбчатых зерен покрытия. Среднее отклонение роста зерен от направления, перпендикулярного поверхности, составляет 10 град. Разработана методика количественной оценки текстурных параметров по обратным полюсным фигурам (ОПФ).

Ключевые слова: кристаллографическая текстура, РФА, теплозащитные покрытия, обратные полюсные фигуры.

The structure of the ceramic thermal barrier coating layer deposited on the blade of nickel alloy has been evaluated in the paper. The structural aspect is a crystallographic texture and the estimation parameters are an axis and scattering texture. Methodological questions of obtaining this information from the x-ray diffraction spectrum have been observed. These characteristics allow determining the crystallographic growth direction of the coating columnar grains. The average deviation of the grain growth from normal to the surface is 10 degrees. The inverse pole figure analysis method for texture parameters quantifying has been developed in the work.

Keywords: crystallographic texture, XRD, thermal barrier coating, inverse pole figures.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 2.1. «Фундаментально-ориентированные исследования» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

В покрытиях из оксида циркония (с 6–8% (по массе) Y_2O_3), нанесенных по электронно-лучевой технологии, образуется столбчатая структура зерен [2–11]. Особенностью такой структуры является то, что зерна между собой не скреплены, а держатся только на подложке (подобно расческе), тем самым позволяя выдерживать деформации, возникающие в изделии при эксплуатации, без разрушения покрытия. Малые добавки оксида иттрия ~ (6–8)% (по массе) стабилизируют тетрагональную модификацию ZrO_2 . При нанесении покрытия на сложный профиль лопатки может наблюдаться отклонение направления роста зерен от направления по нормали к плоскости поверхности образца, что может негативно сказаться на эксплуатационных характеристиках покрытия и всего изделия в целом.

Столбчатая структура зерен покрытия в определенном смысле схожа с дендритной структурой, формирующейся при литье, поскольку в обоих случаях есть только одно выделенное внешнее направление – направление роста кристаллитов. В работах последних лет по текстурным исследованиям керамических покрытий на основе оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, показано, что при большой толщине покрытия формируется столбчатая структура фазы ZrO_2 в тетрагональной модификации с осью кристаллографической текстуры $\langle 110 \rangle$. В работе [12] показано, что при литье олова, имеющего тетрагональную решетку, оси дендритов также ориентированы параллельно кристаллографическому направлению $\langle 110 \rangle$, т. е. параллельно направлению роста. Эти факты указывают на то, что вероятнее всего в материалах с тетрагональной кристаллической решеткой предпочтительным направлением роста зерен является направление $\langle 110 \rangle$. Связь кристаллографии и характеристик зерен позволяет провести исследование и контроль качества структуры столбчатых зерен с применением рентгеновского текстурного анализа.

Материалы и оборудование

Образец для исследования представляет собой фрагмент лопатки авиационного двигателя. Материал основы – жаропрочный никелевый сплав ЖС6У, покрытие – сложная система последовательных слоев различного состава. Непосредственно на металлическую основу лопатки нанесен ионно-плазменным методом конденсационно-диффузионный жаростойкий соединительный интерметаллидный слой системы Ni–Al–Cr–Co–Y, затем тонкий буферный слой оксида алюминия и поверхностный оксидный керамический слой на основе оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия. Для нанесения керамического слоя использовали электронно-лучевой метод нанесения.

