

DOI: 10.26730/1999-4125-2018-6-94-100

УДК 621.793.71

## ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ НА ЭЛЕМЕНТАХ ЭКРАНОВ ПРОТИВОМЕТЕОРНОЙ ЗАЩИТЫ

## FORMATION OF COATINGS ON THE BASIS OF ZIRCONIUM DIOXIDE ON THE ELEMENTS OF SCREENS OF ANTI-ELEMENTARY PROTECTION

**Пантелеенко Федор Иванович**<sup>1</sup>,  
чл.-кор. НАН Беларуси, докт. техн. наук, проф., e-mail: panteleyenkofi@tut.by  
**Panteleenko F.I.** member.-cor. NAS of Belarus, Dr. Sc. (Engineering), prof.  
**Оковитый В.А.**<sup>1</sup>,  
кандидат технических наук, e-mail: niil\_svarka@bntu.by  
**Okovity V.A.** candidate of technical Sciences  
**Оковитый В.В.**<sup>1</sup>,  
инженер  
**Okovity V.V.**, engineer  
**Асташинский В.М.**<sup>2</sup>,  
чл.-кор. НАН Беларуси, докт. физ.-мат. наук, проф.  
**Astashinsky V.M.** member.-cor. NAS of Belarus, Dr. Sc. (Fiz.-Mat.), prof.  
**Углов В.В.**<sup>3</sup>  
докт. физ.-мат. наук, проф.  
**Uglov V.V.** Dr. Sc. (Fiz.-Mat.), prof.

<sup>1</sup>Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь

<sup>1</sup>Belarussian National Technical University (Minsk, Republic of Belarus)

<sup>2</sup>Институт тепло- и массообмена имени А.В.Лыкова Национальной академии наук Беларуси, г. Минск, Беларусь

<sup>2</sup>A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (Minsk, Republic of Belarus)

<sup>3</sup>Белорусский государственный университет, г. Минск, Беларусь

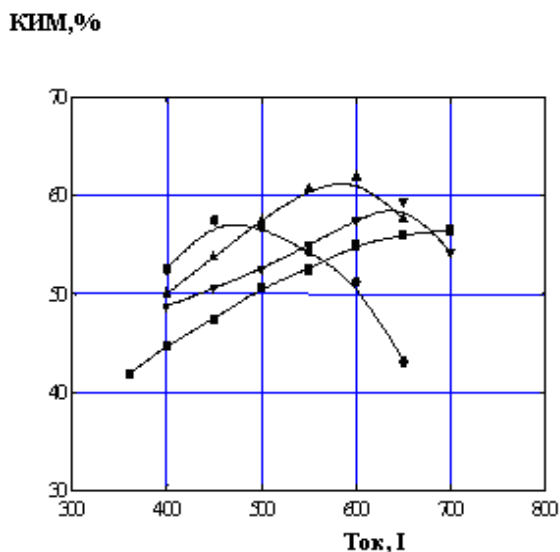
<sup>3</sup>Belarusian State University (Minsk, Republic of Belarus)

**Аннотация:** Проведены исследования влияния параметров плазменной струи (ток, дистанция напыления, расход плазмообразующего газа азота), фракционного состава исходного порошка и степени охлаждения сжатым воздухом на характеристики антиметеоритных покрытий. На оптимальных режимах (ток дуги -600А; дистанция напыления-110 мм; расход плазмообразующего газа азота-50 л/мин; фракционный состав порошка диоксида циркония <50 мкм; расход сжатого воздуха для охлаждения 1 м<sup>3</sup>/мин; р=4 атм) получено антиметеоритных покрытий на основе диоксида циркония с коэффициентом использования материала -62%; общую пористость керамического слоя -6%. После воздействия на покрытие компрессионными плазменными потоками в атмосфере азота кубическая модификация оксида циркония является основной фазой, присутствующей в покрытии. Параметр решетки кубической модификации оксида циркония составляет 0,5174 нм. Ввиду использования азота в качестве плазмообразующего вещества происходит его взаимодействие с атомами циркония покрытия и образуется нитрид циркония с-ZrN с кубической кристаллической решеткой (параметр решетки 0,4580 нм). Происходит плавление приповерхностного слоя, причем глубина расплавленного слоя согласно результатам растровой электронной микроскопии составляет около 8 мкм. Закристаллизовавшийся после воздействия компрессионными плазменными потоками приповерхностный слой характеризуется однородным распределением элементов и отсутствием пор, образованных при формировании покрытия. Структура самого покрытия представлена совокупностью крупных (5 – 7 мкм) и мелких (1 – 2 мкм) частиц оксида циркония, спеченных между собой.

