

Krzysztof BIESIADA, Marek KOSTECKI, Andrzej OLSZYNA
Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej

TARGETY CERAMICZNE NA BAZIE TLENKU CYRKONU DO OTRZYMYWANIA NANOKRYSTALICZNYCH ŻAROODPORNYCH I ŻAROWYTRZYMAŁYCH POWŁOK

Słowa kluczowe

Targety ceramiczne, ceramika cyrkonowa, kompozyty ceramiczne na bazie ZrO_2 .

Streszczenie

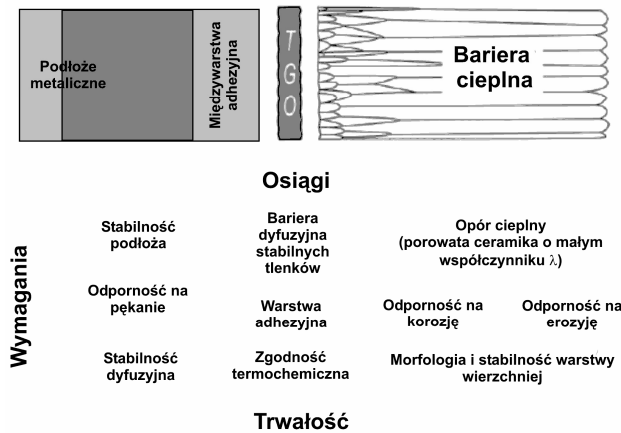
Technologia ceramicznych barier termicznych (TBC) oparta jest głównie na materiałach z jedną barierą termiczną w postaci 7YSZ. Wysoka zawartość Y_2O_3 zapewnia wysoką stabilność fazową tworzywa YSZ. Niemniej poszukiwania alternatywnych materiałów na TBC prowadzone są najczęściej w kierunku modyfikacji tlenku cyrkonu. Osiągnięcie tego celu umożliwia zastosowanie proszku ZrO_2 stabilizowanego Y_2O_3 i domieszkowanego tlenkami La, Gd i Nd. W pracy przedstawiono badania nad wytworzeniem katodowego targetu ceramicznego na bazie tlenku cyrkonu do otrzymywania metodami PVD nanokrystalicznych żaroodpornych i żarowytrzymałych powłok TBC, charakteryzującego się dużą gęstością (bliską gęstości teoretycznej) oraz jednorodną budową strukturalną i chemiczną.

Wprowadzenie

Powłoki ceramiczne z barierą termiczną (TBC) zapewniają jakościowy skok w stosowanej temperaturze pracy części maszyn, łopatek turbin, części silnika etc. Projektowanie stopów metali, sposobu ich przetwarzania i chłodze-

nia podczas pracy w podwyższonej temperaturze powinno prowadzić do rozważań nad znaczącą redukcją rzeczywistej temperatury podłoża, co prowadzi w konsekwencji do zwiększenia jego żywotności. Redukcja rzeczywistej temperatury podłoża metalicznego może być zrealizowana przez pokrycie jego powierzchni powłoką ceramiczną TBC.

Większość opracowań na temat różnych aspektów TBC można znaleźć w najnowszej literaturze naukowej [1–16]. Składniki układu bariery termicznej naniesionej na stopie metalicznym są przedstawione na rys.1 wraz z zestawieniem potrzebnych właściwości dla zapewnienia wysokiej wydajności i trwałości elementu konstrukcyjnego



Rys. 1. Schemat układu bariery cieplnej na podłożu metalicznym pokazujący elementy składowe i najważniejsze wymagania dla wydajności i trwałości [16]

Tradycyjna technologia ceramicznych barier termicznych (TBC) oparta jest głównie na materiałach z jedną barierą termiczną w postaci 7YSZ. Wysoka zawartość Y_2O_3 zapewnia wysoką stabilność fazową tworzywa YSZ.

Podstawowa bariera termiczna lub „wierzchnia powłoka” zbudowana jest z porowatego częściowo stabilizowanego tlenku cyrkonu ($ZrO_2 + 7\pm 1$ wt.% Y_2O_3 – 7YSZ) o grubości 125–250 μm , nałożoną na podłoże metaliczne za pomocą jednej z metod inżynierii powierzchni, na przykład APS lub EB-PVD. Zestawienie wybranych właściwości ceramiki PSZ w tabeli 1.