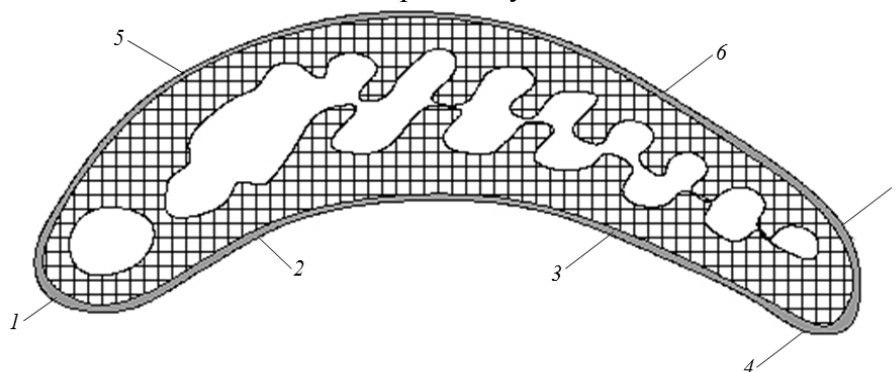


Рис. 1. Схема поперечного сечения лопатки с отмеченными областями на покрытии (1–7), на которых производились измерения

Рентгеновское исследование проведено с применением дифрактометра EMPYREAN фирмы PanAlytical, оборудованного пятикоординатным столиком и видеокамерой для позиционирования рентгеновского пучка на поверхности образца. Данное оборудование позволило ориентировать рентгеновский пучок на сложном профиле образца с высокой точностью. Условная нумерация и расположение точек съемки рентгеновских спектров с поверхности лопатки схематично представлены на рис. 1.

Методическая часть

Рентгеновскую дифракционную съемку проводили в $Cu K_\alpha$ -излучении с фокусировкой по Бреггу-Брентанно в диапазоне углов 10° – 140° град. Данная геометрическая схема позволяет получать картину дифракции от кристаллографических плоскостей, нормали которых параллельны нормали к плоскости образца. Дифракционные спектры

использовали для проведения качественного рентгеновского фазового анализа, определения отношения параметров решетки c/a и построения обратных полюсных фигур (ОПФ).

Обратные полюсные фигуры – это изображение распределения полюсной плотности на стереографической проекции в системе координат, связанной с внутренними кристаллографическими осями $\{hkl\}$, для выбранного внешнего направления образца (например, направления роста покрытия) [13–15]. Обратная полюсная фигура для тетрагональной решетки строится в области стандартного стереографического треугольника с вершинами $[100]$, $[110]$ и $[001]$. Кристаллографические индексы рефлексов, полученные на дифрактограмме, наносят на элементарный стереографический треугольник. Величина полюсной плотности P на ОПФ пропорциональна объемной доле кристаллитов. Для пересчета отношений интенсивности экспериментального и эталонного рефлексов в полюсную плотность, проведена нормировка на количество экспериментальных точек.

В результате получают дискретные значения полюсной плотности в конкретных точках стереографической проекции. Для получения непрерывного распределения полюсной плотности на всем стереографическом треугольнике использована триангуляция и линейная интерполяция.

Качественный анализ рассеяния текстуры на ОПФ проводили визуально. Для количественной оценки ОПФ применяется величина степени рассеяния $B_{1/2}$, которая определяется как полуширина текстурного максимума на полувысоте. Из предположения о том, что текстура однокомпонентная, а ее распределение описывается функцией, подобной функции Гаусса, выводится формула для расчета размытия текстуры. Примем, что распределение текстуры описывается функцией

$$P_i = P_{\max} \cdot e^{-\frac{(\varphi_i)^2}{k^2}}, \quad (1)$$

где P_i – полюсная плотность в любой точке ОПФ; P_{\max} – полюсная плотность в текстурном максимуме; φ_i – угол между любой точкой на ОПФ и точкой текстурного максимума; k – коэффициент пропорциональности.

