



УДК 666-492.2: 620.193: 549.6

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-4-50-59>Научная статья
Research article

Влияние морфологии керамических порошков $ZrO_2-Y_2O_3$, используемых в теплозащитных покрытиях, на стойкость к силикатным отложениям

С. А. Оглезнева , В. Б. Кульметьева, А. А. Сметкин, А. Е. МалышевПермский национальный исследовательский политехнический университет
Россия, 614990, г. Пермь, Комсомольский пр-т, 29 svetlana.iron@yandex.ru

Аннотация. Коррозия теплозащитных покрытий деталей газотурбинных двигателей, выполненных из жаропрочных сплавов, обусловленная взаимодействием с расплавленными силикатными отложениями (CMAS), снижает их устойчивость к высоким температурам и приводит к преждевременным отказам в эксплуатации. Проблема стойкости к CMAS покрытий с внешним керамическим слоем из диоксида циркония, стабилизированного иттрием, остается весьма актуальной, и ее решение имеет важное практическое применение. Объектом изучения в настоящей работе являлись керамические материалы на основе диоксида циркония, используемые для нанесения теплозащитных покрытий. Исследовано взаимодействие керамических покрытий с силикатными отложениями при температурах до 1300 °С. С помощью сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии, дериватографии и рентгеноструктурного анализа выполнены исследования взаимодействия CMAS с керамикой YSZ на модельных образцах из порошков марок Z7Y10-80A, Zr7Y20-60 и Metco 204NS различной морфологии. Установлен механизм взаимодействия CMAS и YSZ при $t = 1200 \div 1300$ °С. Показано, что характер и интенсивность взаимодействия существенно зависят от строения и морфологии частиц керамики. Плотная структура частиц керамики на основе порошков Z7Y10-80A и Metco 204NS снижает проникновение CMAS в отличие от Zr7Y20-60 с более пористой структурой частиц. Установлено, что характер взаимодействия между CMAS и YSZ един для всех исследуемых керамик и происходит по механизму растворения–осаждения оксида циркония в расплаве стекла. Показано, что с ростом температуры происходит изменение степени тетрагональности оксида циркония, обусловленное снижением содержания иттрия из-за его диффузии в стекло. Это может привести к полиморфной трансформации диоксида циркония с увеличением объема, последующим растрескиванием и отслоением теплозащитного покрытия.

Ключевые слова: газотурбинный двигатель, теплозащитные покрытия, керамический слой, оксид циркония, силикатные отложения, морфология порошков

Для цитирования: Оглезнева С.А., Кульметьева В.Б., Сметкин А.А., Малышев А.Е. Влияние морфологии керамических порошков $ZrO_2-Y_2O_3$, используемых в теплозащитных покрытиях, на стойкость к силикатным отложениям. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2025;19(4):50–59. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-4-50-59>

Effect of $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ powder morphology on CMAS resistance of thermal barrier coatings

S. A. Oglezneva , V. B. Kulmetyeva, A. A. Smetkin, A. E. Malyshev

Perm National Research Polytechnic University
29 Komsomolskiy Prosp., Perm 614990, Russia

 svetlana.iron@yandex.ru

Abstract. Corrosion of thermal barrier coatings on gas turbine engine components made of heat-resistant alloys, caused by interaction with molten silicate deposits (CMAS), reduces their high-temperature stability and leads to premature failure during service. The problem of CMAS resistance in coatings with an outer ceramic layer of yttria-stabilized zirconia (YSZ) remains highly relevant, and its solution has important practical implications. The present study focused on zirconia-based ceramic materials used for the deposition of thermal barrier coatings. The interaction of ceramic coatings with silicate deposits was investigated at temperatures up to 1300 °C. Scanning electron microscopy, energy-dispersive spectroscopy, thermogravimetric/differential thermal analysis, and X-ray diffraction were employed to study the interaction of CMAS with YSZ on model samples prepared from powders of grades Z7Y10-80A, Zr7Y20-60, and Metco 204NS with different morphologies. The interaction mechanism between CMAS and YSZ at 1200–1300 °C was established. It was shown that the nature and intensity of the interaction strongly depend on the structure and morphology of the ceramic particles. The dense particle structure of ceramics based on Z7Y10-80A and Metco 204NS powders reduces CMAS penetration, in contrast to Zr7Y20-60 powders with a more porous particle structure. The interaction mechanism between CMAS and YSZ was found to be the same for all ceramics studied and occurs through dissolution–precipitation of zirconia in the glass melt. It was demonstrated that with increasing temperature, the degree of zirconia tetragonality changes due to the reduction of yttrium content caused by its diffusion into the glass. This can lead to a polymorphic transformation of zirconia accompanied by volume expansion, followed by cracking and spallation of the thermal barrier coating.

Keywords: gas turbine engine, thermal barrier coatings, ceramic layer, zirconia, silicate deposits, powder morphology

For citation: Oglezneva S.A., Kulmetyeva V.B., Smetkin A.A., Malyshev A.E. Effect of $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ powder morphology on CMAS resistance of thermal barrier coatings. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2025;19(4):50–59.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-4-50-59>

Введение

Эффективность работы газотурбинных двигателей (ГТД) напрямую связана с температурой газа на входе в турбину высокого давления, превышающей 1200 °C [1; 2]. Высокие рабочие температуры обуславливают повышенные требования к защите деталей из жаропрочных сплавов, используемых в ГТД. Теплозащитные покрытия (ТЗП), наносимые на турбинные рабочие и сопловые лопатки, и также элементы камеры сгорания, обеспечивают снижение температуры на 100 °C [3–6].

Современные ТЗП состоят из внешнего керамического слоя и металлического связующего жаростойкого подслоя на никелевой основе. Внешний керамический слой должен обладать целым комплексом высокотемпературных свойств – минимальным коэффициентом теплопроводности в области рабочих температур, высокой устойчивостью к тепловому удару, фазовой и структурной стабильностью, высокими коэффициентом теплового расширения и адгезией к жаростойкому слою ТЗП [7–10]. В промышленном производстве авиационного двигателестроения в настоящее время в качестве внешнего керамического слоя используется диоксид циркония, стабили-

зированный оксидом иттрия (YSZ). Этот материал обладает низкой теплопроводностью (2,3 Вт/(м²·К) при $t = 1000$ °C) для плотного материала, высокими температурой плавления (2680 °C) и коэффициентом термического расширения ($11 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹ при $t \sim 1000$ °C) [5; 11].