**Ключевые слова:** плазменная струя, антиметеоритные покрытия, коэффициент использования

материала, компрессионные плазменные потоки, кубическая модификация оксида циркония.

**Abstract:** The article contains results research of influence of parameters a plasma jet (current, spraying distance, plasma gas consumption) fractional composition of the starting powder and the degree of cooling compressed air on anti-meteoritic coating characteristics. We get an anti-meteoritic coatings based on zirconia at optimum modes (arc current -600A; spray distance of 110 mm; plasma gas consumption 50 l/min; fractional composition of zirconia powder <50 microns; air consumption for cooling 1 m<sup>3</sup>/min; p = 4 bar) with materials utilization rate -62%, total porosity of the ceramic layer -6%. Cubic zirconia modification is the main phase present in the coating after exposure to coating compression plasma flows in a nitrogen atmosphere. The lattice parameter of cubic zirconia is 0.5174 nm . Because of the use of nitrogen as the plasma substance is its interaction with the atoms and zirconium coating is formed from zirconia nitride-ZrN with a cubic crystal lattice (lattice parameter 0.4580 nm). The melting of the surface layer occurs, and the depth of the molten layer, according to a scanning electron microscope is about 8 microns. Crystallized surface layer after exposure to compression plasma flows is characterized by a homogeneous distribution of the elements and the absence of pores formed in the formation of the coating. The structure of the coating represented by a set of large (5 - 7 microns) and small



● –  $R_{N_2}=55$  л/мин, ▲ –  $R_{N_2}=50$  л/мин,  
 ▼ –  $R_{N_2}=45$  л/мин, ■ –  $R_{N_2}=40$  л/мин  
 Рис. 1. Влияние тока и расхода плазмообразующего газа ( $N_2$ ) на КИМ при напылении покрытий на основе  $ZrO_2$   $L=120$  мм (размер порошка менее 50 мкм)

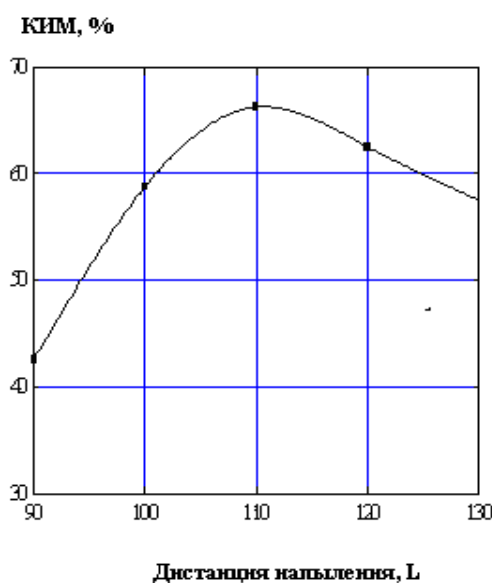
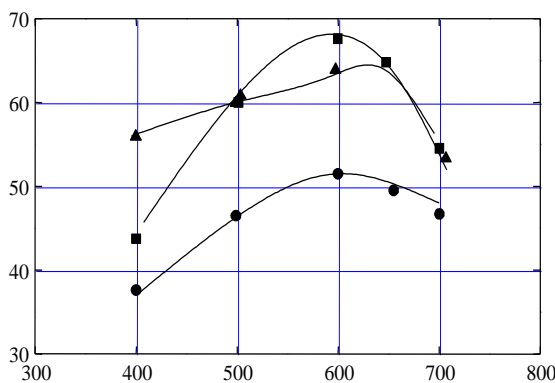


