ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ, МЕТАЛЛУРГИЯ
CHEMICAL TECHNOLOGIES, MATERIALS SCIENCES, METALLURGY

Check for updates

УДК 621.793.1(620.18+536.2)
https://doi.org/10.23947/2541-9129-2023-7-2-80-89

Научная статья

Инженерно-физический метод определения теплопроводности объектов микрометрической толщины со сложной структурой

О.В. Кудряков, В.Н. Варавка ✉, Л.П. Арефьева
Донской государственный технический университет, Российская Федерация, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1
✉ varavkavn@gmail.com

Аннотация

Введение. Нанесение функциональных покрытий на изделия, у которых эксплуатационные свойства локализованы в поверхностном слое, — это тренд в современном машиностроении и науке о материалах. Рассматриваемые в этой связи вопросы актуальны, в частности, для термобарьерных покрытий лопаток турбин паровых и газотурбинных двигателей. Стоит отдельно упомянуть материалы, которые при эксплуатации испытывают значительные тепловые нагрузки. В таком случае представляется проблемой отсутствие надежных методов прогнозирования теплофизических свойств покрытия. Основной целью работы было создание расчетно-аналитической методики для определения теплопроводности покрытий. Данный подход базируется на экспериментальных данных и учитывает структурные параметры материала.

Материалы и методы. Эксперименты проводили с лопатками высокоскоростного газотурбинного локомотивного двигателя из жаростойкого хромоникелевого сплава Inconel 713LC. С помощью вакуумной ионно-плазменной технологии наносили экспериментальное многофазное покрытие интерметаллидной системы Nb-Ti-Al толщиной около 80 мкм. В работе использовали двулучевой сканирующий электронный микроскоп Zeiss CrossBeam 340. Теплопроводность покрытий определяли по экспериментальной методике, основанной на измерении контактной разности потенциалов (КРП). Численные значения этой разности получили с помощью зеркального гальванометра с высокой чувствительностью по напряжению. Для фиксирования показаний задействовали специальный усилитель сигнала и USB-осциллограф.

Результаты исследования. Расчетный аппарат методики определения теплопроводности базируется на экспериментальных значениях Δφ КРП:
– для основного металла (Inconel 713LC) +846 мкВ;
– для покрытия Nb-Ti-Al — 90 мкВ.

Решение задачи о распределении частиц в силовом поле с разностью потенциалов Δφ описывается распределением Больцмана. Отталкиваясь от полученного таким образом результата, узнали:
– КРП на границе соприкасающихся металлов;
– энергию и теплопроводность уровня Ферми;
– время релаксации электрона.

Рассмотрено разнонаправленное влияние, которое размерные различия частиц второй фазы оказывают на эффективную теплопроводность. Для этого случая найдено безразмерное значение эффективной теплопроводности в направлении каждой оси и эффективная теплопроводность композита. Пористость учтена по зависимости Максвелла — Эйкена и введена в общую систему расчетов. Установлена теплопроводность Nb-Ti-Al: λ_{NbTiAl} = 4,76 Вт/м·К. Таким образом, термобарьерное покрытие Nb-Ti-Al полностью отвечает своему функциональному назначению.

Обсуждение и заключения. Описанная в статье методика определения теплопроводности применима только к проводящим консолидированным материалам или композитам с непрерывной проводящей матрицей. Представленная работа завершает начальную стадию создания расчетно-аналитической модели прогнозирования теплопроводности материалов и покрытий. Итоги тестирования модели для материалов со сложной структурой показали ее удовлетворительную точность. Это свидетельствует о целесообразности использования двух

© Кудряков О.В., Варавка В.Н., Арефьева Л.П., 2023

рассмотренных элементов модели. Первый — инструментальное измерение КРП. Второй — учет особенностей структурно-фазового состояния материала. С развитием модели предполагается преодолеть ее слабые места:
– невозможность использования для определения теплопроводности непроводящих объектов;
– значительное снижение точности определения теплопроводности для материалов и покрытий с градиентной структурой.

Ключевые слова: термобарьерные покрытия лопаток турбин, прогнозирование теплофизических свойств покрытия, Inconel 713LC, Nb-Ti-Al, определение теплопроводности, распределение Больцмана, контактная разность потенциалов, уровень Ферми, пористость по Максвеллу — Эйкену, теплопроводность непроводящих объектов, теплопроводность покрытий с градиентной структурой.

Благодарности. Авторы выражают искреннюю признательность к.ф.-м.н., проф. Сукиязову А.Г. за предоставление экспериментального оборудования и ценные рекомендации методического характера.

Для цитирования. Кудряков О.В., Варавка В.Н., Арефьева Л.П. Инженерно-физический метод определения теплопроводности объектов микрометрической толщины со сложной структурой. *Безопасность техногенных и природных систем*. 2023;7(2):80–89. https://doi.org/10.23947/2541-9129-2023-7-2-80-89

Engineering-Physical Method for Determining the Thermal Conductivity of Objects with Micrometric Thickness and a Complex Structure

Oleg V Kudryakov, Valeriy N Varavka ✉, Lyudmila P Arefeva
Don State Technical University, 1, Gagarin sq., Rostov-on-Don, Russian Federation
✉ varavkavn@gmail.com

