

## Многослойные композиционные плазменные покрытия на элементах экранной защиты на основе диоксида циркония

Канд. техн. наук В. А. Оковитый<sup>1)</sup>,  
чл.-кор. НАН Беларуси, докт. техн. наук, проф. Ф. И. Пантелеенко<sup>1)</sup>, инж. В. В. Оковитый<sup>1)</sup>,  
чл.-кор. НАН Беларуси, докт. физ.-мат. наук, проф. В. М. Асташинский<sup>2)</sup>,  
докт. физ.-мат. П. П. Храмцов<sup>2)</sup>, канд. физ.-мат. наук М. Ю. Черник<sup>2)</sup>,  
докт. физ.-мат. наук, проф. В. В. Углов<sup>3)</sup>, кандидаты физ.-мат. наук В. И. Шиманский<sup>3)</sup>, Н. Н. Черенда<sup>3)</sup>,  
канд. техн. наук С. Б. Соболевский<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский национальный технический университет (Минск, Республика Беларусь),

<sup>2)</sup>Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси (Минск, Республика Беларусь),

<sup>3)</sup>Белорусский государственный университет (Минск, Республика Беларусь),

<sup>4)</sup>РУП «БелНИИТ «Транстехника» (Минск, Республика Беларусь)

© Белорусский национальный технический университет, 2017  
Belarusian National Technical University, 2017

**Реферат.** В статье приведены результаты 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 600 А; 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) получают антиметеоритные покрытия на основе диоксида циркония с коэффициентом использования материала 62 %; общая 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  $c\text{-ZrN}$  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 гомогенным 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. После воздействия компрессионными плазменными потоками на сформированное покрытие происходит плавление его поверхностного слоя и его скоростная кристаллизация. В результате возникновения внутренних механических напряжений в закристаллизовавшейся части происходит растрескивание поверхностного слоя. Детальный анализ структуры поверхности с помощью растровой электронной микроскопии позволил выявить формирование в закристаллизовавшейся части ячеистой структуры со средним размером ячеек менее 1 мкм, формирование которых может быть вызвано скоростной кристаллизацией расплавленного слоя.

**Ключевые слова:** плазменная струя, антиметеоритные покрытия, коэффициент использования материала, компрессионные плазменные потоки, кубическая модификация, оксид циркония

**Для цитирования:** Многослойные композиционные плазменные покрытия на элементах экранной защиты на основе диоксида циркония / В. А. Оковитый [и др.] // *Наука и техника*. 2017. Т. 16, № 5. С. 422–431. DOI: 10.21122/2227-1031-2017-16-5-422-431

### Адрес для переписки

Оковитый Вячеслав Александрович  
Белорусский национальный технический университет  
просп. Независимости, 65,  
220013, г. Минск, Республика Беларусь  
Тел.: +375 17 293-93-71  
niil\_svarka@bntu.by

### Address for correspondence

Okovity Vjacheslav A.  
Belarusian National Technical University  
65 Nezavisimosty Ave.,  
220013, Minsk, Republic of Belarus  
Tel.: +375 17 293-93-71  
niil\_svarka@bntu.by

## Multilayer Composite Plasma Coatings on Screen Protection Elements Based on Zirconium Dioxide

V. A. Okovity<sup>1</sup>, F. I. Panteleenko<sup>1</sup>, V. V. Okovity<sup>1</sup>, V. M. Astashinsky<sup>2</sup>, P. P. Hramtsov<sup>2</sup>, M. Y. Cernik<sup>2</sup>, V. V. Uglov<sup>3</sup>, V. I. Chimanskiy<sup>3</sup>, N. N. Cerenda<sup>3</sup>, S. B. Sobolewski<sup>4</sup>

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

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

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

<sup>4</sup>Republican Unitary Enterprise, Belarusian Research Institute of Transport “Transtekhnika” (Minsk, Republic of Belarus)