Тогда по положению текстурного максимума и нескольких точек с $P_i > 1$ можно оценить полуширину $B_{1/2}$ максимума, которую можно принять за меру рассеяния текстуры. Ширина максимума $B_{1/2}$ на половине высоты (рис. 2) рассчитывается из формулы (1):

$$\frac{P_{\max}}{2} = P_{\max} \cdot e^{-\frac{(B_{1/2})^2}{k^2}}; \quad (2)$$

$$B_{1/2} = \sqrt{\ln(2)} \cdot k; \quad (3)$$

$$\frac{P_{\max}}{P_i} = e^{\frac{\varphi_i^2}{k^2}};$$

$$\ln(P_i) = \ln(P_{\max}) - \frac{1}{k^2} \cdot \varphi_i^2. \quad (4)$$

Подставляя выражение (3) в уравнение (4) и введя переменные X и Y , получим:

$$\ln(P_i) = X \cdot \varphi_i^2 + Y, \quad (5)$$

где $Y = \ln(P_{\max})$; $X = -\frac{\ln(2)}{B_{1/2}^2}$.

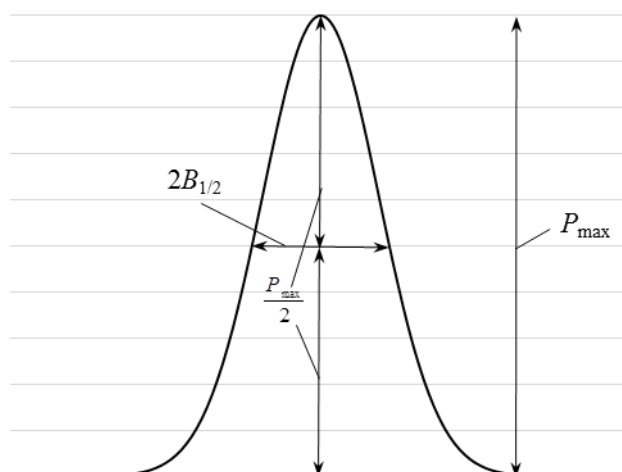


Рис. 2. Модельная функция распределения полюсной плотности

В случае, когда точка текстурного максимума не совпадает с одним из рефлексов на рентгенограмме, на ОПФ наблюдается размытие максимума, которое связано с ограничением классического метода определения ОПФ. На ОПФ накладывается сетка (с определенным шагом) для уточнения точки текстурного максимума. Для каждого узла этой сетки рассчитывают угол отклонения до всех экспериментальных точек. Далее строят зависимость $\ln(P)$ от φ^2 . Поиск точки текстурного максимума производят по минимуму среднеквадратичного отклонения. После того, как эта точка определена, по линейной аппроксимации ($\ln(P_i) = X \cdot \varphi_i^2 + Y$) определяют полюсную плотность во взятой точке (P_{\max}), коэффициент k и по формуле (3) величину размытия текстурного максимума ($B_{1/2}$).

Результаты и обсуждение

Анализ дифракционных спектров показал, что во всех измеренных точках 1–7 (рис. 1) присутствуют рефлексы только от фазы покрытия ZrO_2 в тетрагональной модификации. На рис. 3 приведен участок характерного рентгеновского спектра в одной из точек (7) на поверхности образца. Приведены штрих-диаграммы образца и эталона, на которых видно, что соотношения интенсивностей линий существенно отличаются, что указывает на наличие кристаллографической текстуры (рис. 4).