Abstract
Introduction. The application of functional coatings on products, the performance properties of which are localized in the surface layer is a trend in modern mechanical engineering and materials science. The issues considered in this regard are relevant, in particular, for thermal-barrier coatings of turbine blades of steam and gas turbine engines. It is worth mentioning the materials that experience significant thermal loads during operation. In this case, the lack of reliable methods for predicting the thermophysical properties of the coating seems to be a problem. The work objective is to create a computational and analytical methodology for determining the thermal conductivity of coatings. This approach is based on experimental data and takes into account structural parameters of the material.
Materials and Methods. The experiments were carried out with the blades of a high-speed gas turbine of a locomotive engine made of heat-resistant chromium-nickel alloy Inconel 713LC. An experimental multiphase coating of the Nb-Ti-Al intermetallic system with a thickness of about 80 microns was applied using vacuum ion-plasma technology. The two-beam scanning electron microscope Zeiss CrossBeam 340 was used in the work. The thermal conductivity of the coatings was determined by an experimental technique based on the measurement of the contact potential difference (CPD). Numerical values of this difference were obtained using a mirror galvanometer with high voltage sensitivity. A special signal amplifier and a USB oscilloscope were used to record the readings.
Results. The calculation apparatus of the thermal conductivity determination technique is based on the experimental values of Δφ CPD:
– for the base metal (Inconel 713LC) +846 mkV;
– for the coating Nb-Ti-Al — 90 mkV.
The solution to the problem of the distribution of particles in a force field with a potential difference Δφ is described by the Boltzmann distribution. Starting from the obtained result, we get:
– CPD at the boundary of the contacting metals;
– energy and thermal conductivity of the Fermi level;
– electron relaxation time.
The multidirectional influence that the dimensional differences of the particles of the second phase have on the effective thermal conductivity is considered. For this case, a dimensionless value of the effective thermal conductivity in the direction of each axis and the effective thermal conductivity of the composite are found. Porosity is taken into account according to the Maxwell—Aiken dependence and introduced into the general calculation system. The thermal conductivity of Nb-Ti-Al is established: λ_{NbTiAl} = 4,76 W/m·K. Thus, the thermal barrier coating Nb-Ti-Al fully meets its functional purpose.
Discussion and Conclusion. The method of determining thermal conductivity described in the article is applicable only to conductive consolidated materials or composites with a continuous conductive matrix. The presented work completes

the initial stage of creating a computational and analytical model for predicting the thermal conductivity of materials and coatings. The results of testing the model for materials with a complex structure showed its satisfactory accuracy. This indicates the expediency of using the two considered elements of the model. The first one is the instrumental measurement of the CPD. The second one is taking into account the features of the structural and phase state of the material. With the development of the model, it is expected to overcome its weaknesses:
– the impossibility of using non-conductive objects to determine the thermal conductivity;
– a significant decrease in the accuracy of determining thermal conductivity for materials and coatings with a gradient structure.

Keywords: thermal barrier coatings of turbine blades, prediction of thermal properties of the coating, Inconel 713LC, Nb-Ti-Al, determination of thermal conductivity, Boltzmann distribution, contact potential difference, Fermi level, Maxwell—Aiken porosity, thermal conductivity of non-conductive objects, thermal conductivity of coatings with gradient structure.

Acknowledgements. The authors express their sincere gratitude to Cand. Sci. (Phys.-Math.), Professor Sukiyazov A.G. for providing experimental equipment and valuable methodological recommendations.

For citation. Kudryakov OV, Varavka VN, Arefeva LP. Engineering-Physical Method for Determining the Thermal Conductivity of Objects with Micrometric Thickness and a Complex Structure. *Safety of Technogenic and Natural Systems*. 2023;7(2):80–89. https://doi.org/10.23947/2541-9129-2023-7-2-80-89

Введение. Полученные в целом ряде ведущих университетов и научно-исследовательских центров мира результаты по ионно-плазменной технологии модифицирования поверхности и нанесения покрытий свидетельствуют о больших возможностях данного метода для формирования физических, механических, коррозионных и функциональных свойств материалов. Одним из наиболее перспективных направлений исследований в этой области признаётся нанесение защитных покрытий на лопатки паровых турбин и турбин газотурбинных двигателей (ГТД). Такие покрытия классифицируются как износостойкие, однако на деле они являются полифункциональными и основной их функцией следует считать тепловую защиту. В рамках функции теплозащиты также существует своя дифференциация. Так, например, к подгруппе термобарьерных покрытий (thermal barrier coating — TBC) относятся покрытия с низкой теплопроводностью, предназначенные для релаксации тепловой нагрузки на лопатки турбин ГТД. Характерными особенностями таких покрытий TBC является химический состав на основе тугоплавких элементов и достаточно большая для вакуумных ионно-плазменных покрытий толщина — в пределах 100 мкм [1, 2].

В настоящее время ионно-плазменная технология является хорошо управляемым процессом. Однако прогнозирование и управление многими физическими свойствами остаётся серьезной проблемой, поскольку, например, теплопроводность гетерофазных покрытий зависит от многих параметров нетехнологического характера: микроструктура матричной фазы, количество и конфигурация вторичных фаз, морфология пористости и др. [3, 4]. То есть проблема состоит в том, что задача формирования необходимой структуры покрытия решается на технологическом уровне, но задача определения теплопроводности сформированного покрытия к настоящему моменту не решена. Отсутствие решений связано со сложностью инструментального измерения свойств тонких пленок и покрытий и с отсутствием расчетного аппарата, учитывающего влияние структурных характеристик на теплопроводность покрытий. В связи с этим, основной целью работы была разработка расчетно-аналитической методики определения теплопроводности вакуумных ионно-плазменных покрытий на основе легкодоступных измерительных методов и справочных данных.