Следует отметить, что покрытия из YSZ подвержены отказам, которые подразделяются на внутренние и внешние. Примером внутренних является образование дефектов из-за фазового превращения или чрезмерного температурного градиента, возникающего во время спекания [12]. Внешние отказы обычно связаны с повреждением ТЗП из-за эрозии, возникающей в результате попадания твердых, достаточно мелких (<75 мкм) частиц из окружающей среды и повреждения посторонними предметами. Мелкие частицы, как правило, попадают в ГТД из пылевых песчаных бурь и вулканического пепла, а также с взлетно-посадочных полос аэропортов, при этом уровень концентрации твердых частиц относительно высок и обычно составляет от 350 до 13 000 мкг/м³ [13].

Частицы проникают в зону компрессора низкого давления и в конечном итоге попадают в камеру сгорания. В условиях эксплуатации при высоких темпе-

ратурах они плавятся, разлагаются и осаждаются на поверхности деталей, что приводит к разрушению структуры и изменению химического состава ТЗП. Мелкие частицы в основном состоят из соединений $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ (*Calcium-Magnesium-Alumina-Silicate* – *CMAS*). На сегодняшний день есть четкое представление об их негативном воздействии на элементы авиационных двигателей. Поэтому необходимо развитие исследований для получения данных о механизмах взаимодействия CMAS с покрытиями лопаток турбины высокого давления [14–16].

Для нанесения керамических верхних слоев ТЗП используются методы электронно-лучевого осаждения из газовой фазы (EB-PVD) и атмосферного плазменного напыления (APS). APS-технология хорошо зарекомендовала себя в качестве основной методики нанесения комплексных ТЗП за счет высокой производительности процесса, большого количества параметров, обеспечивающих гибкое регулирование процесса напыления, относительной дешевизны процесса и возможности использования большой номенклатуры порошковых материалов [17–21]. Подавая порошки с помощью транспортируемого газа в струю плазмы, можно управлять поровой структурой ТЗП. APS-технология обеспечивает гибкость в отношении формирования микроструктуры различных типов, особенно для керамических покрытий. Наиболее часто используют слоистый тип структуры с микро-трещинами и пористостью порядка 15 % [5; 8].

Структура покрытий по APS-технологии – либо пористая, либо плотная с вертикальными трещинами. В этом контексте характеристики порошков исходного сырья играют решающую роль в получении эффективных теплозащитных покрытий. Размер частиц порошков для процесса APS обычно составляет 10–100 мкм. Слишком крупные частицы, как правило, не расплавляются полностью, в то время как более мелкие частицы не попадают в плазму и остаются в более холодных областях, что приводит к недостаточному нагреву во время полета.

Морфология порошков существенно влияет на их технологические свойства и поведение в струе плазмы в ходе APS. Для достижения желаемых свойств и функциональности покрытий керамичес-

кие порошки из исходного сырья обрабатывают с использованием таких методов, как плавление и дробление, агломерация и спекание, агломерация и сфероидизация. В результате порошки могут обладать различной морфологией – осколочной, сферической и полый сферической [22–25].

Необходимо отметить, что проблема влияния морфологии частиц порошка на коррозионную стойкость к CMAS мало изучена и актуальна на сегодняшний день. В связи с этим цель нашей работы заключалась в исследовании эволюции структуры и фазового состава порошков различной морфологии, используемых для нанесения ТЗП, при высокотемпературном воздействии $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ -расплава стекла. Результаты исследования позволят определить механизм изменения фазового состава стабилизированного диоксида циркония в исходных порошках и в дальнейшем провести подобные эксперименты на теплозащитных покрытиях.

Материалы и методы исследования

В качестве исходных материалов использовали порошки теплозащитных керамик на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (YSZ):

– Z7Y10-80A (ООО «Т: СП», Россия) – агломерированный порошок осколочного типа, спеченный и измельченный;

– Zr7Y20-60 (ООО «Т-СФЕРА», Россия) – агломерированный и спеченный порошок сфероидальной формы;

– Metco 204NS (Oerlikon Metco, США) – полый сферический порошок, агломерированный и обработанный плазмой.

Гранулометрический состав керамических порошков YSZ определен методом лазерной дифракции (Analizette 22 NanoTech, Fritsch, ФРГ) и представлен в табл. 1.

Для проведения исследований, связанных с расплавом CMAS, получали стекло, химический состав которого, по данным рентгенфлуоресцентного анализа (спектрометр EDX-800HS, Shimadzu, Япония), содержал, мас. %: SiO_2 – 53,3, CaO – 30,4, Al_2O_3 – 10,7, MgO – 5,4. Стекло предварительно растапливали в яшмо-

Таблица 1. Гранулометрический состав керамических порошков YSZ

Table 1. Particle size distribution of YSZ ceramic powders

Марка порошка	Технология получения	Гранулометрический состав, мкм		
		d_{10}	d_{50}	d_{90}
Z7Y10-80A	Спеченный, измельченный	4,0	48,9	75,3
Zr7Y20-60	Агломерированный, спеченный	11,2	28,1	37,9
Metco 204NS	Агломерированный, обработанный плазмой (HOSP)	13,4	41,9	62,8

вой ступке и затем измельчали в планетарной мельнице в воде в течение 2 ч при скорости вращения 160 об/мин. Высушенный порошок протирали через сито. Полученное стекло по своему химическому составу приблизительно соответствовало стеклу из литературных источников [26–28]. Его состав, мас. %: SiO_2 – 48,5, CaO – 33,2, Al_2O_3 – 11,8, MgO – 6,5, отражает средний состав отложений на лопатках в эксплуатируемых авиационных двигателях. Синхронный термический анализ стекла, выполненный на установке ZCT-H (Jing Yi Gao Ke), показал, что эндотермический пик плавления начинается при $t = 1200$ °C и достигает своего максимума при $t = 1244$ °C.

Для изучения инфильтрации CMAS и эволюции микроструктуры были изготовлены модельные образцы прессованием керамических порошков YSZ с последующим спеканием полученных прессовок. Для приготовления пресс-порошков использовали раствор 4 %-ного поливинилового спирта (ГОСТ 10779–78) в количестве 10 % от массы порошка. Он выступал в роли временной технологической связки при прессовании, которое проводили с помощью ручного гидравлического пресса (Carl Zeiss, Германия) при удельном давлении 1,5 т/см². Спекание модельных образцов керамики YSZ осуществляли в печи НТ 64/17 (Nabertherm, Германия) при $t = 1700$ °C с выдержкой $\tau = 2$ ч.