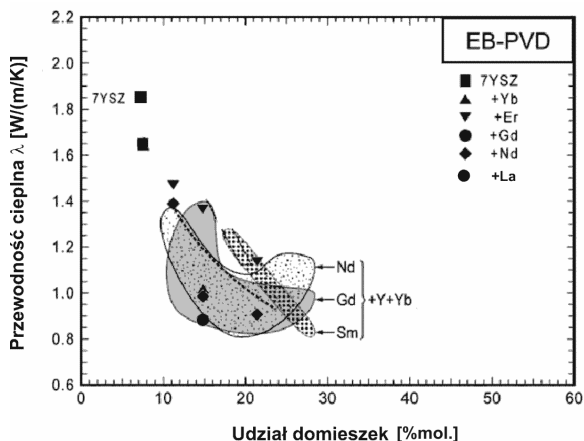
Niemniej poszukiwania alternatywnych materiałów na TBC prowadzone są najczęściej w kierunku modyfikacji tlenku cyrkonu.

Rozważa się wpływ kationów metali ziem rzadkich, a także wpływ porów oraz mikrostruktury powłok na redukcję współczynnika przewodności termicznej (λ) [17–23].

Tabela 1. Wybrane właściwości ceramiki PSZ

Właściwości	Mg – PSZ	Ca – PSZ	Y – PSZ
Stężenie stabilizatora (% wag.)	2,5–3,5	3–4,5	5–12
Twardość HV (GPa)	14,5	17	14
Współczynnik intensywności naprężeń K_{IC} (MPa*m ^{1/2})	7–15	6–9	6–11
Moduł Younga E (MPa)	200	210	230
Wytrzymałość na zginanie σ_g (MPa)	400–700	400–700	700–1400
Współczynnik rozszerzalności cieplnej (1/K) w 1273K	9,2	9,2	10,2
Współczynnik przewodnictwa cieplnego (W/mK)	2	2	2

Na rys. 2 zestawiono wartości współczynników przewodności cieplnej λ dla różnych modyfikacji ceramiki ZrO₂. Z zestawienia tego wynika, że modyfikacja tlenku cyrkonu tlenkami neodymu, gadolinu i lantanu prowadzi do obniżenia współczynnika przewodności cieplnej ($\lambda < 2$ W/mK).



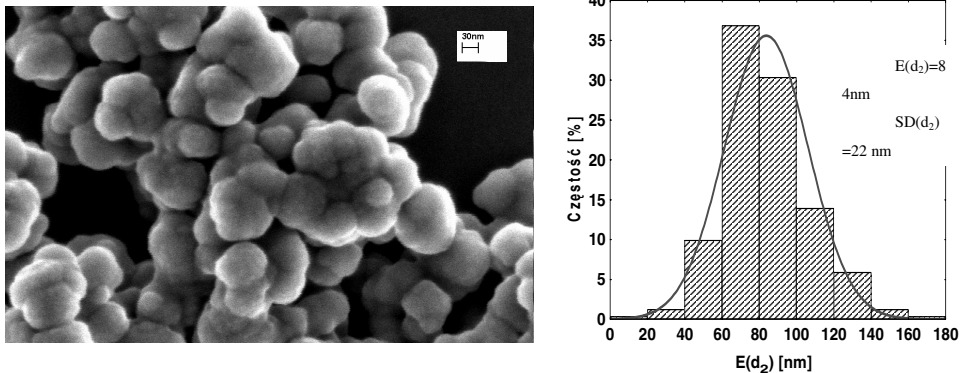
Rys. 2. Porównanie wartości współczynnika przewodności cieplnej dla tlenku cyrkonu modyfikowanego tlenkami La, Gd i Nd [16]

Celem pracy jest wytworzenie katodowego targetu ceramicznego na bazie tlenku cyrkonu do otrzymywania metodami PVD nanokrystalicznych żaroodpornych i żarowytrzymałych powłok TBC, charakteryzującego się dużą gęstością (bliższą gęstości teoretycznej) oraz jednorodną budową strukturalną i chemiczną.

1. Prace doświadczalne

Materiałami wyjściowymi był proszek firmy TOSOH TZ3Y oraz La₂O₃, Nd₂O₃, Gd₂O₃.

Na rysunku 3 przedstawiono przykładowe zdjęcie morfologii TZ3Y ZrO₂ oraz rozkład wielkości cząstek.