**Abstract.** The paper contains results of investigations pertaining to an influence of plasma jet parameters (current, spraying distance, consumption of plasma formation gas (nitrogen)), fractional composition of initial powder and degree of cooling with compressed air on anti-meteoritic coating characteristics. Optimum modes (arc current 600 A; spray distance of 110 mm; consumption of plasma formation gas (nitrogen) – 50 l/min; fractional composition of zirconium dioxide powder <50 μm; compressed air consumption for cooling – 1 m<sup>3</sup>/min;  $p = 4$  atm) make it possible to obtain anti-meteoritic coatings based on zirconium dioxide with material utilization rate of 62 %, total ceramic layer porosity of 6 %. After exposure of compression plasma flows on a coating in the nitrogen atmosphere a cubic modification of zirconium oxide is considered as the main phase being present in the coating. The lattice parameter of cubic zirconium oxide modification is equal to 0.5174 nm. Taking into consideration usage of nitrogen as plasma formation substance its interaction with zirconium coating atoms occurs and zirconium nitride (ZrN) is formed with a cubic crystal lattice (lattice parameter 0.4580 nm). Melting of pre-surface layer takes place and a depth of the melted layer is about 8 μm according to the results of a scanning electron microscopy. Pre-surface layer being crystallized after exposure to compression plasma flows is characterized by a homogeneous distribution of elements and absence of pores formed in the process of coating formation. The coating structure is represented by a set of large (5–7 μm) and small (1–2 μm) zirconium oxide particles sintered against each other. Melting of coating surface layer and speed crystallization occur after the impact of compression plasma flows on the formed coating. Cracking of the surface layer arises due to origination of internal mechanical stresses in the crystallized part. While using a scanning electron microscopy a detailed analysis of the surface structure has permitted to reveal a formation of a cellular structure with an average cell size of less than 1 μm in the crystallized portion and formation of the cells can be caused by speed crystallization of the melted layer.

**Keywords:** plasma jet, anti-meteoritic coatings, material utilization coefficient, compression plasma flows, cubic modification, zirconium oxide

**For citation:** Okovity V. A., Panteleenko F. I., Okovity V. V., Astashinsky V. M., Hramtsov P. P., Cernik M. Y., Uglov V. V., Chimanskiy V. I., Cerenda N. N., Sobolewski S. B. (2017) Multilayer Composite Plasma Coatings on Screen Protection Elements Based on Zirconium Dioxide. *Science and Technique*. 16 (5), 422–431. DOI: 10.21122/2227-1031-2017-16-5-422-434 (in Russian)

### Введение

Бурное развитие в последние годы конструкционной керамики в значительной мере определило возросший интерес к промышленному использованию керамических покрытий, прежде всего в области высоких температур – высокопрочных и коррозионностойких, а также антиметиоритных покрытий [1–5]. Среди множества решаемых задач одна из основных – проблема создания новых антиметиоритных материалов, способных противостоять воздействию космического вакуума. Основным методом, используемым для нанесения антиметиоритных покрытий из диоксида циркония, является плазменное напыление (до 90 % разработок) [6–9].

К антиметиоритным покрытиям предъявляются очень жесткие требования, покрытия должны [6]:

- характеризоваться плавным изменением физико-механических свойств (пористости, микротвердости, модулей упругости) в сечении от металлической основы к внешнему керамическому слою;
- выдерживать многократные циклы тепло-смен;
- сохранять газонепроницаемость в условиях эксплуатации и обеспечивать при этом достаточно высокий уровень эрозионной прочности.

В общем случае антиметиоритные покрытия представляют собой многослойную систему, включающую металлический подслои и внешний керамический слой. Основная причина разрушения плазменных покрытий – термомеханические напряжения, возникающие вследствие рассогласования термического расширения металла основы и керамического слоя, а также

неравномерности распределения температурного поля в покрытии. Термомеханические напряжения усугубляются действием остаточных напряжений, возникающих в покрытии при напылении, и ослабляются эффектами пластичности и ползучести, реализующимися в металлическом подслое [9].

В качестве материалов для керамического слоя антиметиоритных покрытий часто применяют композиции на основе частичного стабилизированного диоксида циркония (ЧСЦД) [5, 9]. Это обусловлено рядом его характеристик: сравнительно высоким коэффициентом линейного термического расширения и возможностью обеспечения высоких механических свойств упрочненной керамики, в частности ударной вязкости.