Материалы и методы. Покрытие системы Nb-Ti-Al наносили с помощью вакуумной ионно-плазменной установки «PLATITπ80» в дуговом трехкатодном режиме с осаждением на литых лопатках ГТД, изготовленных из жаростойкого суперсплава Inconel 713LC. Помимо задачи создания расчетно-аналитической методики и использования её для определения теплопроводности покрытия, в работе стояла задача проверки валидности полученных расчетных значений. С этой целью разработанная методика была использована не только для определения теплопроводности покрытия, которая в настоящее время в научной литературе не встречается, но и для определения теплопроводности подложки — сплава Inconel 713LC, которая в соответствии со справочными данными[1] составляет 11,2–4,5 Вт/м·К в температурном интервале 25–800 °С. Сплавы семейства Inconel, как правило, представляют собой твёрдые растворы с растворенными в никеле тугоплавким элементами W, Co, Mo и др. Они стойки к термической усталости и окислению, жаропрочны до температур 950–1000 °С. Однако при

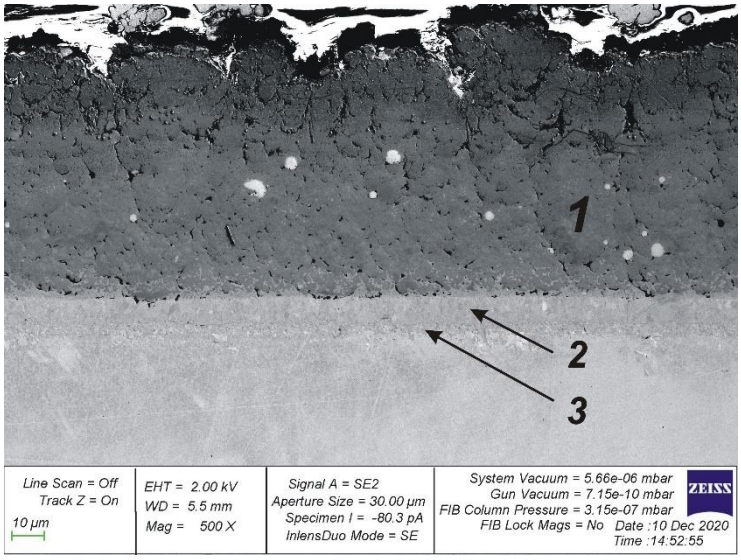
[1] *Engineering Properties of ALLOY 713C*. Brussels: Nickel Institute. URL: https://nickelinstitute.org/media/2487/alloys-713c_337.pdf (дата обращения: 10.04.2023).

длительной эксплуатации ГТД в интервале более высоких температур они испытывают разупрочнение, для защиты от которого используются термобарьерные покрытия. Среди требований к покрытиям ТВС основными являются условия, которые позволяют реализовать термобарьерный эффект — низкая теплопроводность и достаточно большая толщина [5–9]. Требования к структуре и фазовому составу не предъявляются. Поэтому исследуемое экспериментальное интерметаллидное покрытие Nb-Ti-Al включало тугоплавкие компоненты Nb и Ti с добавками Al, имело многофазный состав, сложную слоистую морфологию и общую толщину ~80 мкм.

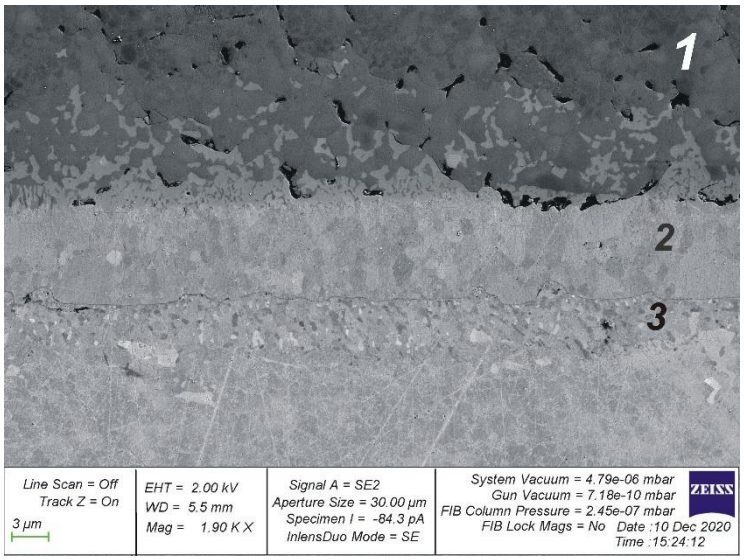
Величина контактной разности потенциалов (КРП), необходимая для вычисления теплопроводности расчетно-аналитическим методом, определялась с помощью экспериментальной лабораторной методики, использующей электроконтактный способ измерения, при котором один из медных электродов нагрет до температуры +60 °С. С точки зрения теории физических измерений данный способ направлен на определение протяженности потенциального барьера в точке контакта нагретого электрода и исследуемого объекта, на основе которого решается задача о равновесии электронов в двух соприкасающихся разнородных металлах. Инструментальная реализация способа осуществлялась с применением высокочувствительного зеркального гальванометра, измеряющего КРП в масштабе микровольт. В измерительной системе также использованы USB-осциллограф и усилитель сигнала для вывода измеряемых значений КРП на печать в заданном масштабе времени.