На поверхность полученных модельных образцов из порошков марок Z7Y10-80A, Zr7Y20-60 и Metco 204NS наносили суспензию порошка CMAS на основе этилового спирта в количестве 20 мг/см². Высокотемпературные испытания образцов с нанесенными на поверхность суспензиями проводили также в электрической печи НТ 64/17 в атмосфере воздуха. Скорость ее нагрева – 10 °C/мин, диапазон температурных испытаний составил 1200–1300 °C с выдержкой от 2 до 24 ч.

Для детального анализа высокотемпературных химических реакций между керамикой и CMAS готовили смеси порошков в соотношении 3:1. Смешивание проводили в этиловом спирте, высушивали и прессовали таблетки при давлении 50 МПа, которые затем изотермически обрабатывали при $t = 1200 \div 1300$ °C в течение 2 ч.

Структуру экспериментальных образцов изучали на поперечных шлифах с помощью СЭМ EM-30AX (Sохem Co. Ltd., Республика Корея) с интегрированным энергодисперсионным спектрометром. Исследования фазового состава и структурных параметров материалов выполняли на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu, Япония) с применением полнопрофильного анализа. Съемку дифрактограмм образцов осуществляли в интервале углов $2\theta = 20 \div 90^\circ$ в CuK_α -излучении с шагом сканирования 0,02° и экспозицией 2 с на точку. Качественный фазо-

вый анализ проводили в программе Crystallographica Search-Match (CSM) с использованием PDF-картотеки International Centre for Diffraction Data (ICDD).

Результаты и их обсуждение

Структура керамических порошков YSZ

Анализ гранулометрического состава (табл. 1) показал, что средний размер частиц порошков Z7Y10-80A и Metco 204NS близок и составляет $d_{50} = 48,9$ и $41,9$ мкм соответственно. Однако в образце Z7Y10-80A присутствует наибольшее количество мелких частиц в сравнении с другими. Наименьший средний размер частиц $d_{50} = 28,1$ мкм у порошка Zr7Y20-60.

СЭМ-изображения морфологии и поперечных сечений частиц порошков представлены на рис. 1. По морфометрическим параметрам образец Z7Y10-80A обладает осколочной формой,

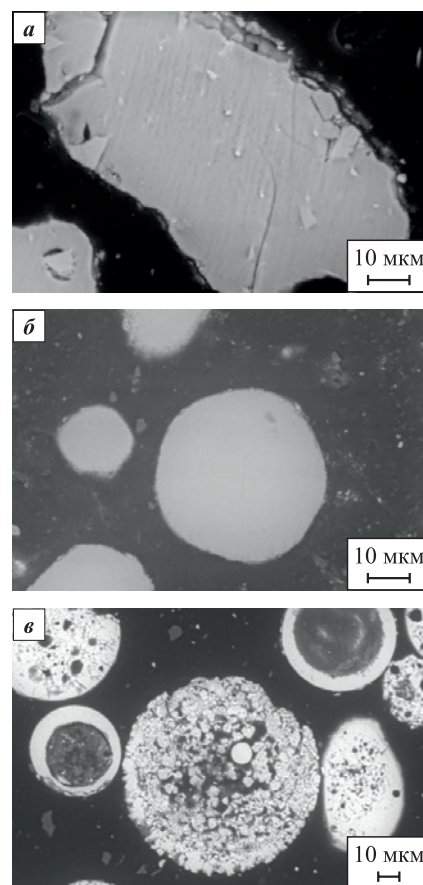


Рис. 1. СЭМ-изображения морфологии и поперечных сечений частиц керамических порошков Z7Y10-80A (а), Zr7Y20-60 (б) и Metco 204NS (в)

Fig. 1. SEM images of the morphology and cross sections of YSZ ceramic powder particles Z7Y10-80A (a), Zr7Y20-60 (b) and Metco 204NS (c)

Таблица 2. Структурные параметры порошков YSZ

Table 2. Structural parameters of YSZ powders

Марка порошка	Фазы	Параметры решетки, нм			Размер кристаллитов D , нм	Микроискажения решетки da/a , %
		a	b	c		
Z7Y10-80A	t	0,36142	0,36142	0,51706	21	0,14
Zr7Y20-60	t	0,36131	0,36131	0,51670	51	0,06
Metco 204NS	t	0,36143	0,36143	0,51580	200	0,01
	m	0,51617	0,52052	0,53221	65	0,05

Zr7Y20-60 – близкой к сферической, а Metco 204NS – полый сферической. Частицы всех образцов, за исключением Metco 204NS, обладают пористостью во всем объеме. Порошок Metco 204NS содержит как сферические полые частицы, так и неполые пористые, схожие по строению с остальными. При этом оболочка сфер наиболее плотная в сравнении с неплыми частицами.

Рентгеноструктурный анализ показал (рис. 2), что порошки Z7Y10-80A и Zr7Y20-60 состоят из тетрагональной фазы ZrO_2 пространственной группы $P4_2/nmc$ (137). Результаты полнопрофильного уточнения параметров структуры и фазового состава методом Ритвельда представлены в табл. 2. Параметры тетрагональной фазы практически совпадают с табличными данными (номер карточки в базе данных PDF № 80-2155). Порошок Metco 204NS состоит из тетрагональной фазы $P4_2/nmc$ (137) и моноклинной фазы $P2_1/c$ (14) в соотношении 79 и 21 % соответственно. Размеры кристаллитов наименьшие у порошка Z7Y10-80A и наибольшие у Metco 204NS. Оценка микроискажений da/a показала, что максимальные из них выявлены у порошка Z7Y10-80A, что обусловлено его механическим измельчением.

Рентгеноструктурный анализ модельных образцов, спеченных при $t = 1700$ °C, $\tau = 2$ ч, показал, что их фазовый состав не отличается от состава исходных порошков.

Механизм взаимодействия керамики YSZ с CMAS подробно изучен и освещен во многих публика-

циях [13; 15; 26; 27; 29–31]. Его суть заключается в том, что в расплаве CMAS происходит растворение YSZ с последующим переосаждением зерен ZrO_2 с различными полиморфными формами и составом, исходя из локального химического состава расплава. Ионы Y^{3+} обладают высокой растворимостью в CMAS по сравнению с ионами Zr^{4+} и поэтому легко диффундируют в расплав, тем самым обедняя диоксид циркония. Это вызывает переход в YSZ из тетрагональной фазы в моноклинную.