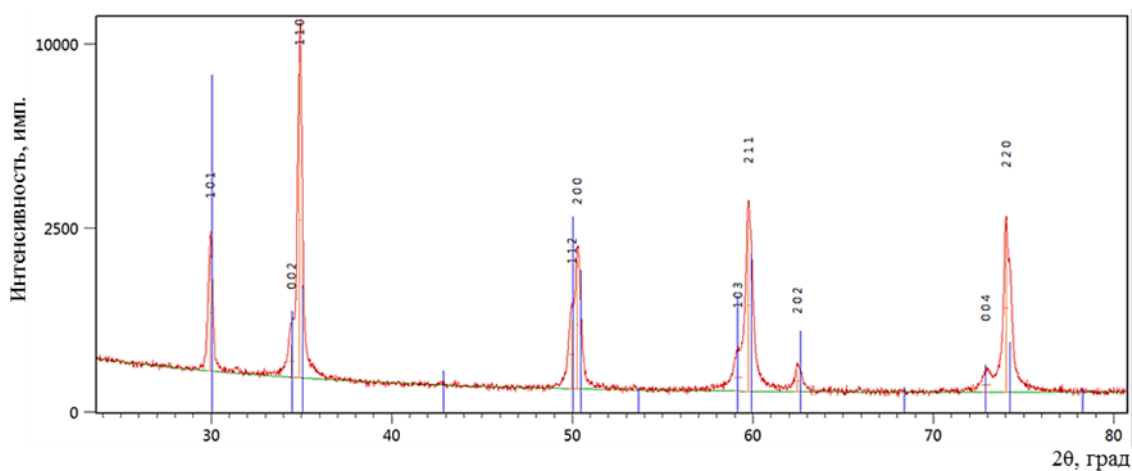


Рис. 3. Дифракционный спектр в точке 7 (см. рис. 1)

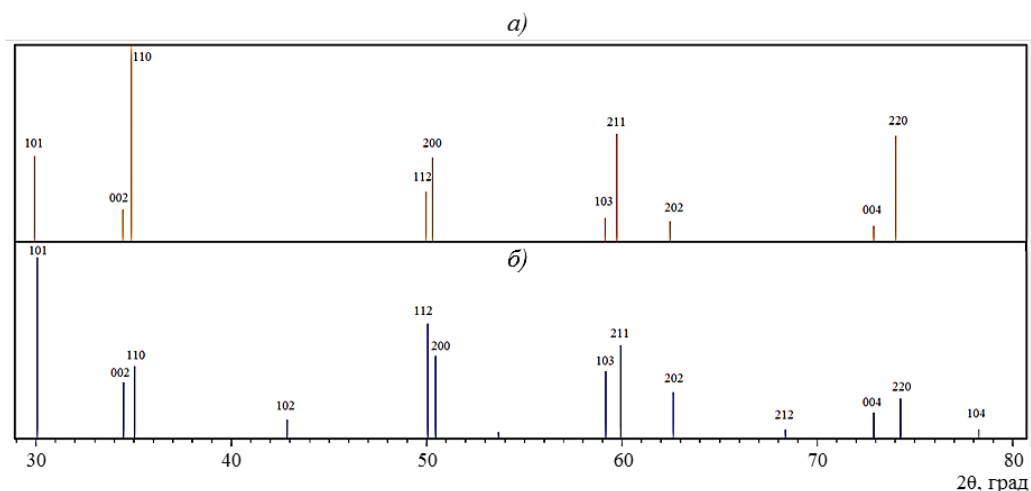


Рис. 4. Штрих-диаграммы из эксперимента в точке 7 (см. рис. 1) (а) и из базы данных PDF-2014 (б)

По рентгеновским спектрам для всех точек (1–7) построены ОПФ для нормального направления (НН) к поверхности образца. На каждой ОПФ цифрами отмечены положения рефлексов (hkl) на стереографическом треугольнике. Анализ ОПФ показал, что в корыте лопатки формируется покрытие с текстурным максимумом в направлении $\langle 332 \rangle$, а на спинке $\langle 110 \rangle$ (рис. 5). В области выходной кромки текстура более рассеянная, чем на спинке и в корыте, и является комбинацией двух компонент $\langle 110 \rangle$ и $\langle 332 \rangle$. Угол отклонения направления $\langle 332 \rangle$ от направления $\langle 110 \rangle$ составляет ~ 16 град. Отмечено, что размытие текстуры на спинке несколько меньше, чем на корыте лопатки.