Поскольку разработанная методика расчета теплопроводности включает характеристики структурно-фазового состояния измеряемого объекта, в работе были выполнены микроструктурные исследования с использованием двулучевого растрового электронного микроскопа (SEM) Zeiss CrossBeam 340. Элементный состав покрытия и подложки изучался на поперечных сечениях с помощью рентгеновского энергодисперсионного анализа (EDAX) методами точечного зондирования и сканирования по площади произвольного контура. На основе данных SEM и EDAX выполнялась реконструкция фазового состава покрытия.

Результаты исследования. Одной из отличительных особенностей и признаков новизны создаваемой рассчетно-аналитической методики является учет структурно-фазовых характеристик объекта при расчете его теплопроводности. Поэтому в качестве объекта исследования целенаправленно было выбрано покрытие со сложной структурой, состоящей из нескольких фаз, расположенных по глубине покрытия с различной плотностью распределения. В покрытии наблюдаются поры, имеющие неравномерное распределение по глубине. На рис. 1 в структуре покрытия NbTiAl по сечению выделяются три слоя, обозначенные цифрами. Хорошо видно, что они отличаются друг от друга толщиной, фазовым составом и пористостью. Причем, следует отметить, что самый верхний слой покрытия (наружный, не имеющий на рис. 1 а цифрового обозначения) содержит весьма разветвленную пористость, открыто контактирующую с атмосферой. Поэтому его теплопроводность фактически равна атмосферной. В силу этого обстоятельства наружный пористый слой был исключен из рассмотрения теплопроводности покрытия.



а)



б)

Рис. 1. Микроструктура термобарьерного покрытия NbTiAl в поперечном сечении, SEM: *а* — общий вид слоистой архитектуры покрытия; *б* — фрагмент области покрытия, прилегающей к подложке. Цифровые обозначения относятся к слоям с различным структурно-фазовым составом

Основную функцию термобарьерной защиты выполняет слой 1. Результаты детектирования по методу EDAX показали, что его элементный состав включает: 49–54 at. % Ti, 34,7–41,2 at. % Al, 6–8 at. % Nb. Причем по толщине слоя 1 элементы имеют градиентное распределение: Al возрастает к поверхности на 15–20 at. % вследствие облегченной диффузии легкоплавкого элемента при длительном нанесении покрытия и температуре 400–500 °C; Ti от подложки к поверхности убывает на 5–10 at. %, а Nb убывает на 2–6 at. %.

Реконструкция фазового состава слоя 1 на рис. 1, проведенная на базе полученных результатов элементного распределения EDAX-анализа, а также основываясь на данных немногочисленных литературных источников [10–15], дает основания полагать, что фаза с наиболее темным оттенком на рис. 1 является интерметаллидом Ti_3Al — фаза α_2, легированная ниобием. Она состоит из 49–54 at. % Ti, 34,7–41,2 at. % Al и 6–8 at. % Nb. Фаза с наиболее светлым оттенком на рис. 1 также представляет собой фазу α_2, помимо ниобия (до 8 at. % Nb), легированную никелем (9 at. % Ni). Как видно из рис. 1 *а*, светлая фаза — интерметаллид Ti_3Al (Nb,Ni) — занимает небольшую объемную долю в слое 1 (не более 5–7 %), в силу чего не оказывает существенного влияния на теплопроводность слоя. Никель не входит в состав напыляемого ионно-плазменного покрытия. Он обнаруживается в нижней части покрытия в результате диффузии из подложки в период длительного процесса напыления, который суммарно составлял около 20 часов (с учетом 4-х часового диффузионного отжига). За это время никель проникает в покрытие на толщину порядка 10–15 мкм, вытесняя алюминий в верхнюю часть покрытия.

Термобарьерное покрытие эксплуатируется при высоких температурах (>1000 °C) и в агрессивной атмосфере, ввиду чего должно быть стойким к высокотемпературной газовой коррозии. С этой целью при вакуумном ионно-плазменном напылении покрытий ТВС сначала на подложке формируется плотный беспористый подслой (boat coat) NbTiAl относительно небольшой толщины, основная функция которого — защита от проникновения окислителей к поверхности основного металла. В процессе последующего напыления наружного термобарьерного слоя антикоррозионный подслой насыщается элементами подложки, поэтому на рис. 1 *б* на его месте между подложкой и основным слоем 1 покрытия обнаруживаются два тонких слоя — 2 и 3. Слой 2 почти полностью представляет собой интерметаллид Ti_3Al (Nb,Ni). Он вносит свой небольшой вклад (соответствующий его небольшой толщине) в общую теплопроводность покрытия, что учитывает разрабатываемая расчетно-аналитическая методика. Слой 3 имеет более сложный гетерофазный состав, включающий, помимо основной интерметаллидной фазы α_2, ещё никелиды титана и алюминия, что усложняет расчеты теплопроводности.

Ввиду большой толщины покрытия для сокращения времени его нанесения применялся форсированный режим напыления с отключенной магнитной сепарацией. Это приводит к формированию в вакуумной камере значительного количества капель. Капельная фаза в ионном потоке ведет к образованию пористости в покрытии. С точки зрения термобарьерного эффекта пористость не ухудшает свойства покрытия, поскольку воздух, заполняющий поры, — хороший теплоизолятор. Если же говорить о толщине покрытия,

то пористость — лимитирующий фактор. Если пор много и они открываются, то сильно разветвляют рельеф поверхности. Покрытие становится нестойким даже к слабым внешним воздействиям. При оценке и расчетах теплопроводности объемная доля пор и их морфология учитываются как одна из фазовых составляющих покрытия с известными теплофизическими характеристиками, присущими воздушной атмосфере.