Взаимодействие образца Z7Y10-80A с CMAS

Взаимодействие CMAS с керамическими порошками начинается при температурах ниже температуры плавления стекла за счет формирования эвтектики в системе $SiO_2-CaO-Al_2O_3$ [29; 32]. Поэтому независимо от морфологии частиц взаимодействие со стеклом протекает уже при $t = 1200$ °C.

Выше показано, что частицы порошка Z7Y10-80A (рис. 1, а) обладают плотной структурой, которая обусловлена технологией получения, что оказывает влияние на характер взаимодействия частиц керамики с CMAS, которое наблюдается только в приповерхностном слое толщиной не более 2 мкм. При этом преимущественно сохраняется плотная структура частиц (рис. 3, а). Увеличение температуры испытаний до 1300 °C приводит к развитию механизмов растворения/осаждения YSZ, обуславливающих разрыхление структуры частиц (рис. 3, б). Расплав стекла из межчастичного пространства проникает во внутренний объем частиц, что вызывает исчезновение границ между ними.

Поскольку чувствительность PCA в оценке изменений фазового состава керамики при взаимодействии с CMAS невысокая в случае нанесения стекла на поверхность образца Z7Y10-80A, были изготовлены дополнительно образцы смесей Z7Y10-80A:CMAS в соотношении 3:1. Далее их выдерживали на воздухе при $t = 1200, 1250, 1300$ °C в течение 2 ч. Это позволило наиболее точно проанализировать механизмы взаимодействия CMAS с керамикой Z7Y10-80A.

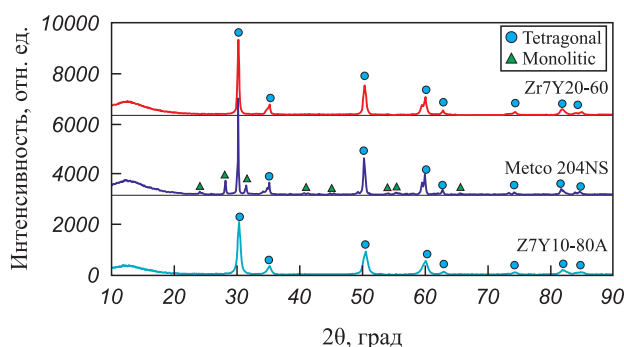


Рис. 2. Дифрактограммы исходных порошков YSZ

Fig. 2. XRD patterns of YSZ powders

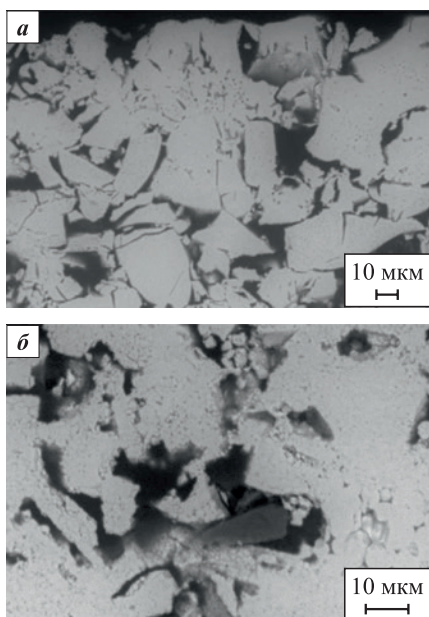


Рис. 3. СЭМ-изображения образцов Z7Y10-80A после взаимодействия с CMAS

при $t = 1200\text{ °C}$, $\tau = 2\text{ ч}$ (а), $t = 1300\text{ °C}$, $\tau = 12\text{ ч}$ (б)

Fig. 3. SEM images of Z7Y10-80A samples after interaction with CMAS

at 1200 °C for 2 h (a) and 1300 °C for 12 h (b)

На рис. 4 представлены дифрактограммы образцов Z7Y10-80A:CMAS после испытаний при вышеуказанных температурах. Введение в ZrO_2 6–8 мас. % Y_2O_3 привело к формированию метастабильной тетрагональной t' -фазы – так называемой непревращаемой, в отличие от тетрагональной t -фазы, которая менее стабильна. Для различия двух тетрагональных фаз (t и t') используют отношение

Таблица 3. Параметры кристаллической решетки тетрагональной фазы YSZ

Table 3. Lattice parameters of the tetragonal phase in YSZ

Марка порошка	$t, \text{ °C}$	$a, \text{ нм}$	$c, \text{ нм}$	$c/a\sqrt{2}$
Z7Y10-80A	20	0,36142	0,51706	1,0116
	1200	0,36145	0,51707	1,0115
	1250	0,36087	0,51710	1,0132
	1300	0,36104	0,51692	1,0124
Zr7Y20-60	20	0,36131	0,51670	1,0112
	1200	0,36091	0,51661	1,0122
	1250	0,36094	0,51659	1,0120
	1300	0,36041	0,51701	1,0143
Metco 204NS	20	0,36143	0,51580	1,0091
	1200	0,36135	0,51663	1,0110
	1250	0,36150	0,51724	1,0117
	1300	0,36179	0,51767	1,0118

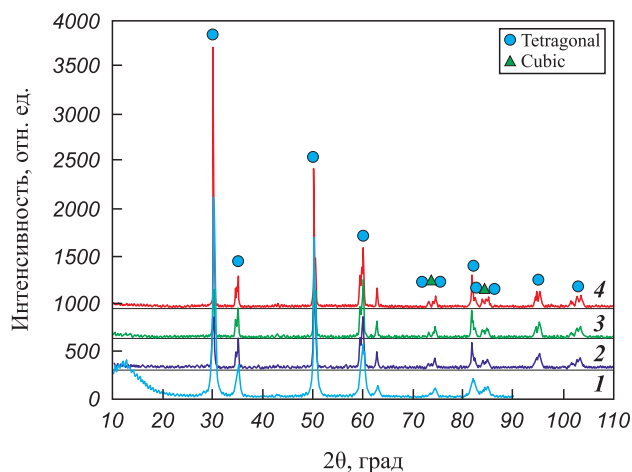


Рис. 4. Дифрактограммы образцов Z7Y10-80A после взаимодействия с CMAS при различных температурах

I – исходный, 2 – 1200 °C , 3 – 1250 °C , 4 – 1300 °C

Fig. 4. XRD patterns of Z7Y10-80A samples after interaction with CMAS at different temperatures

I – as-received, 2 – 1200 °C , 3 – 1250 °C , 4 – 1300 °C

$c/a\sqrt{2}$ (степень тетрагональности), которое стремится к 1,010 для параметров ячейки t' [33].