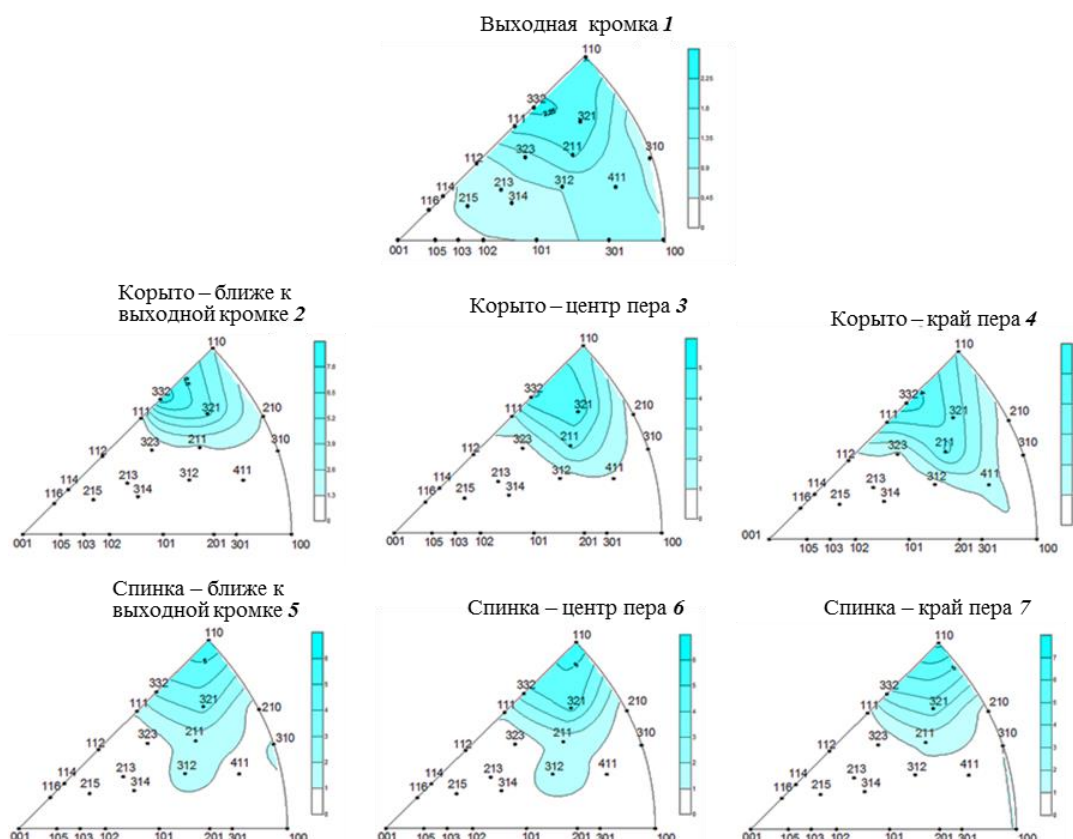


Рис. 5. Обратные полюсные фигуры для нормального направления во всех точках измерения (1–7 – см. рис. 1)

Описанный ранее метод оценки степени рассеяния $V_{1/2}$ не применим для расчета ОПФ в области выходной кромки, поскольку там, вероятно, присутствует более одной текстурной компоненты, а именно – комбинация двух компонент $\langle 332 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$, характерных для спинки и для корыта.

Значения $V_{1/2}$, рассчитанные по формуле (3), а также угол отклонения точки текстурного максимума от направления $\langle 110 \rangle$ представлены в таблице. Видно, что значения полуширины текстурного максимума, определенные по классической методике, в некоторых точках завышены. Отмечено, что размытие текстуры на спинке несколько меньше, чем на корыте лопатки.