По глубине покрытия пористость П имеет градиентное распределение, так как капельная фаза в процессе нанесения покрытия частично залечивает поры нижележащих слоёв. Пористость оценивалась по мультимодальным микроструктурным изображениям покрытия с корреляционными настройками, заданными с помощью программного обеспечения «Zeiss Atlas 5», интегрированного в SEM Zeiss CrossBeam 340. После статистической обработки данных были получены следующие значения, использованные в дальнейшем при вычислениях интегральной теплопроводности покрытия системы Nb-Ti-Al: в верхней половине покрытия пористость П составила 26 %, в нижней половине — 4 %, среднее значение П по покрытию в целом находилось на уровне 10 %.

Физические основы и методика расчета теплопроводности. В качестве начальной стадии методика определения теплопроводности включает инструментальное измерение контактной разности потенциалов $\Delta\varphi$. При этом разность температур между электродами фиксирована и составляет ΔT = 40 К. Проведенные измерения показали следующие значения:

– $\Delta\varphi_{Inconel}$ = +846 мкВ — для основного металла лопаток сплава Inconel 713LC (подложка);

– $\Delta\varphi_{NbTiAl}$ = –90 мкВ — для термобарьерного покрытия трехкомпонентной системы Nb-Ti-Al.

Физический смысл использования величины КРП (при фиксированном значении ΔT) в процессе вычисления теплопроводности состоит в том, что $\Delta\varphi$ определяет силовое электромагнитное поле, в котором распределение электронов на границе двух металлов (в нашем случае это медный электрод с концентрацией электронов n_0 и измеряемый металл с концентрацией электронов n_1) задается распределением Больцмана (1), из которого может быть получено значение энергии уровня Ферми E_F [16]:

$$n_0 = n_1 \cdot \exp\left(-\frac{q_e \cdot \Delta\varphi}{kT}\right), \tag{1}$$

$$\Delta\varphi = \frac{kT}{q_e} \cdot \ln\frac{n_1}{n_0}, \tag{2}$$

$$E_F = \frac{h^2}{8m_e} \cdot \left(\frac{3n_0}{\pi}\right)^{2/3} \cdot \exp\left(\frac{2q_e}{3k} \cdot \frac{\Delta\varphi}{\Delta T}\right), \tag{3}$$

где m_e, q_e — масса и заряд электрона; k, h — постоянные Больцмана и Планка.

Теплопроводность металлов и металлических сплавов определяется их электронной проводимостью. Поэтому в процессе вычислений методический переход от энергии уровня Ферми E_F к теплопроводности металлических систем λ осуществляется опосредованно — через расчет времени релаксации электрона τ, которое определяется по выражению [17]:

$$\tau = \frac{2\sqrt{2}}{\pi^3} \cdot \frac{a^3 \cdot M \cdot \sqrt{m^*} \cdot k \cdot T_D}{h^2 \cdot C^2} \cdot \left(\frac{T_D}{T}\right) \cdot E_F^{3/2}, \tag{4}$$

где a — постоянная решетки; m^* — эффективная масса электрона, равная 10^{-27} г; M — масса колеблющегося атома; T_D — температура Дебая; $C = h^2 / (2m \cdot a^2)$ — константа интенсивности взаимодействия электрона с колебаниями решетки.

Тогда, в соответствии с классической теорией теплопроводности [17]:

$$\lambda = \frac{1}{3m} \cdot n_1 \cdot k^2 \cdot T \cdot \tau. \tag{5}$$

Расчетная модель, состоящая из выражений (1)–(5), применима для определения теплопроводности любого однофазного металлического сплава с однородной структурой, в том числе и для никелевого суперсплава Inconel 713LC, использованного авторами в виде подложки для термобарьерного покрытия NbTiAl. Однако для самого покрытия она недостаточна. Расчетная модель теплопроводности многофазной системы [18, 19], помимо теплопроводности изотропной матрицы λ_m, должна учитывать количество фаз, их форму, дисперсность распределения и теплопроводность λ_0. В отношении этих параметров для таких двухфазных систем, к которым относится покрытие NbTiAl, могут быть приняты следующие приближения [19]:

– покрытие NbTiAl в каждом своём слое (см. слои 1, 2, 3 на рис. 1) является двухфазным и может рассматриваться как двухфазный композит, для которого принято определять эффективную теплопроводность λ, усредненную по трём пространственным осям, то есть по значениям $\tilde{\lambda}_\alpha$, где α = 1, 2, 3;

– включения второй фазы аппроксимируются формой эллипсоида при соотношении полуосей $\bar{d} = d/l$;

– ориентация эллипсоидов произвольна и равновероятна, что соответствует реальной структуре покрытия NbTiAl, показанной на рис. 1, и позволяет исключить влияние на эффективную теплопроводность покрытия размерных различий включений второй фазы в разных пространственных направлениях;

– пористость также может рассматриваться как вторая фаза в однородной изотропной металлической матрице, что позволяет применять к ней приближения пп. 2 и 3; однако, в отличие от многих интерметаллидных фаз, пористость всегда уменьшает теплопроводность металлов и металлических сплавов; в соответствии с классической теорией [20] для теплопроводности твердого тела с непрерывной матрицей и изолированными порами, применимо универсальное уравнение Максвелла–Эйкена, в котором пористость П фигурирует в долях от общего объема твердого тела, который принимается за единицу:

$$\lambda_{\text{П}} = \lambda \cdot (1 - \text{П}) \cdot (1 + 0{,}5 \cdot \text{П}), \tag{6}$$