Рис. 2. Влияние дистанции напыления на величину КИМ при напылении покрытий на основе  $ZrO_2$   $R_{N_2}=50$  л/мин,  $I=500$  А



● – расход сжатого воздуха 1,5 м<sup>3</sup>/мин  $p=6$  атм; ▲ – расход сжатого воздуха 1 м<sup>3</sup>/мин  $p=4$  атм; ■ – без охлаждения  
 Рис. 3. Влияние тока на величину КИМ при напылении покрытия на основе  $ZrO_2$  при  $L=110$  мм,  $R_{N_2}=50$  л/мин (размер порошка менее 50 мкм)

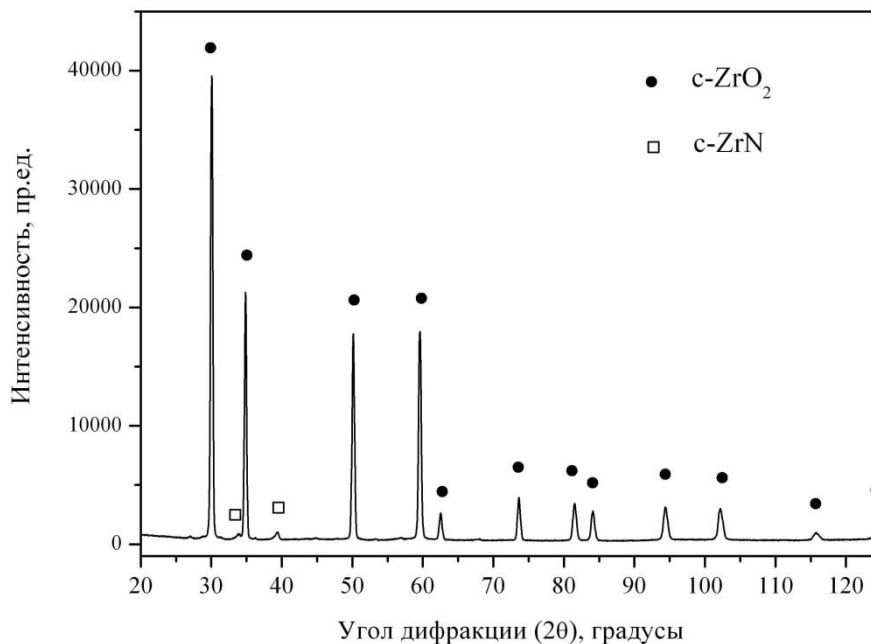


Рис.4 .Рентгеновская дифрактограмма покрытия после воздействия компрессионным плазменным потоком

(1 - 2 microns) of zirconium oxide particles sintered together.

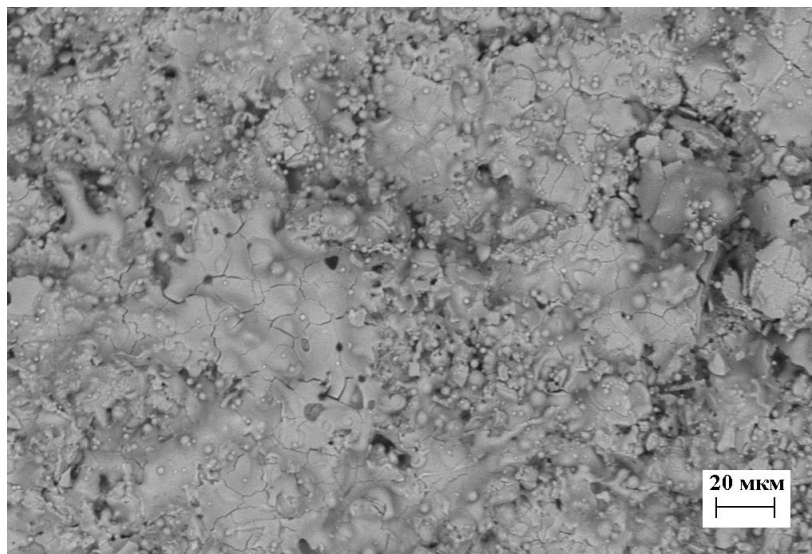
**Keywords:** plasma jet, anti-meteoritic coating, coefficient of utilization of material, compression plasma flows, cubic modification of zirconia.