Величина рассеяния текстуры по образцу

Условный номер точки (см. рис. 1)	Зоны на поверхности лопатки	$V_{1/2}$, град	Угол отклонения от направления $\langle 110 \rangle$, град
1	Выходная кромка	–	–
2	Корыто – ближе к выходной кромке	16,0	18,0
3	Корыто – центр пера	18,3	10,0
4	Корыто – край пера	18,5	17,7
5	Спинка – ближе к выходной кромке	18,3	0
6	Спинка – центр пера	20,8	0
7	Спинка – край пера	16,6	0

Интерпретировать полуширину и расположение текстурного максимума для описания столбчатой зеренной структуры керамического покрытия можно следующим образом. Примем направление роста столбчатых зерен за направление $\langle 110 \rangle$, которое параллельно направлению нормали к поверхности образца. Отклонение точки текстурного максимума от направления $\langle 110 \rangle$ на ОПФ для направления НН будет соответствовать или отклонению преимущественного роста зерен, или ошибке расположения образца при съемке. Полуширина текстурного максимума – это величина разброса направлений роста зерен от преимущественного направления.

Формирование текстуры кристаллизации обычно происходит в направлении $\langle hkl \rangle$ с относительно малым значением множителя повторяемости. Отклонение точки текстурного максимума в область низко симметричных hkl в рассматриваемом случае может быть связано со сложным профилем поверхности, сопутствующими неточностями в геометрических параметрах съемки или если направление потока осаждаемого материала движется не перпендикулярно поверхности образца. В этих случаях производится построение ОПФ не для внешнего направления нормали к поверхности, а для направления с некоторым отклонением от нее. Кривизна поверхности образца будет влиять на величину размытия текстурного максимума.

Заключение

Разработан методический подход к количественной оценке текстурных параметров по ОПФ. Применение классических методов количественного анализа текстуры по ОПФ может привести к существенному искажению результатов измерения. Разработана методика, которая позволяет неразрушающим методом определить особенности структуры столбчатых зерен и кристаллографической текстуры на поверхности теплозащитного покрытия. На спинке столбчатые зерна растут преимущественно по направлению нормали к поверхности образца, а на корыте лопатки среднее отклонение роста зерен от направления перпендикулярного поверхности может достигать до 18 град.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Теплозащитные покрытия с керамическим слоем пониженной теплопроводности на основе оксида циркония для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД // *Современные достижения в области создания перспективных неметаллических композиционных материалов и покрытий для авиационной и космической техники: сб. докл. конф.* М.: ВИАМ, 2015. С. 3.
3. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 7–17.
4. Каблов Е.Н. Конструкционные и функциональные материалы – основа экономического и научно-технического развития России // *Вопросы материаловедения*. 2006. №1. С. 64–67.
5. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Жаростойкие и теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 60–70.
6. Матвеев П.В., Будиновский С.А., Мубояджян С.А., Косьмин А.А. Защитные жаростойкие покрытия для сплавов на основе интерметаллидов никеля // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №2. С. 12–15.
7. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД // *Металлы*. 2012. №1. С. 5–13.
8. Мубояджян С.А., Будиновский С.А., Гаямов А.М., Матвеев П.В. Высокотемпературные жаростойкие покрытия и жаростойкие слои для теплозащитных покрытий // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №1. С. 17–20.
9. Мубояджян С.А., Егорова Л.П., Горлов Д.С., Косьмин А.А. Теплозащитные покрытия для крупногабаритных деталей горячего тракта перспективных газотурбинных двигателей // *Авиационные материалы и технологии*. 2005. №1. С. 23–30.
10. Rashkova V. Microstructural characterization of yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings grown on sapphire substrates. Stuttgart. Max-Planck-Institut für metallforschung, 2003. 126 p.
11. Zhe Chen. Relation microstructure et propriete mecanique des films de ZrO_2 obtenus par MOCVD. Paris. Universite Paris Sud, 2011. 172 p.
12. Вассерман Г., Гревен И. Текстуры металлических материалов. М.: Металлургия, 1969. 655 с.
13. Иванов А.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: МИСиС, 2009. Ч. 3. 22 с.
14. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. Ч. 3. 632 с.
15. Вишняков Я.Д., Бабарэко А.А., Владимиров С.А., Эгиз И.В. Теория образования текстур в металлах и сплавах. М.: Наука, 1979. 344 с.