Тогда расчетная модель теплопроводности многофазной системы, к которой относится и ионно-плазменное термобарьерное покрытие NbTiAl, наряду с выражениями (1)–(5), дополнится выражением для безразмерной эффективной теплопроводности в направлении каждой пространственной оси:

$$\tilde{\lambda}_\alpha = \frac{1-(\bar{\lambda}-1)\cdot(D_\alpha + (1+D_\alpha)\cdot C_V)}{1+(\bar{\lambda}-1)\cdot D_\alpha \cdot (1-C_V)}, \tag{7}$$

где $\tilde{\lambda}_\alpha = \lambda_\alpha / \lambda_m$, $\bar{\lambda} = \lambda_0 / \lambda_m$, $D_1 = D_2 = \frac{1}{2}\left(1 - \bar{d}^2 \ln\frac{2}{\bar{d}}\right)$, $D_3 = \bar{d}^2\left(\ln\left(\frac{2}{\bar{d}}\right) - 1\right)$, C_V — объемная доля включений,

а также выражением для эффективной теплопроводности композита:

$$\lambda = \frac{2\tilde{\lambda}_1 + \tilde{\lambda}_3}{3} \cdot \lambda_m. \tag{8}$$

Методика определения теплопроводности многофазных металлических систем, основанная на измерении КРП и выражениях (1)–(8), позволяет рассчитать эффективную теплопроводность как основного металла лопаток — сплава Inconel 713LC, так и термобарьерного покрытия системы Nb-Ti-Al, с учетом их структурно-фазового состояния. Опуская подробности выполненных расчетов, ввиду ограниченного объема публикации, приведем лишь конечные результаты, полученные с использованием прикладного программного пакета MathCAD.

По данным рентгеновского энергодисперсионного анализа (EDAX) основной металл подложки — сплав Inconel 713LC — имел элементный состав Ni = 69,6 ат. %, Al = 13 ат. %, Mo = 2,8 ат. %, Cr = 14,6 ат. % и однородную структуру твердого раствора Cr, Al и Mo в никеле. В соответствии с расчетом по выражениям (1)–(8), включая приведенное выше значение КРП (Δφ = + 846 мкВ), величина его теплопроводности составляет λ_{Inconel} = 14,34 Вт/м·К. Полученное значение с удовлетворительной точностью отвечает приведенным ранее справочным данным, составляющим для сплава Inconel 713LC интервал 11,2–14,5 Вт/м·К.

По сравнению с однофазным основным металлом, наличие многослойности и многофазности покрытия Nb-Ti-Al усложняет расчетную часть разработанной методики, связанную с влиянием структуры материала. Покрытие включало 4 слоя. Их основная фаза — интерметаллид Ti_3Al (Nb) с разной объемной долей присутствия в каждом слое и некоторым разбросом значений состава компонентов. В качестве второй фазы рассматривалась пористость. Только в самом тонком слое, примыкающем к основному металлу, второй фазой с объемной долей около 20 % был твердый раствор на базе интерметаллида Ti_3Al (Nb, Ni), содержащий до 9 ат. % Ni. Пористость в этом слое имела нулевое значение, поэтому каждый слой при расчетах рассматривался как двухфазный. Влияние структурно-фазового состояния покрытия на его теплопроводность учитывалось использованием выражений (6)–(8), исходя из измеренного значения КРП для покрытия в целом (Δφ = – 90 мкВ).

Расчет теплопроводности покрытия NbTiAl показал, что λ_{NbTiAl} = 4,76 Вт/м·К. Полученное значение существенно ниже теплопроводности основного металла Inconel 713LC и соответствует уровню термостойкой керамики. Таким образом, экспериментальное гетерофазное покрытие, сформированное по вакуумной ионно-плазменной технологии на базе тугоплавких металлов Nb и Ti с присутствием Al, может использоваться в качестве термобарьерного покрытия.

https://bps-journal.ru

Заключение. Разработанная расчетно-аналитическая методика позволяет прогнозировать и моделировать теплофизические свойства гетерофазных материалов со сложной структурой. Её апробация применительно к покрытиям микрометрической толщины открывает новые возможности в достаточно узком поле для диагностики свойств покрытий и тонких пленок.

Особенности предложенной методики определения теплопроводности через измерение КРП, расчет уровня энергии Ферми и некоторые другие факторы позволяют применять ее только к проводящим консолидированным материалам или композитам с непрерывной проводящей матрицей. Количество фаз в измеряемом сплаве или композите не ограничивается, причем фазы могут иметь неметаллическую и интерметаллидную природу (как в покрытии системы Nb-Ti-Al). Для определения теплопроводности материала или покрытия с помощью разработанной методики важны состав, объемная доля и пространственная морфология фаз. Это позволяет определить вклад каждой фазы в теплопроводность материала, а также применять методику к пористым материалам (при условии непрерывности их проводящей матрицы), идентифицируя поры как одну из фаз неметаллической природы.