Исходный порошок Z7Y10-80A состоит из оксида циркония тетрагональной модификации, при этом на углах 35 и 60° не обнаружено характерных дуплетов. После испытаний на дифрактограммах отчетливо фиксируется разделение линий на углах 35 и 60° , появляется кубическая фаза (линия 400) в диапазоне углов $72\text{--}76^\circ$. В исходном порошке степень тетрагональности составляла 1,0116 и сохранилась после испытаний при $t = 1200\text{ °C}$. Повышение температуры до 1250 °C привело к росту степени тетрагональности, обусловленному снижением содержания иттрия в YSZ, т.е. произошел распад t -фазы на t - и c -фазы.

При $t = 1300\text{ °C}$ за счет встречной диффузии Ca и Mg из стекла в YSZ степень тетрагональности уменьшается, но не достигает первоначальных значений (табл. 3). Ее изменение в зависимости от количества иттрия хорошо согласуется с результатами, полученными в [34], где авторы показали, что независимо от метода синтеза YSZ-порошков тетрагональный характер уменьшается при увеличении количества иттрия.

Взаимодействие образца Zr7Y20-60 с CMAS

Частицы керамики Zr7Y20-60 обладают пористой поверхностью с плотным ядром (см. рис. 1, б). Такая структура податлива для инфильтрации расплава CMAS не только в макропоры керамики, но и в объем частиц. Уже при $t = 1200\text{ °C}$ наблюдается взаимодействие YSZ с CMAS (рис. 5), а при $t = 1300\text{ °C}$

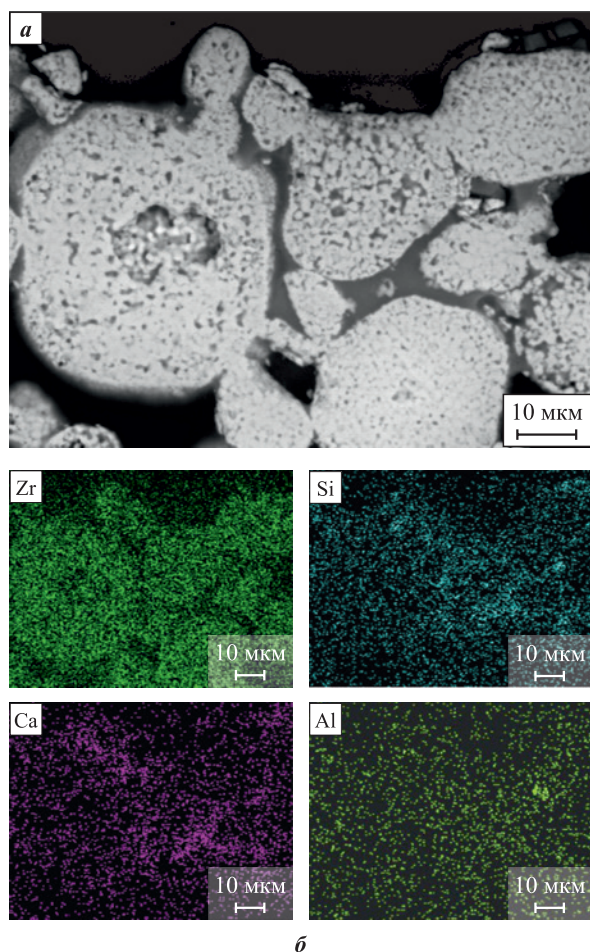


Рис. 5. СЭМ-изображение (а) и результаты EDS-анализа (б) образцов Zr7Y20-60 после взаимодействия с CMAS при $t = 1200\text{ °C}$ в течение 2 ч

Fig. 5. SEM image (a) and EDS analysis (b) of Zr7Y20-60 samples after interaction with CMAS at 1200 °C for 2 h

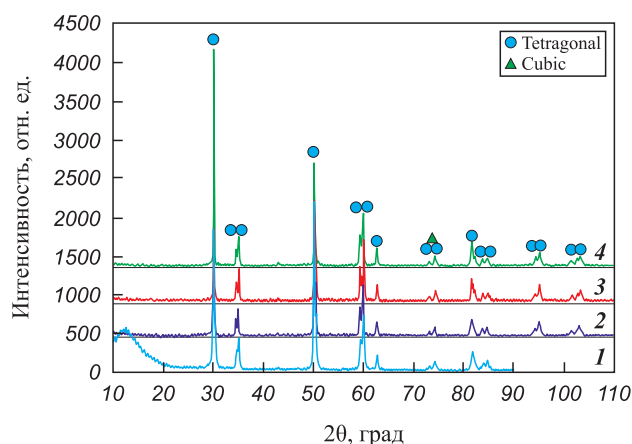


Рис. 6. Дифрактограммы образцов Zr7Y20-60 после взаимодействия с CMAS при различных температурах
1 – исходный, 2 – 1200 °C , 3 – 1250 °C , 4 – 1300 °C

Fig. 6. XRD patterns of Zr7Y20-60 samples after interaction with CMAS at different temperatures
1 – as-received, 2 – 1200 °C , 3 – 1250 °C , 4 – 1300 °C