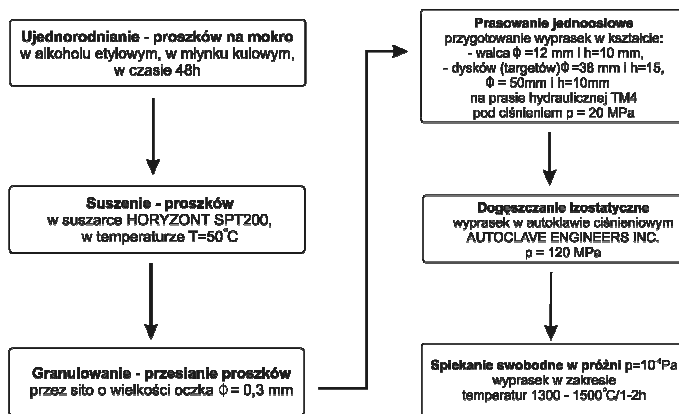


Rys. 3. Morfologia oraz rozkład wielkości cząstek proszku TZ3Y ZrO₂

Z surowców tych wykonano mieszaniny proszkowe o założonym składzie TZ3Y+20%mol (tlenki metali ziem rzadkich La₂O₃, Nd₂O₃, Gd₂O₃) drogą homogenizacji w młynku kulowym w alkoholu etylowym. Po wysuszeniu proszki granulowano, zagęszczano jednoosiowo (25MPa) i izostatycznie (120 MPa), po czym spiekano swobodnie (T = 1400°C, 1h, p = 10⁻⁴ MPa). Schemat wytwarzania targetów kompozytowych przedstawiono na rysunku 4.

Spieczone kształtki poddano procesowi szlifowania i polerowania z użyciem past diamentowych 3, 1, ¼ [µm], a następnie zbadano gęstość metodą hydrostatyczną, skład chemiczny oraz przeprowadzono obserwacje mikrostruktury badanych kompozytów z wykorzystaniem pomiarów analizy obrazu (program Micrometer).

Skład chemiczny oraz obserwacje mikrostruktury przeprowadzono z użyciem wysokorozdzielczego mikroskopu elektronowego LEO 1530 z przystawką do analizy EDS przy napięciu 20 KeV.



Rys. 4. Schemat wytwarzania targetów kompozytowych ZrO₂ – 20%mol. (tlenki ziem rzadkich La₂O₃, Nd₂O₃, Gd₂O₃)

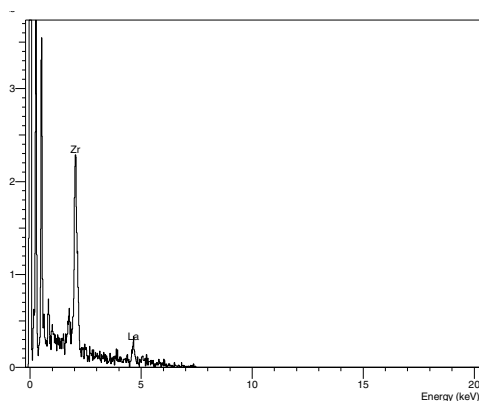
2. Wyniki badań

Wyniki pomiarów gęstości względnej oraz nasiąkliwości dla poszczególnych kompozytów przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Zestawienie wyników gęstości względnej (d_w) oraz nasiąkliwości (N) badanych spieków

Materiał	Gęstość względna d_w (%)	Nasiąkliwość N(%)
TZ3Y	99,7	0,03
TZ3Y+ 20%mol. Gd ₂ O ₃	97,6	0,2
TZ3Y+ 20%mol. Nd ₂ O ₃	97,6	0,2
TZ3Y+ 20%mol. La ₂ O ₃	97,2	0,2

Przykładowa jakościowa analiza składu chemicznego TZ3Y-20%mol. La₂O₃, wykazała występowanie w spieku takich pierwiastków jak tlen, cyrkon i lantan. Na rys. 5 przedstawiono przykładowy zapisy analizy składu chemicznego kompozytu TZ3Y-20%mol. La₂O₃.