Настоящая работа представляет собой завершение начальной стадии создания расчетно-аналитической модели прогнозирования теплопроводности материалов и покрытий. Приведенные результаты тестирования модели, полученные для материалов со сложной структурой, демонстрируют удовлетворительный уровень точности. Таким образом, можно утверждать обоснованность использования в модели описанных физических принципов и алгоритмов. В первую очередь, это методика инструментального измерения КРП и учет особенностей структурно-фазового состояния материала, на базе которых конструируется вычислительная часть модели. Результаты научных изысканий говорят о том, что модель должна развиваться, преодолевая ограничения и слабые места:

– невозможность ее использования для определения теплопроводности непроводящих объектов;

– значительное снижение точности определения теплопроводности для материалов и покрытий с градиентной структурой.

Список литературы

1. Padture N.P., Gell M., Padture N.P. et al. Thermal barrier coatings for gas turbine engine applications. *Science*. 2002;296:280–284.

2. Schulz U. Some recent trends in research and technology for advanced thermal barrier coatings. *Aerospace Science and Technology*. 2003;7:73–80.

3. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Жаростойкие и теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД. *Авиационные материалы и технологии*. 2012;5:60–70.

4. Kim G.M., Yanar N.M., Hewitt E.N., et al. Influence of the type of thermal exposure on the durability of thermal barrier coatings. *Scripta Materialia*. 2002;46:489–495.

5. Freund L.B., Suresh S. *Thin film materials: stress, defect formation and surface evolution*. Boston: Cambridge University Press & Assessment; 2009. 750 p.

6. Evans H.E. High Temperature Coatings: Protection and Breakdown. In: *Shreir's Corrosion. Vol. 1: Basic Concepts, High Temperature Corrosion*. Amsterdam: Elsevier; 2010. P. 691–724.

7. Roy M. *Surface Engineering for Enhanced Performance against Wear*. Wien: Springer-Verlag; 2013. 310 p.

8. Ильин А.А., Плихунов В.В., Петров Л.М. и др. *Вакуумная ионно-плазменная обработка*. Москва: ИНФРА-М; 2014. 160 с.

9. Ellahi R. Recent Trends in Coatings and Thin Film: Modeling and Application. *Coatings*. 2020;10(8):777–785.

10. Banerjee D.A. A new ordered orthorhombic phase in Ti_3Al-Nb alloy. *Acta Metallurgica*. 1988;36:871–872.

11. Chaumat V., Ressouche E., Ouladdiaf B., et al. Experimental study of phase equilibria in the Nb-Ti-Al system. *Scripta Materialia*. 1999;40(8):905–911.

12. Полькин И.С., Колачев Б.А., Ильин А.А. и др. Алюминиды титана и сплавы на их основе. *Технология легких сплавов*. 1999;3:32–39.

13. Peng J.H., Mao Y., Li S.Q., et al. Microstructure controlling by heat treatment and complex processing for Ti_2AlNb based alloys. *Materials Science and Engineering A*. 2001;209:75–80.

14. Raghavan V. Al-Nb-Ti (Aluminum — Niobium — Titanium). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2005;26(4):360–368.

15. Казанцева Н.В., Лепихин С.В. Исследование диаграммы состояния Ti-Al-Nb. *Физика металлов и металловедение*. 2006;102(2):184–195.

16. Китель Ч. *Введение в физику твердого тела*. Москва: Наука; 1978. 792 с.

17. Пчелинцев А.Н., Шишин В.А. Время релаксации электронов проводимости в металле. *Вестник Тамбовского государственного университета*. 2003;9(3):464–468.

18. Зарубин В.С., Кувыркин Г.Н., Савельева И.Ю. и др. Теплопроводность композита, армированного волокнами. *Известия высших учебных заведений. Машиностроение*. 2013;5:75–81.

19. Зарубин В.С., Кувыркин Г.Н., Савельева И.Ю. Оценка методом самосогласования эффективной теплопроводности трансверсального изотропного композита с изотропными эллипсоидальными включениями. *Вестник Московского государственного технического университета им. Н. Э. Баумана. Серия «Естественные науки»*. 2015;3:99–109.

20. Карслоу Г., Егер Д. *Теплопроводность твердых тел*. Москва: Наука; 1964. 488 с.

References

1. Padture NP, Gell M, Padture NP et al. Thermal barrier coatings for gas turbine engine applications. *Science*. 2002;296:280–284.

2. Schulz U. Some recent trends in research and technology for advanced thermal barrier coatings. *Aerospace Science and Technology*. 2003;7:73–80.

3. Kablov EN, Muboyadzhyan SA. Zharostoikie i teplozashchitnye pokrytiya dlya lopatok turbiny vysokogo davleniya perspektivnykh GTD. *Aviation Materials and Technologies*. 2012;5:60–70.

4. Kim GM, Yanar NM, Hewitt EN, et al. Influence of the type of thermal exposure on the durability of thermal barrier coatings. *Scripta Materialia*. 2002;46:489–495.

5. Freund LB, Suresh S. *Thin film materials: stress, defect formation and surface evolution*. Boston: Cambridge University Press & Assessment; 2009. 750 p.

6. Evans HE. High Temperature Coatings: Protection and Breakdown. In: *Shreir's Corrosion. Vol. 1: Basic Concepts, High Temperature Corrosion*. Amsterdam: Elsevier; 2010. P. 691–724.

7. Roy M. *Surface Engineering for Enhanced Performance against Wear*. Wien: Springer-Verlag; 2013. 310 p.

8. Ilin AA, Plikhunov VV, Petrov LM, et al. *Vakuumnaya ionno-plazmennaya obrabotka*. Moscow: INFRA-M; 2014. 160 p. (In Russ.).