В общем случае антиметеоритные покрытия представляют собой многослойную систему, включающую металлический подслои и внешний керамический слой. Термомеханические напряжения усугубляются действием остаточных напряжений, возникающих в покрытии при напылении, и ослабляются эффектами пластичности и ползучести, реализующимися в металлическом подслое [1-7].

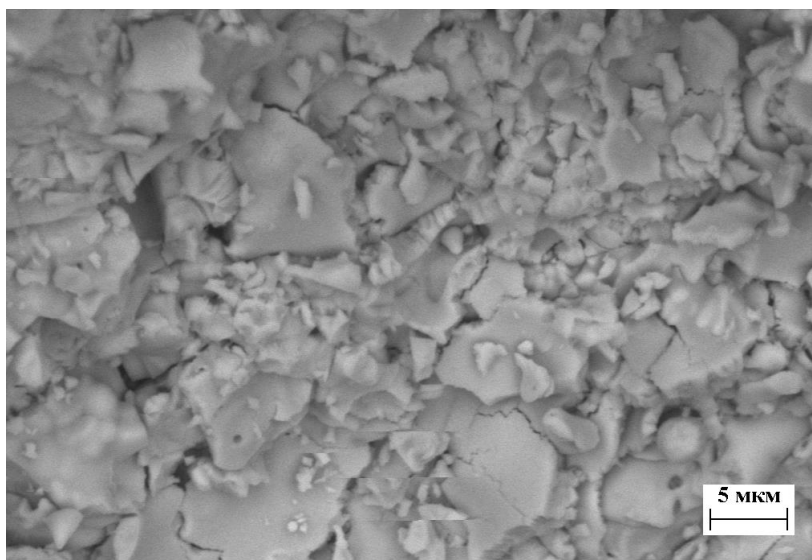
В качестве материалов для керамического слоя антиметеоритных покрытий часто применяют композиции на основе частичного стабилизированного диоксида циркония (ЧСЦД) [8-14]. Это обусловлено рядом его свойств: сравнительно высоким коэффициентом линейного термического расширения и возможностью обеспечения высоких механических свойств упрочненной керамики, в частности, ударной вязкости [15-18].

Оптимизация проводилась по методике, описанной в источнике [8]. На первом этапе проводилась оптимизация на основании получения максимального коэффициента использования материала. Вначале КИМ определяли при различных значениях тока (400 А; 500 А; 600 А; 700 А) и расхода плазмообразующего газа  $R_{N_2}$  (40; 45; 50; 55) л/мин, но с постоянной дистанцией напыления  $L=120$  мм (рис. 1). На следующем этапе оптимальные значения дистанции напыления определялись с постоянными значениями тока и величины расхода плазмообразующего газа ( $I=600$  А;

$R_{N_2}=50$  л/мин) (рис. 2) и, наконец, для оптимальной дистанции напыления и постоянном значении  $R_{N_2}$  изменялся ток ( $L=110$  мм,  $R_{N_2}=50$  л/мин) (рис. 3). Покрытия напылялись как с охлаждением порошком фракционного состава <50 мкм, так и без него. Увеличение тока и расхода плазмообразующего газа (рис. 1) до определенных значений приводит к увеличению КИМ, т.к. эти параметры влияют на степень проплавления порошка [9-11]. Дальнейшее их увеличение приводит к тому, что частицы перегреваются и при ударе о подложку разбрызгиваются, следовательно, КИМ уменьшается. При увеличении расхода  $N_2$  происходит уменьшение значений тока для максимального КИМ. Для  $R_{N_2}=55$  л/мин максимальный КИМ=56% соответствует  $I=450$  А, для  $R_{N_2}=50$  л/мин максимальный КИМ=62% соответствует  $I=600$  А, для  $R_{N_2}=45$  л/мин максимальный КИМ=57% соответствует  $I=650$  А. Похожая тенденция сохраняется и при изменении дистанции напыления (рис. 2) при оптимизации значения расхода  $N_2$  и тока (в нашем случае  $R_{N_2}=50$  л/мин,  $I=600$  А). При малых дистанциях напыления частица не успевает достаточно нагреться и достигает подложки с температурой  $<t_{пл}$ . [12]. В нашем случае возрастание КИМ идет до  $L=110$  мм, дальнейшее увеличение дистанции напыления приводит к тому, что частица из-за длительного нахождения в струе переплавляется и при ударе о подложку разбрызгивается, соответственно, КИМ