В силу простоты аппаратного оформления, а также высокой эффективности в настоящее время для нанесения керамического слоя на основе частичного стабилизированного диоксида циркония в основном используется метод плазменного напыления в воздушной среде [10]. Главной особенностью структуры плазменных антиметиоритных покрытий является то, что для увеличения допустимых деформаций керамики в ней формируют некоторую контролируруемую пористость [11].

Идея создания структур с контролируемой пористостью основана на том, что пористые тела менее склонны к макроскопическому растрескиванию под действием внутренних напряжений вследствие торможения либо отклонения растущей трещины порами, а также низкого модуля упругости пористых материалов по сравнению с компактными. Более высокая пористость керамического слоя плазменного покрытия достигается изменением режимов напыления (например, увеличением дистанции напыления), увеличением размера напыляемых частиц [12].

Также важнейшие характеристики структуры покрытий – размер и форма пор [13]. Малые, острые и угловатые поры выступают как концентраторы напряжений и могут вызвать снижение вязкости разрушения керамики. В то же время большие и округлые поры приводят к притуплению и торможению трещин. Следует, однако, отметить, что вследствие снижения прочности пористых покрытий для конкретных условий испытаний существует

оптимальная величина общей пористости покрытия, при которой достигается его максимальная долговечность [5]. Параметры плазменного напыления в значительной мере влияют на фазовый состав покрытия из ЧСЦД, его пористость, а также уровень остаточных напряжений в покрытии. Анализ известных разработок [14, 15] показывает, что технологические параметры напыления следует разделить на группы, определяющие:

- 1) степень проплавления порошка в плазменной струе;
- 2) скорость напыляемых частиц;
- 3) интенсивность охлаждения покрытия и основы при напылении.

Установлено, что температура напыляемых частиц значительно влияет на отношение количества образующихся кубической и тетрагональной фаз  $ZrO_2$  [4, 5, 10]. В частности, существует определенный уровень силы тока дуги плазмотрона, превышение которого приводит к скачкообразному увеличению долговечности  $ZrO_2 - 7\% Y_2O_3$ -покрытия, обусловленного полным проплавлением напыляемых частиц [16]. Дальнейший рост силы тока мало влияет на свойства покрытия. Данный эффект, очевидно, связан с тем, что покрытия из непроплавленных частиц ЧСЦД содержат повышенное количество моноклинной фазы  $ZrO_2$  [17, 18]. В общем случае увеличение мощности плазмотрона, приводящее к повышению температуры и скорости частиц, применение специальных насадок и т. д. приводят к повышению плотности и прочности покрытий [19]. Интенсивность охлаждения покрытия и подложки при напылении, определяемая скоростью и характером охлаждения формирующегося слоя:

- 1) влияет на размер и, следовательно, долговечность фазовых включений;
- 2) влияет на прочность межчастичных контактов в покрытии;
- 3) определяет вид и уровень остаточных напряжений в покрытии [20].

#### **Оптимизация процесса нанесения антиметиоритного покрытия на основе диоксида циркония**

Оптимизация проводилась по методике, описанной в [5]. На первом этапе она выполня-

лась на основании получения максимального коэффициента использования материала (КИМ). Вначале КИМ определяли при различных значениях тока (400; 500; 600 и 700 А) и расходах 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 определяли с постоянными значениями тока и величины расхода плазмообразующего газа ( $I = 600$  А;  $R_{N_2} = 50$  л/мин) (рис. 2). И, наконец, при оптимальной дистанции напыления  $L = 110$  мм и постоянном значении  $R_{N_2} = 50$  л/мин изменяли ток (рис. 3).