9. Ellahi R. Recent Trends in Coatings and Thin Film: Modeling and Application. *Coatings*. 2020;10(8):777–785.

10. Banerjee DA. A new ordered orthorhombic phase in Ti_3Al-Nb alloy. *Acta Metallurgica*. 1988;36:871–872.

11. Chaumat V, Ressouche E, Ouladdiaf B, et al. Experimental study of phase equilibria in the Nb-Ti-Al system. *Scripta Materialia*. 1999;40(8):905–911.

12. Polkin I., Kolachev BA, Ilin AA, et al. Alyuminidy titana i splavy na ikh osnove. *Tekhnologiya legkikh splavov*. 1999;3:32–39. (In Russ.).

13. Peng JH, Mao Y, Li SQ, et al. Microstructure controlling by heat treatment and complex processing for Ti_2AlNb based alloys. *Materials Science and Engineering A*. 2001;209:75–80.

14. Raghavan V. Al-Nb-Ti (Aluminum — Niobium — Titanium). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2005;26(4):360–368.

15. Kazantseva NV, Lepikhin .V. Issledovanie diagrammy sostoyaniya Ti-Al-Nb. *The Physics of Metals and Metallography*. 2006;102(2):184–195. (In Russ.).

16. Kitel Ch. *Vvedenie v fiziku tverdogo tela*. Moscow: Nauka; 1978. 792 p. (In Russ.).

17. Pchelintsev AN, Shishin VA. Vremya relaksatsii elektronov provodimosti v metalle. *Vestnik Tambovskogo gosudarstvennogo universiteta*. 2003;9(3):464–468. (In Russ.).

18. Zarubin VS, Kuvyrkin GN, Savelyeva IYu, et al. Thermal Conductivity of Composite Reinforced with Fibers. *BMSTU Journal of Mechanical Engineering.* 2013;5:75–81. (In Russ.).

19. Zarubin VS, Kuvyrkin GN, Savelyeva IYu. The Self-Consistent Scheme Estimation of Effective Thermal Conductivity for the Transversally Isotropic Composite with Isotropic Ellipsoidal Inclusions. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University. Series Natural Sciences.* 2015;3:99–109. (In Russ.).

20. Karslou G, Eger D. *Teploprovodnost' tverdykh tel*. Moscow: Nauka; 1964. 488 p. (In Russ.).

Об авторах

Кудряков Олег Вячеславович, профессор кафедры «Материаловедение и технологии металлов» Донского государственного технического университета (344003, РФ, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1), доктор технических наук, профессор, ResearcherID, ScopusID, ORCID, kudryakov@mail.ru

Варавка Валерий Николаевич, профессор кафедры «Материаловедение и технологии металлов», директор НОЦ «Материалы» Донского государственного технического университета (344003, РФ, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1), доктор технических наук, ResearcherID, ScopusID, ORCID, varavkavn@gmail.com

Арефьева Людмила Павловна, доцент кафедры «Материаловедение и технологии металлов» Донского государственного технического университета (344003, РФ, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1), доктор физико-математических наук, доцент, ResearcherID, ScopusID, ORCID, ludmilochka529@mail.ru

Заявленный вклад соавторов

О.В. Кудряков — научное руководство, формирование основной концепции, цели и задачи исследования, получение экспериментальных данных по определению КРП материалов и покрытий, обсуждение результатов, подготовка текста, формулирование заключения. В.Н. Варавка — планирование и организация экспериментов, проведение металлофизических исследований, анализ результатов, корректировка заключения. Л.П. Арефьева — идея и разработка расчетно-аналитической модели определения теплопроводности, выполнение расчетов, анализ и обсуждение результатов, участие в проведении экспериментальных исследований.

Поступила в редакцию 14.04.2023.
Поступила после рецензирования 27.04.2023.
Принята к публикации 02.05.2023.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

About the Authors:

Oleg V Kudryakov, professor of the Materials Science and Metal Technology Department, Don State Technical University (1, Gagarin Sq., Rostov-on-Don, 344003, RF), Dr. Sci. (Eng.), professor, ResearcherID, ScopusID, ORCID, kudryakov@mail.ru

Valeriy N Varavka, professor of the Materials Science and Metal Technology Department, Director of REC "Materials", Don State Technical University (1, Gagarin Sq., Rostov-on-Don, 344003, RF), Dr. Sci. (Eng.), ResearcherID, ScopusID, ORCID, varavkavn@gmail.com

Lyudmila P Arefeva, associate professor of the Materials Science and Metal Technology Department, Don State Technical University (1, Gagarin Sq., Rostov-on-Don, 344003, RF), Dr. Sci. (Phys.-Math.), associate professor, ResearcherID, ScopusID, ORCID, ludmilochka529@mail.ru

Claimed contributorship:

OV Kudryakov: academic advising, formulation of the basic concept, goals and objectives of the study, obtaining experimental data on determining the CP of materials and coatings, discussion of the results, preparation of the text, formulation of the conclusion. VN Varavka: planning and organization of experiments, conducting metallophysical studies, analysis of the results, correction of the conclusion. LP Arefieva: the idea and development of a computational and analytical model for determining thermal conductivity, calculations, analysis and discussion of the results, participation in experimental studies.

Received 14.04.2023.
Revised 27.04.2023.
Accepted 02.05.2023.

Conflict of interest statement

The authors do not have any conflict of interest.

All authors have read and approved the final manuscript.