*Рис. 5. РЭМ-изображение участка поверхности покрытия до воздействия компрессионными плазменными потоками (увеличение  $\times 1000$ )*



*Рис. 6. РЭМ-изображение участка поверхности покрытия до воздействия компрессионными плазменными потоками (увеличение  $\times 5000$ )*

падает [13].

После воздействия на покрытие компрессионными плазменными потоками в атмосфере азота кубическая модификация оксида циркония сохраняется как основная фаза, присутствующая в покрытиях, что обнаружено с помощью рентгеноструктурного анализа (рис. 4). При этом исчезает обнаруженная в исходном состоянии фаза моноклинной модификации оксида циркония. Параметр решетки кубической модификации оксида циркония составляет 0,5174 нм. Результаты расшифровки полученной рентгеновской дифрактограммы представлены в таблице 1. Ввиду использования азота в качестве плазмообразующего вещества происходит его взаимодействие с атомами

циркония покрытия и образуется нитрид циркония  $c\text{-ZrN}$  с кубической кристаллической решеткой (параметр решетки 0,4580 нм).

Анализ морфологии поверхности покрытия до воздействия компрессионными плазменными потоками, проведенный с помощью растровой электронной микроскопии, показал наличие развитого рельефа поверхности с частичным ее оплавлением (рис. 5). Структура самого покрытия представлена совокупностью крупных (5 – 7 мкм) и мелких (1 – 2 мкм) частиц оксида циркония, спеченных между собой (рис. 6).

После воздействия компрессионными плазменными потоками на сформированное покрытие происходит плавление его поверхностного слоя и

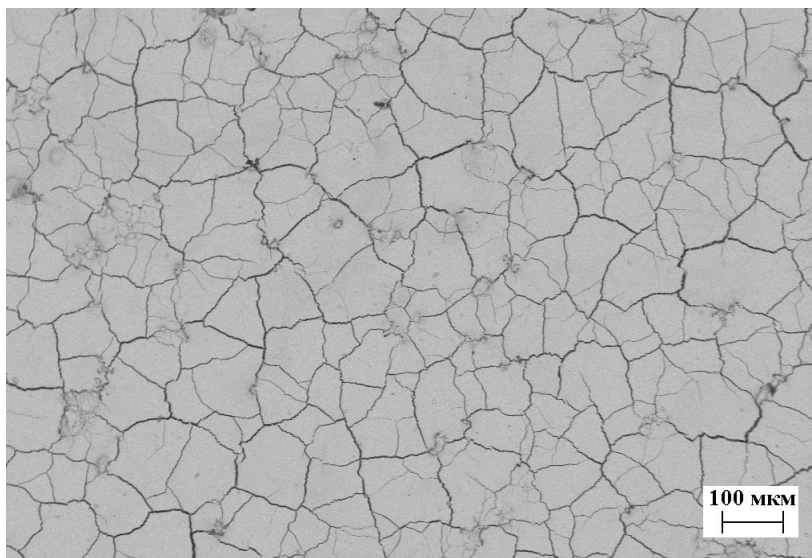


Рис. 7. РЭМ-изображение участка поверхности покрытия после воздействия компрессионными плазменными потоками (увеличение  $\times 200$ )

его скоростная кристаллизация. В результате возникновения внутренних механических напряжений в закристаллизовавшейся части происходит растрескивание поверхностного слоя (рис. 9).