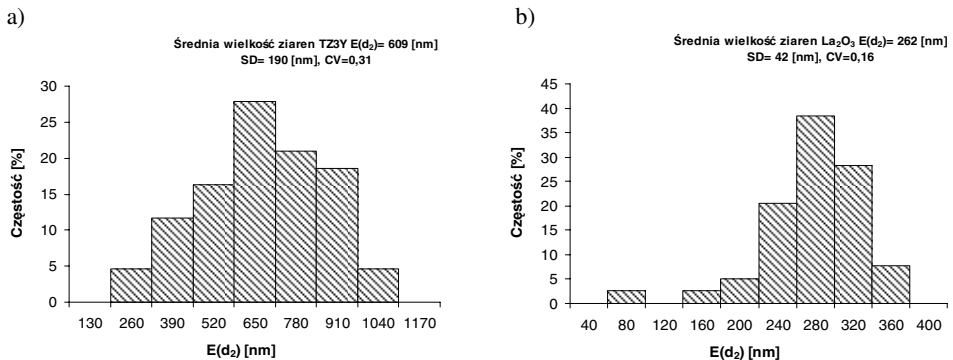
Rys. 5. Przykładowa jakościowa analiza chemiczna kompozytu TZ3Y-20%mol.La₂O₃

Przeprowadzone obserwacje mikrostruktury badanych kompozytów potwierdziły wyniki analizy składu chemicznego. Na rysunku 6 zaprezentowano przykładową mikrostrukturę spieku kompozytu TZ3Y-20%mol. La₂O₃ z widocznymi ziarnami osnowy TZ3Y oraz ziarnami La₂O₃.



Rys. 6. Przykładowa mikrostruktura spieku TZ3Y-20%mol.La₂O₃

Analiza obrazu wykazała, że ziarna TZ3Y oraz La₂O₃ charakteryzowały się jednomodalnym rozkładem (rys. 7). Średnia wielkość ziaren TZ3Y wynosi $E(d_2) = 609 \pm 190$ [nm], a współczynnik zmienności $CV = 0,31$, natomiast dla ziaren La₂O₃ $E(d_2) = 262 \pm 42$ [nm], a $CV = 0,16$.



Rys. 7. Rozkład wielkości ziaren a) osnowy TZ3Y i b) ziaren La₂O₃

Podsumowanie

Przedmiotem badań było zaprojektowanie i wykonanie targetów ceramicznych do otrzymywania nanokrystalicznych żaroodpornych i żarowytrzymałych powłok, które spełniałyby następujące kryteria:

- gęstość względna powyżej 95%,
- jednorodność chemiczna,
- jednorodność strukturalna.

Osiągnięcie tego celu umożliwiła zastosowanie proszku ZrO₂ stabilizowanego Y₂O₃ i domieszkowanego tlenkami La, Gd i Nd. Otrzymane spieki charakteryzowały się gęstością względną na poziomie 99 i 97% oraz zerową nasiąkliwo-

ścią. Analiza jakościowa składu chemicznego na przykładzie kompozytu TZ3Y+20% mol. La_2O_3 wykazała występowanie spodziewanych pierwiastków. Przeprowadzone obserwacje mikrostruktury badanego kompozytu potwierdziły wyniki analizy składu chemicznego. Wykorzystując analizę obrazu do pomiaru ilościowego ziaren osnowy TZ3Y jak i La_2O_3 stwierdzić należy, że charakteryzują się one jednomodalnym rozkładem oraz średnią wielkością odpowiednio dla TZ3Y- $E(d_2) = 609 \pm 190$ [nm], a dla La_2O_3 - $E(d_2) = 262 \pm 42$ [nm].

Podsumowując, należy stwierdzić, że otrzymane targety na bazie tlenku cyrkonu (TZ3Y) z dodatkiem pierwiastków tlenków ziem rzadkich (La_2O_3 , Gd_2O_3 , Nd_2O_3) spełniają założone wcześniej kryteria, zatem można się spodziewać, iż będą bardzo dobrym materiałem wyjściowym do otrzymywania nanokrystalicznych, żaroodpornych i żarowytrzymałych powłok.

Praca naukowa finansowana ze środków Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego, wykonana w ramach realizacji Programu Wieloletniego pn. „Doskonalenie systemów rozwoju innowacyjności w produkcji i eksploatacji w latach 2004–2008”.