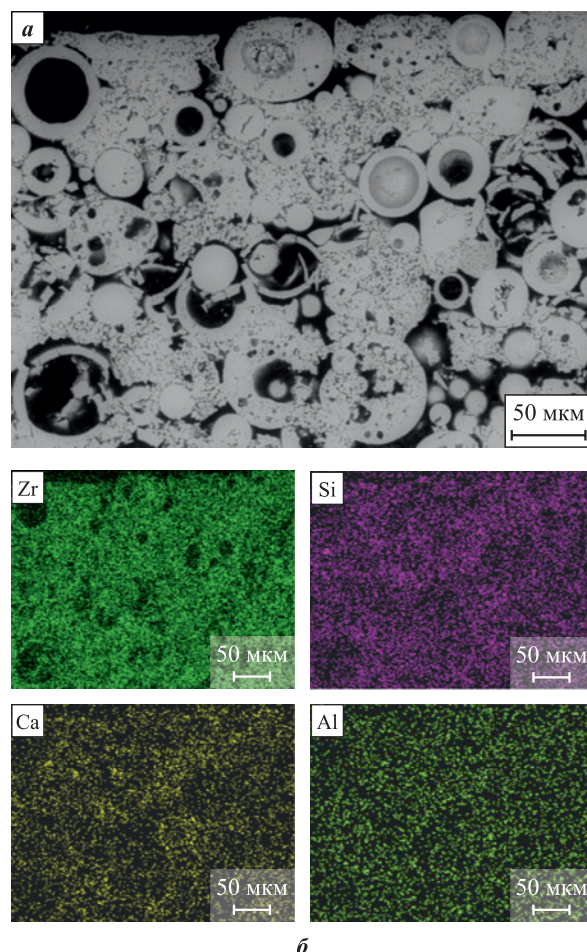


Рис. 7. СЭМ-изображение (а) и результаты EDS-анализа (б) образцов Metco 204NS после взаимодействия с CMAS при $t = 1300\text{ °C}$ в течение 24 ч

Fig. 7. SEM image (a) and EDS analysis (b) of Metco 204NS samples after interaction with CMAS at 1300 °C for 24 h

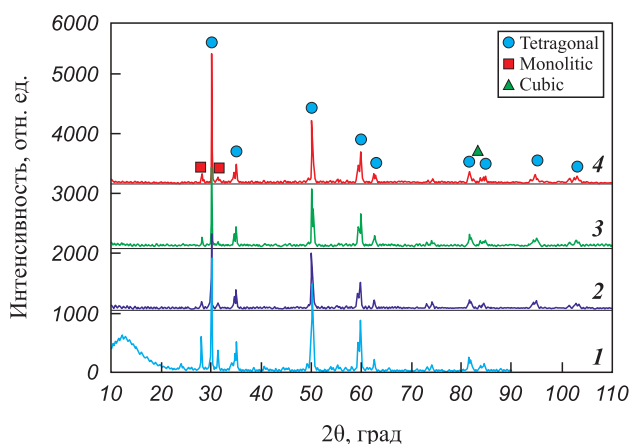


Рис. 8. Дифрактограммы образцов Metco 204NS после взаимодействия с CMAS при различных температурах
1 – исходный, 2 – 1200 °C , 3 – 1250 °C , 4 – 1300 °C

Fig. 8. XRD patterns of Metco 204NS samples after interaction with CMAS at different temperatures
1 – as-received, 2 – 1200 °C , 3 – 1250 °C , 4 – 1300 °C

оно активизируется, границы между отдельными зернами керамики стираются, формируя обширную реакционную зону.

Исходный порошок Zr7Y20-60 также состоит из оксида циркония тетрагональной модификации, но на углах 35 и 60° уже заметно формирование характерных дуплетов (рис. 6). После испытаний при $t = 1200^\circ\text{C}$ они четко фиксируются. Степень тетрагональности с повышением температуры увеличивается с 1,0112 до 1,0143 (табл. 3). При $t = 1300^\circ\text{C}$ появляется кубическая фаза, о чем свидетельствует появление пика (400) между линиями тетрагональной фазы (004) и (220).

Взаимодействие образца Metco 204NS с CMAS

Строение порошка керамики Metco 204NS характеризуется наличием как полых сферических частиц с плотной оболочкой, так и неполых с пористой структурой. Поэтому последние наиболее активно взаимодействуют с CMAS за счет инфильтрации стекла (рис. 7). С повышением температуры до 1300°C границы между отдельными неполыми частицами керамики стираются, формируя обширную реакционную зону. Плотная оболочка сферических частиц менее подвержена воздействию CMAS вплоть до $t = 1300^\circ\text{C}$, сохраняя свою структуру.

Рентгеноструктурный анализ показал, что после испытаний на CMAS-коррозию количество моноклинной фазы ($m\text{-ZrO}_2$) уменьшается с 20,6 до 10,0 % (рис. 8). Наблюдается снижение интенсивности линий (111), (111) и увеличение степени тетрагональности (см. табл. 2). Это обусловлено дополнительной стабилизацией оксида циркония оксидами кальция и магния. При $t = 1300^\circ\text{C}$ фиксируется появление кубической фазы (400).

Заключение

Проведенные исследования взаимодействия CMAS с керамикой ТЗП на основе порошков Z7Y10-80A, Zr7Y20-60 и Metco 204NS на модельных образцах позволили установить, что механизм взаимодействия между CMAS и YSZ един для всех керамик, содержащих иттрий. Он основан на явлении растворения–осаждения оксида циркония в расплаве стекла. Показано, что под воздействием CMAS при $t = 1200\div 1300^\circ\text{C}$ происходит формирование новой тетрагональной фазы оксида циркония, обедненной иттрием, из-за диффузии последнего в стекло. С ростом температуры меняется степень тетрагональности оксида циркония, что обусловлено снижением содержания иттрия. Однако встречной диффузии ионов Ca и Mg из стекла в оксид циркония недостаточно для достижения

первоначальных значений степени тетрагональности. Это может привести к полиморфной трансформации диоксида циркония с увеличением объема, последующим растрескиванием и отслоением ТЗП.

Показано, что характер и интенсивность взаимодействия CMAS и YSZ зависят от строения и морфологии частиц керамики. Плотная структура частиц керамики на основе порошков Z7Y10-80A и Metco 204NS снижает проникновение CMAS в отличие от образца Zr7Y20-60 с более пористой структурой частиц.