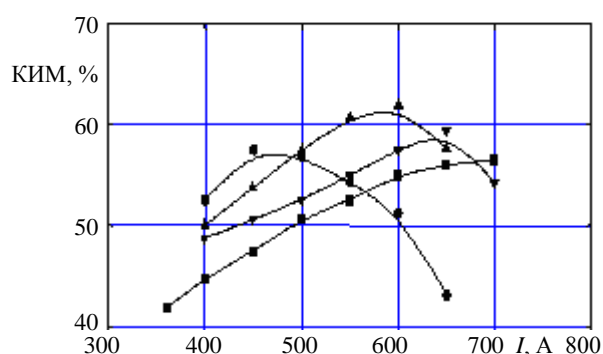


Рис. 1. Влияние тока и расхода плазмообразующего газа  $N_2$  на коэффициент использования материала при напылении покрытий на основе  $ZrO_2$  при:  $L = 120$  мм; размере порошка менее  $50$  мкм;

- –  $R_{N_2} = 55$  л/мин; ▲ –  $R_{N_2} = 50$  л/мин;
- ▼ –  $R_{N_2} = 45$  л/мин; ■ –  $R_{N_2} = 40$  л/мин

Fig. 1. Influence of current and consumption of plasma formation gas  $N_2$  on material utilization coefficient while spraying  $ZrO_2$ -based coatings at:  $L = 120$  mm; powder size less than  $50$   $\mu$ m;

- –  $R_{N_2} = 55$  l/min; ▲ –  $R_{N_2} = 50$  l/min;
- ▼ –  $R_{N_2} = 45$  l/min; ■ –  $R_{N_2} = 40$  l/min

Покрытия напылялись с и без охлаждения порошком фракционного состава  $<50$  мкм. Повышение тока и расхода плазмообразующего газа (рис. 4) до определенных значений ведет к увеличению КИМ, так как эти параметры влияют на степень проплавления порошка [1–4]. Дальнейшее их увеличение приводит к тому, что частицы перегреваются и при ударе о подложку разбрызгиваются, следовательно, КИМ уменьшается. При повышении расхода  $N_2$  происходит уменьшение значений тока для максимального КИМ. Для  $R_{N_2} = 55$  л/мин максимальный КИМ 56 % и соответствует  $I = 450$  А; для  $R_{N_2} = 50$  л/мин максимальный КИМ 62 %

и соответствует  $I = 600$  А; для  $R_{N_2} = 45$  л/мин максимальный КИМ 57 % и соответствует  $I = 650$  А. Похожая тенденция сохраняется в процессе изменения дистанции напыления (рис. 3) при оптимизации значений расхода  $N_2$  и тока (в рассматриваемом случае  $R_{N_2} = 50$  л/мин,  $I = 600$  А). При малых дистанциях напыления частица не успевает достаточно нагреться и достигает подложки с температурой  $<t_{пл}$ .

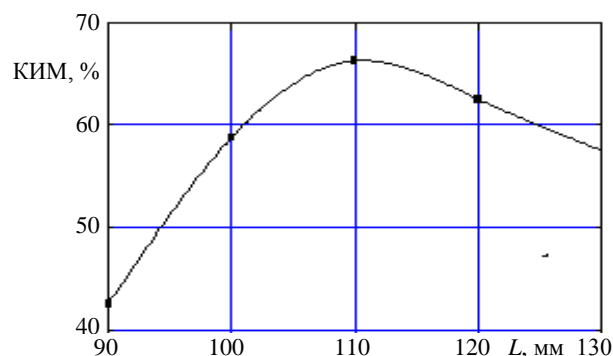


Рис. 2. Влияние дистанции напыления на коэффициент использования материала при напылении покрытий на основе  $ZrO_2$  при:  $R_{N_2} = 50$  л/мин;  $I = 500$  А; размере порошка менее  $50$  мкм

Fig. 2. Influence of spraying distance on value of material utilization coefficient while spraying  $ZrO_2$ -based coatings at:  $R_{N_2} = 50$  l/min;  $I = 500$  А; powder size less than  $50$   $\mu$ m

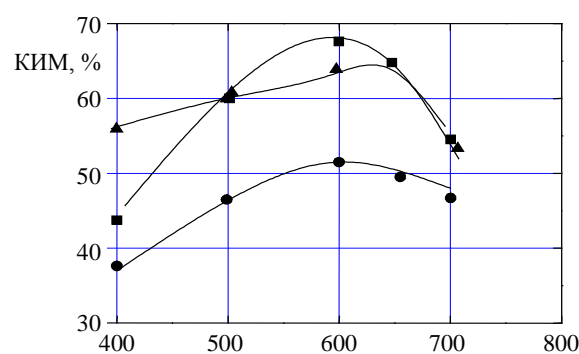


Рис. 3. Влияние тока на коэффициент использования материала при напылении покрытия на основе  $ZrO_2$  при:  $L = 110$  мм,  $R_{N_2} = 50$  л/мин; размере порошка менее  $50$  мкм;