Bibliografia

1. NRC: Coatings for high-temperature structural materials: trends and opportunities. Washington, DC: National Academy of Sciences; 1996 [ISBN 0-309-05381-1].
2. Jones R.L.: Thermal barrier coatings. In: Stern KH, editor. Metallurgical and ceramic protective coatings. London: Chapman and Hall; 1996, 194–235.
3. Meier S.M., Gupta D.K.: The evolution of thermal barrier coatings in gas turbine engine applications. Trans ASME 1994;116:250–7.
4. Bewlay B.P., Jackson M.R., Zhao J-C.: Subramanian PR, Mendiratta MG, Lewandowski J.J.: Ultrahigh temperature Nb-silicidebased composites. MRS Bull 2003;28:646–53.
5. Morrison J.A., Merrill G.B., Ludeman E.M., Lane J.E.: Use of high temperature insulation for ceramic composites in gas turbines. US Patent, 6,197,424; 2001.
6. Kimmel J., Miriyala N., Price J., More K.L., Tortorelli P., Eaton H., et al.: Evaluation of CFCC liners with EBC after field testing in a gas turbine. J Eur Ceram Soc 2002;22:2769–75.
7. Lin H.T., Ferber M.K.: Mechanical reliability evaluation of silicon nitride ceramic components after exposure in industrial gas turbines. J Eur Ceram Soc 2002;22:2789–97.
8. Opila E.J.: Oxidation and volatilization of silica formers in watervapor. J Am Ceram Soc 2003;86:1238–48.

9. Wright P.K., Evans A.G.: Mechanisms governing the performance of thermal barrier coatings. *Curr Opin Solid State Mater Sci* 1999; 4:255–65.
10. Stiger M.J., Yanar N.M., Topping M.G., Pettit F.S., Meier G.H.: Thermal barrier coatings for the 21st century. *Zeit Metal* 1999;90: 1069–78.
11. Evans A.G., Mumm D.R., Hutchinson J.W., Meier G.H., Pettit F.S.: Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings. *Progr Mater Sci* 2001;46:505–53.
12. Padture N.P., Gell M., Jordan E.H.: Thermal barrier coatings for gas turbine engine applications. *Science* 2002;296:280–4.
13. Schulz U., Leyens C., Fritscher K., Peters M., Saruhan-Brings B., Lavigne O., et al.: Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings. *Aerospace Sci Technol* 2003; 7:73–80.
14. Nicholls J.R.: Advances in coating design for high performance gas turbines. *MRS Bull* 2003;28:659–70.
15. Clarke D.R., Levi C.G.: Materials design for the next generation thermal barrier coatings. *Ann Rev Mater Res* 2003;33:383–417.
16. Levi C.G.: Emerging materials and processes for thermal barrier systems, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 8 (2004) 77–91.
17. Cao X.Q., Vassen R., Stoeber D.: Ceramic materials for thermal barrier coatings. *J Eur Ceram Soc* 2004;24.
18. Karlsson A.M., Hutchinson J.W., Evans A.G.: The displacement of the thermally grown oxide in thermal barrier systems upon temperature cycling. *Mater Sci Eng* 2003;A351:244–57.
19. He M.Y., Hutchinson J.W., Evans A.G.: Simulation of stresses and delamination in a plasma sprayed thermal barrier system upon thermal cycling. *Mater Sci Eng* 2003;A345:172–8.
20. Schlichting K.W., Padture N.P., Jordan E.H., Gell M.: Failure modes in plasma sprayed thermal barrier coatings. *Mater Sci Eng* 2003; A342:120–30.
21. Busso E.P., Lin J., Sakurai S.: A mechanistic study of oxidation induced degradation in a plasma sprayed thermal barrier coating system. Part II: life prediction model. *Acta Mater* 2001;49:1529–36.
22. Vassen R., Kerkho G., Stoeber D.: Development of a micromechanical life prediction model for plasma sprayed thermal barrier coatings. *Mater Sci Eng* 2001;A303:100–9.
23. Chen X., Hutchinson J.W., He M.Y., Evans A.G.: On the propagation and coalescence of delamination cracks in compressed coatings: with application to thermal barrier systems. *Acta Mater* 2003;51: 2017–30.

Recenzent:
Witold ŁOJKOWSKI

Zirconium – based ceramic targets for producing nanocrystalline coatings resistant to heat and thermal creep

Key words

Ceramics targets, zirconium oxide ceramics, ceramics composites with ZrO_2 .

Summary

Thermal barrier ceramics (TBCs) has chiefly been produced in the 7YSZ form with the single thermal barrier. The high content of Y_2O_3 in the YSZ materials ensures their good phase stability. Nevertheless, investigations aimed at finding alternative TBC materials are most often directed towards the zirconium oxide ZrO_2 modified by various methods. Attempts have been made with a ZrO_2 powder stabilized with Y_2O_3 and doped with La, Gd and Nd oxides. The present study was concerned with the fabrication of a cathodic zirconium oxide based ceramic target using the PVD methods, with the aim of producing nanocrystalline TBC coatings resistant to heat high density (close to the theoretical value), and is homogeneous in both the structural and chemical terms.