**Выводы.** Проведена оптимизация параметров APS (плазменное напыление на воздухе) процесса для материала  $ZrO_2$ . Оптимизация параметров напыления проводилась на основании получения максимального коэффициента использования материала. На оптимальных режимах (ток дуги - 600А; дистанция напыления-110 мм; расход плазмообразующего газа азота-50 л/мин; фракционный состав порошка диоксида циркония <50 мкм; расход сжатого воздуха для охлаждения 1 м<sup>3</sup>/мин;

$p=4$  атм) мы получаем антиметеоритные покрытия на основе диоксида циркония с коэффициентом использования материала -62% и общую пористость керамического слоя -6%. После воздействия на покрытие компрессионными плазменными потоками в атмосфере азота кубическая модификация оксида циркония становится основной фазой, присутствующей в покрытии. Структура самого покрытия представлена совокупностью крупных (5 – 7 мкм) и мелких (1 – 2 мкм) частиц оксида циркония, спеченных между собой.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Акишин А.И. Космическое материаловедение. Методическое и учебное пособие.– М: НИИЯФ МГУ, 2007, с. 209.
2. Новые наукоемкие технологии в технике. Энциклопедия Т. 16,17. Воздействие космической среды на материалы и оборудование космических аппаратов. Под ред. Новикова Л.С., Панасюка. М.И. М.:Изд-во ЭНЦИТЕХ, 2001.
3. Effects of Space Conditions on materials. Ed. A.I. Akishin, 2001, Nova Science Publ., N.J., p.199.
4. Blumenstein V., Mahalov M., Ostanin O. Simulation and Calculation of Residual Stresses in Mining Machines Components // В сборнике: E3S Web of Conferences Electronic edition. 2018.
5. Блюменштейн В.Ю., Кукареко В.А. Структурные превращения в поверхностном слое при обработке мультисферическим деформирующим инструментом // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). 2018. Т. 20. № 2. С. 75-86.
6. Махалов М.С., Блюменштейн В.Ю. Моделирование остаточных напряжений на разных этапах жизненного цикла изделий // Вестник Машиностроения. 2014. № 12. с. 21-23.
7. Блюменштейн В.Ю., Махалов М.С. Расчетная модель остаточных напряжений упрочненного поверхностного слоя при размерном совмещенном обкатывании. // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2008. № 5 (69). С. 50-58.
8. Пантелеенко, Ф.И. Исследование плазменных двухслойных композиционных покрытий диоксид циркония – нихром /Пантелеенко Ф.И., Оковитый В.А., Пантелеенко Е.Ф. //“Актуальные проблемы в машиностроении.”, НГТУ – Новосибирск- 2017.Том 4.№ 3.- С.100-105.