Список литературы / References

1. Каблов Е.Н. Литые лопатки газотурбинных двигателей: Сплавы, технология, покрытия. 2-е изд. М.: Наука, 2006. 632 с.
2. Zeraati M., Oganov A., Fan T., Solodovnikov S. Searching for low thermal conductivity materials for thermal barrier coatings: A theoretical approach. *Physical Review Materials*. 2024;8(3):033601. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.8.033601>
3. Huang L.L., Meng H.M., Tang J., Li S., Yu Z.Q. Overview on double ceramic layer thermal barrier coatings. *Advanced Materials Research*. 2014;1053:364–372. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.1053.364>
4. Liu B., Liu Y., Zhu C., Xiang H., Chen H., Sun L., Gao Y., Zhou Y. Advances on strategies for searching for next generation thermal barrier coating materials. *Journal of Materials Science and Technology*. 2019;35(5):833–851. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.11.016>
5. Vaßen R., Bakan E., Mack D.E., Guillon O. A Perspective on thermally sprayed thermal barrier coatings: current status and trends. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2022;31(4):685–698. <https://doi.org/10.1007/s11666-022-01330-2>
6. Панков В.П., Бабаян А.Л., Куликов М.В., Коссой В.А., Варламов Б.С. Теплозащитные покрытия лопаток турбин авиационных газотурбинных двигателей. *Ползуновский Вестник*. 2021;1:161–172. <https://doi.org/10.25712/ASTU.2072-8921.2021.01.023>
7. Dudnik E., Lakiza S., Hrechanyuk I., Ruban A.K., Redko V.P., Marek I.O., Shmibelsky V.B., Makudera A.A., Hrechanyuk N.I. Thermal barrier coatings based on ZrO_2 solid solutions. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2020;59(3):179–200. <https://doi.org/10.1007/s11106-020-00151-8>
8. Bakan E., Vaßen R. Ceramic top coats of plasma-sprayed thermal barrier coatings: materials, processes, and properties. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2017;26(12):992–1010. <https://doi.org/10.1007/s11666-017-0597-7>
9. Sezavar A., Sajjadi S.A. A review on the performance and lifetime improvement of thermal barrier coatings. *Journal*

- of the European Ceramic Society. 2025;45(1):117274.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2025.117274>
10. Iqbal A., Moskal G., Cavaleiro A., Amjad A., Khan M.J. The current advancement of zirconate based dual phase system in thermal barrier coatings (TBCs): New modes of the failures: Understanding and investigations. *Alexandria Engineering Journal*. 2024;91:161–196.
<https://doi.org/10.1016/j.aej.2024.01.063>
11. Bogdan M., Peter I. A comprehensive understanding of thermal barrier coatings (TBCs): applications, materials, coating design and failure mechanisms. *Metals*. 2024; 14(5):575. <https://doi.org/10.3390/met14050575>
12. Pakseresht A., Sharifianjazi F., Esmailkhanian A., Bazli L., Reisi Nafchi M., Bazli M., Kirubakaran K. Failure mechanisms and structure tailoring of YSZ and new candidates for thermal barrier coatings: A systematic review. *Materials and Design*. 2022;222:111044.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.111044>
13. Nieto A., Agrawal R., Bravo L., Hofmeister-Mock C., Pepi M., Ghoshal A. Calcia–magnesia–alumina–silicate (CMAS) attack mechanisms and roadmap towards Sandphobic thermal and environmental barrier coatings. *International Materials Reviews*. 2021;66(7):451–492.
<https://doi.org/10.1080/09506608.2020.1824414>
14. Guo L., Xin H., Li Y., Yu Y. Self-crystallization characteristics of calcium-magnesium-alumina-silicate (CMAS) glass under simulated conditions for thermal barrier coating applications. *Journal of the European Ceramic Society*. 2020;40(15):5683–5691.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.07.025>
15. Толмачев Я.В., Заварзин С.В., Лощинина А.О., Князев А.В. Высокотемпературная оксидная коррозия керамических материалов ГТД. *Труды ВИАМ*. 2023;7:69–83.
<https://doi.org/10.18577/2307-6046-2023-0-7-69-83>
 Tolmachev Ya.V., Zavarzin S.V., Loshchinina A.O., Knyazev A.V. High temperature oxide corrosion of ceramic materials in turbine engines. *Trudy VIAM*. 2023;7: 69–83. (In Russ.).
<https://doi.org/10.18577/2307-6046-2023-0-7-69-83>
16. Nair R.B., Brabazon D. Calcia magnesia alumino silicate (CMAS) corrosion attack on thermally sprayed thermal barrier coatings: A comprehensive review. *npj Materials Degradation*. 2024;8:44.
<https://doi.org/10.1038/s41529-024-00462-w>
17. Kadam N.R., Karthikeyan G., Jagtap P.M., Kulkarni D.M. An atmospheric plasma spray and electron beam-physical vapour deposition for thermal barrier coatings: a review. *Australian Journal of Mechanical Engineering*. 2022;21(5):1729–1754.
<https://doi.org/10.1080/14484846.2022.2030088>
18. Vaßen R., Bakan E., Mack D., Guillon O. A perspective on thermally sprayed thermal barrier coatings: current status and trends. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2022;31(4):685–698.
<https://doi.org/10.1007/s11666-022-01330-2>
19. Kubaszek T., Goral M., Pedrak P. Influence of air plasma spraying process parameters on the thermal barrier coating deposited with micro- and nanopowders. *Materials Science-Poland*. 2022;40(3):80–92.
<https://doi.org/10.2478/msp-2022-0034>
20. Пузряков А.Ф. Теоретические основы технологии плазменного напыления. М.: Изд. МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2003. 360 с.
21. Bernard B.A., Quet A., Bianchi L., Joulia A., Malie A., Schick V., Remy B. Thermal insulation properties of YSZ coatings: suspension plasma spraying (SPS) versus electron beam physical vapor deposition (EB-PVD) and atmospheric plasma spraying (APS). *Surface and Coatings Technology*. 2017;318:122–128.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.06.010>
22. Ильинкова Т.А., Барсукова Е.А., Тагиров А.Т. Взаимосвязь характеристик порошковых материалов и механических свойств плазменных теплозащитных покрытий. *Вестник Казанского технологического университета*. 2015;18(15):116–121.
 Il'inkova T.A., Barsukova E.A., Tagirov A.T. The relationship between the characteristics of powder materials and the mechanical properties of plasma thermal barrier coatings. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*. 2015;18(15):116–121. (In Russ.).
23. Qiu J., Yu D., Chen Y., Li D., Islam M.S., Peng X. Controllable preparation of YSZ-STHS in arc plasma spheroidization: exploring the plasma flow characteristics' impact on powder quality. *Ceramics International*. 2024;50(15):26569–26582.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.04.385>
24. Guo H.B., Murakami H., Kuroda S. Effect of hollow spherical powder size distribution on porosity and segmentation cracks in thermal barrier coatings. *Journal of the American Ceramic Society*. 2006;89(12):3797–3804.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01322.x>
25. Zhao L., Zhang Z., Duan Y., Cui H., Gao Y. Preparation of yttria-stabilized zirconia hollow sphere with reduced shell thickness by controlling ambient temperature during plasma process. *Coatings*. 2018;8(7):245.
<https://doi.org/10.3390/coatings8070245>
26. Kraemer S., Yang J., Levi C., Johnson C. Thermomechanical interaction of thermal barrier coatings with molten CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ (CMAS) Deposits. *Journal of the American Ceramic Society*. 2006;89:3167–3175.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01209.x>
27. Morelli S., Testa V., Bolelli G., Ligabue O., Molinari E., Antolotti N., Lusvardi L. CMAS corrosion of YSZ thermal barrier coatings obtained by different thermal spray processes. *Journal of the European Ceramic Society*. 2020;40(12):4084–4100.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.04.058>
28. Wu Y., Luo H., Cai C., Wang Y., Zhou Y., Yang L., Zhou G. Comparison of CMAS corrosion and sintering induced microstructural characteristics of APS thermal barrier coatings. *Journal of Material Science and Technology*. 2019;35(3):440–447.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.09.046>
29. Vidal-Setif M.H., Rio C., Boivin D., Lavigne O. Microstructural characterization of the interaction between 8YPSZ (EB-PVD) thermal barrier coatings and a synthetic CAS. *Surface and Coatings Technology*. 2014;239:41–48.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.11.014>
30. Ramachandran C.S., Balasubramanian V., Ananthapadmanabhan P.V. Thermal cycling behaviour of plasma sprayed