- 9 Способ получения композиционного керамического материала: пат. 15565 Респ. Беларусь, МПК В22F 3/23; С04В 35/10 / Оковитый В.А., Девойно О.Г., Пантелеенко А.Ф., Оковитый В.В. заявитель - БНТУ -№ а 2010990; заявл. 29.06.2010, опубл.30.12.11 // Афіцыйны бюл. Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2012. - № 15.
10. Пантелеенко Ф.И. Оптимизация процесса напыления керамических плазменных покрытий на модели элементов экранов противометеорной защиты/ Пантелеенко Ф.И., Оковитый В.А., Девойно О.Г., Асташинский В.А. //Тезисы международной научно-технической конференции “Машиностроение и технология 21 века”, 15-20 сентября 2014 г., г. Севастополе, т.2, с.123-127.
- 11.Девойно, О.Г. Плазменные теплозащитные покрытия на основе диоксида циркония с повышенной термостойкостью /Девойно О.Г., Оковитого В.В. // “Наука и техника”, БНТУ - Минск, 2014.-Вып.6.- С.3-.
- 12.Пантелеенко Ф.И. Разработка технологии нанесения плазменных композиционных покрытий на основе диоксида циркония для систем космических аппаратов / Пантелеенко Ф.И., Оковитый В.А., Девойно О.Г., Асташинский В.М., Оковитый В.В.,Соболевский С.Б.// “Наука и техника”, БНТУ - Минск, 2015.-Вып.3.- С.5-9.
- 13.Оковитый ,В.А. Многослойные композиционные плазменные оксидных покрытия на элементах экранной защиты на основе диоксида циркония. / Оковитый В.А., Пантелеенко Ф.И., Оковитый В.В., Асташинский В.М., Храмов П.П., Черник М.Ю., Углов В.В., С.Б. Соболевский С.Б. // “Наука и техника”, БНТУ – Минск. - 2017.Вып 5- С.422-431
14. Оковитый, В.В. Технологические особенности формирования теплозащитных покрытий на основе диоксида циркония /Оковитый В.В., Девойно О.Г., Оковитый В.А., Асташинский В.М. // “Наука и техника” БНТУ , 2016.- Вып.3.- С.193-199.
15. Оковитый, В.А. Формирование и исследование многослойных композиционных оксидных плазменных покрытий на элементах экранной противометеорной защиты ” для международного научно-технического журнала/ Оковитый В.А., Пантелеенко Ф.И., Девойно О.Г., Оковитый В.В., Асташинский В.М., Храмов П.П., Черник М.Ю., Углов В.В., Соболевский С.Б. // “Наука и техника” БНТУ , 2016. - Вып.5.- С.357-364.
16. Safai, S. Plasma sprayed coating – their ultramicrostructure. T. Advances in surface coating technology, 2018, 1. P 1-14.
17. Eschnauer, H. Pulverformige keramische Werkstofferrum Plasmaspriten. Ber. Dtsch. keram. Ges. 2010, 57, 4. P. 94 – 98.
18. Meclocklin, R.S. Thermal spray coatings for computer components. T. Val. Sei and Technol, 2015 , №4, p. 783 – 785.
- 19.V.S. Ivashko. Modern technologies of applying heat-shielding ceramic coatings / Proceedings of the Belarusian Academy of Engineering.- 2017. № 2 (4). p. 28-32.

## REFERENCES

1. Akishin A.I. Kosmicheskoe materialovedenie. Metodicheskoe i uchebnoe posobie.– М: НИИЯФ МГУ, 2007, s. 209.
2. Novye naukoemkie tekhnologii v tekhnike. EHnciklopediya T. 16,17.Vozdejstvie kosmicheskoy sredy na materialy i oborudovanie kosmicheskikh apparatov. Pod red. Novikova L.S., Panasyuka. M.I. M.:Izd-vo EHNCITEKH, 2001.
3. Effects of Space Conditions on materials. Ed. A.I. Akishin, 2001, Nova Science Publ., N.J., p.199.
4. Blumenstein V., Mahalov M., Ostanin O. Simulation and Calculation of Residual Stresses in Mining Machines Components // V sbornike: E3S Web of Conferences Electronic edition. 2018.
5. Blyumenshtejn V.YU., Kukareko V.A. Strukturnye prevrashcheniya v poverhnostnom sloe pri obrabot-ke mul'tiradiusnym deformiruyushchim instrumentom // Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty). 2018. T. 20. № 2. S. 75-86.
6. Mahalov M.S., Blyumenshtejn V.YU. Modelirovanie ostatochnyh napryazhenij na raznyh ehtapah zhiznennogo cikla izdelij // Vestnik Mashinostroeniya. 2014. № 12. s. 21-23.
7. Blyumenshtejn V.YU., Mahalov M.S. Raschetnaya model' ostatochnyh napryazhenij uprochnennogo poverhnostnogo sloya pri razmernom sovmeshchennom obkатыvanii. // Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. 2008. № 5 (69). S. 50-58.
8. Panteleenko, F.I. Issledovanie plazmennyyh dvuhslojnyh kompozicionnyh pokrytij dioksid cirkoniya – nihrom /Panteleenko F.I., Okovityj V.A., Panteleenko E.F. //“Aktual'nye problemy v ma-shinostroenii. ”, NGTU – Novosibirsk- 2017.Tom 4.№ 3.- S.100-105.
- 9 Sposob polucheniya kompozicionnogo keramicheskogo materiala: pat. 15565 Rесп. Belarus', МПК V22F 3/23; S04B 35/10 / Okovityj V.A., Devojno O.G., Panteleenko A.F., Okovityj V.V. zayavitel' - BNTU -№ а

2010990; заявл. 29.06.2010, опubl.30.12.11 // Aficyjny byul. Nac. cehnr intehlektual. ulas-nasci. – 2012. - № 15.

10. Panteleenko F.I. Optimizaciya processa napyleniya keramicheskikh plazmennyyh pokrytij na mo-deli ehlementov ehkranov protivometeornoj zashchity/ Panteleenko F.I., Okovityj V.A., Devojno O.G., Astashinskij V.A. //Tezisy mezhdunarodnoj nauchno-tekhnicheskoj konferencii “Mashinostroenie i tekh-nosfera 21 veka”, 15-20 sentyabrya 2014 g., g. Sevastopole, t.2, s.123-127.

11.Devojno, O.G. Plazmennye teplozashchitnye pokrytiya na osnove dioksida cirkoniya s povyshennoj termostojkost'yu /Devojno O.G., Okovitogo V.V. // “Nauka i tekhnika”, BNTU - Minsk, 2014.-Vyp.6.- S.3-.

12.Panteleenko F.I. Razrabotka tekhnologii naneseniya plazmennyyh kompozicionnyh pokrytij na osnove dioksida cirkoniya dlya sistem kosmicheskikh apparatov / Panteleenko F.I., Okovityj V.A., De-vojno O.G., Astashinskij V.M., Okovityj V.V.,Sobolevskij S.B.// “Nauka i tekhnika”, BNTU - Minsk, 2015.-Vyp.3.- S.5-9.

13.Okovityj ,V.A. Mnogoslojnye kompozicionnye plazmennye oksidnyh pokrytiya na ehlementah ehkrannoj zashchity na osnove dioksida cirkoniya. / Okovityj V.A., Panteleenko F.I., Okovityj V.V., Astashinskij V.M., Hramcov P.P., CHernik M.YU., Uglov V.V., S.B. Sobolevskij S.B. // “Nauka i tekhnika”, BNTU – Minsk. - 2017.Vyp 5- S.422-431

14. Okovityj, V.V. Tekhnologicheskie osobennosti formirovaniya teplozashchitnyh pokrytij na osnove dioksida cirkoniya /Okovityj V.V., Devojno O.G., Okovityj V.A., Astashinskij V.M. // “Nauka i tekhnika” BNTU , 2016.- Vyp.3.- S.193-199.

15. Okovityj, V.A. Formirovanie i issledovanie mnogoslojnyh kompozicionnyh oksidnyh plazmennyyh pokrytij na ehlementah ehkrannoj protivometeornoj zashchity ” dlya mezhdunarodnogo nauchno-tekhnicheskogo zhurnala/ Okovityj V.A., Panteleenko F.I., Devojno O.G., Okovityj V.V., Astashinskij V.M., Hramcov P.P., CHernik M.YU., Uglov V.V., Sobolevskij S.B. // “Nauka i tekhnika” BNTU , 2016. -Vyp.5.- S.357-364.

16. Safai, S. Plasma sprayed coating – their ultramicrostructure. T. Advances in surface coating technology, 2018, 1. P 1-14.

17. Eschnauer, H. Pulverformige keramische Werkstoffferum Plasmaspriten. Ber. Dtsch. keram. Ges. 2010, 57, 4. P. 94 – 98.

18. Meclocklin, R.S. Thermal spray coatings for computer components. T. Val. Sei and Technol, 2015 , №4, p. 783 – 785.

19.V.S. Ivashko. Modern technologies of applying heat-shielding ceramic coatings / Proceedings of the Bel-arussian Academy of Engineering.- 2017. № 2 (4). p. 28-32.

Поступило в редакцию 14.12.2018

Received 14 December 2018