lanthanum zirconate based coatings under concurrent infiltration by a molten glass concoction. *Ceramics International*. 2013;39(2):1413–1431.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.07.084>

31. Boissonnet G., Chalk C., Nicholls J., Bonnet G., Pedraza F. Thermal insulation of CMAS (Calcium-Magnesium-Alumino-Silicates)-attacked plasma-sprayed thermal barrier coatings. *Journal of the European Ceramic Society*. 2020;40(5):2042–2049.

<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.12.040>

32. Працкова С.Е., Бурмистров В.А., Старикова А.А. Термодинамическое моделирование оксидных расплавов системы CaO – Al_2O_3 – SiO_2 . *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*. 2020;63(1):45–50.

<https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206301.6054>

Pratskova S.E., Burmistrov V.A., Starikova A.A. Thermodynamic modeling of oxide melts of CaO – Al_2O_3 – SiO_2 systems. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Khimiya*

i khimicheskaya tekhnologiya. 2020;63(1):45–50. (In Russ.). <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206301.6054>

33. Толкачев О.С., Двилис Э.С., Алишин Т.Р., Хасанов О.Л., Михеев Д.А., Чжан Ц. Оценка гидротермальной стойкости керамики Y-TZP по степени тетрагональности основных фаз. *Письма о материалах*. 2020;10(4):416–421.

<https://doi.org/10.22226/2410-3535-2020-4-416-421>

Tolkachev O.S., Dvilis E.S., Alishin T.R., Khasanov O.L., Miheev D.A., Chzhan T. Assessment of the hydrothermal resistance of Y-TZP ceramics by the degree of tetragonality of major phases. *Pis'ma o materialakh*. 2020;10(4):416–421. (In Russ.).

<https://doi.org/10.22226/2410-3535-2020-4-416-421>

34. Viazzi C., Bonino J.-P., Ansart F., Barnabe A. Structural study of metastable tetragonal YSZ powders produced via a sol-gel route. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008;452(2):377–383.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.10.155>

Сведения об авторах



Светлана Аркадьевна Оглезнева – д.т.н., профессор, доцент кафедры механики композиционных материалов и конструкций, Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ)

ORCID: 0000-0002-5529-4259

E-mail: svetlana.iron@yandex.ru

Валентина Борисовна Кульметьева – к.т.н., доцент кафедры механики композиционных материалов и конструкций, ПНИПУ

ORCID: 0000-0002-5214-0932

E-mail: kulmetevavb@pstu.ru

Андрей Алексеевич Сметкин – к.т.н., доцент кафедры механики композиционных материалов и конструкций, ПНИПУ

ORCID: 0000-0001-8736-0575

E-mail: smetkinaa@pstu.ru

Александр Евгеньевич Малышев – студент магистратуры Передовой инженерной школы «Высшая школа авиационного двигателестроения», ПНИПУ

ORCID: 0009-0004-6923-9316

E-mail: malyshev.4lex@yandex.ru

Information about the Authors

Svetlana A. Oglezneva – Dr. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department of mechanics of composite materials and structures, Perm National Research Polytechnic University (PNRPU)

ORCID: 0000-0002-5529-4259

E-mail: svetlana.iron@yandex.ru

Valentina B. Kulmetyeva – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department of mechanics of composite materials and structures, PNRPU

ORCID: 0000-0002-5214-0932

E-mail: kulmetevavb@pstu.ru

Andrey A. Smetkin – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department of Mechanics of composite materials and structures, PNRPU

ORCID: 0000-0001-8736-0575

E-mail: smetkinaa@pstu.ru

Alexander E. Malyshev – Master's Degree Student at the Advanced Engineering School "Higher School of Aviation Engine Engineering", PNRPU

ORCID: 0009-0004-6923-9316

E-mail: malyshev.4lex@yandex.ru

Вклад авторов



С. А. Оглезнева – научное руководство, анализ результатов исследований, корректировка текста, корректировка выводов.

В. Б. Кульметьева – формирование основной концепции, постановка цели и задачи исследования, подготовка текста, анализ результатов исследований, формулировка выводов.

А. А. Сметкин – подготовка эксперимента, проведение экспериментов, постановка цели и задачи исследования, подготовка текста, формулировка выводов.

А. Е. Малышев – проведение испытаний образцов, подготовка текста статьи.

Contribution of the Authors

S. A. Oglezneva – scientific supervision, analysis of research results, manuscript revision, revision of conclusions.

V. B. Kulmetyeva – development of the main concept, formulation of the research aim and objectives, manuscript drafting, analysis of research results, formulation of conclusions.

A. A. Smetkin – experiment preparation, conducting experiments, formulation of the research objectives, manuscript drafting, formulation of conclusions.

A. E. Malyshev – sample testing, manuscript drafting

Статья поступила 12.05.2025 г.

Доработана 18.06.2025 г.

Принята к публикации 20.06.2025 г.

Received 12.05.2025

Revised 18.06.2025

Accepted 20.06.2025