- – 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

Fig. 3. Influence of current on material utilization coefficient while spraying  $ZrO_2$ -based coatings at:  $L = 110$  mm,  $R_{N_2} = 50$  l/min; powder size less than  $50$   $\mu$ m;

- – consumption of compressed air  $1.5$  m<sup>3</sup>/min,  $p = 6$  atm;
- ▲ – consumption of compressed air  $1$  m<sup>3</sup>/min,  $p = 4$  atm;
- – without cooling

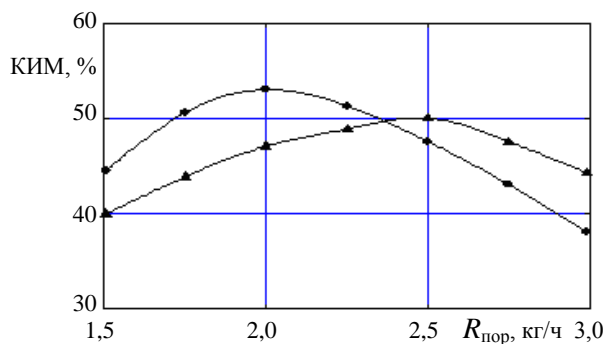


Рис. 4. Влияние скорости подачи порошка на коэффициент использования материала при напылении покрытий на основе  $ZrO_2$  при:  $R_{N_2} = 50$  л/мин;  $I = 600$  А;  $L = 110$  мм; размере частиц порошка менее 50 мкм; ● – расход сжатого воздуха 1 м³/мин,  $p = 4$  атм; ▲ – расход сжатого воздуха 1,5 м³/мин,  $p = 6$  атм

Fig. 4. Influence of powder supply speed on material utilization coefficient while spraying  $ZrO_2$ -based coatings at:  $R_{N_2} = 50$  l/min;  $I = 600$  A;  $L = 110$  mm; powder size less than 50  $\mu$ m; ● – consumption of compressed air 1 m³/min,  $p = 4$  atm; ▲ – consumption of compressed air 1.5 m³/min,  $p = 6$  atm

В рассматриваемом 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 падает [5].

Влияние скорости подачи порошка на КИМ показано на рис. 4. Так как в формировании покрытия принимают участие все частицы в плазменной струе, наилучшими свойствами будут обладать покрытия, отвечающие плазменным режимам, где доля расплавленных частиц в струе и их концентрация максимальны.

Для определенных выше оптимальных режимов максимальный КИМ соответствует расходу порошка 2 кг/ч, при дальнейшем увеличении расхода КИМ уменьшается, поскольку тепловой энергии плазменной струи не хватает для расплавления всех подаваемых в струю частиц. С увеличением степени охлаждения при одинаковых скоростях подачи порошка КИМ уменьшается [1–5].

При увеличении толщины керамического слоя его долговечность определяется двумя противоположными факторами:

1) с ростом толщины керамического слоя уменьшается его проницаемость для газов и

снижается температура подслоя, что увеличивает долговечность покрытия;

2) с ростом толщины керамического слоя резко возрастают напряжения в покрытии (как остаточные, так и возникающие в процессе нагрева–охлаждения), что снижает долговечность.

Для разных фракций порошка  $ZrO_2 - 7,1\% Y_2O_3$  (<50; 50–63; 63–100; 100–160 мкм) при различных токах дуги  $I$  (400; 500; 600 А) были измерены КИМ и процентное содержание фаз в порошке. Влияние размера частиц на КИМ показано на рис. 5. С увеличением тока дуги для фракций порошка  $ZrO_2 < 50$  и 50–63 мкм КИМ растет до 650 А, на более жестких режимах частицы переплавляются и КИМ уменьшается [5]. Для крупных фракций (63–100; 100–160 мкм) КИМ постоянно растет даже при 700 А, частицы недостаточно проплавлены и КИМ не высок – порядка 35 %.

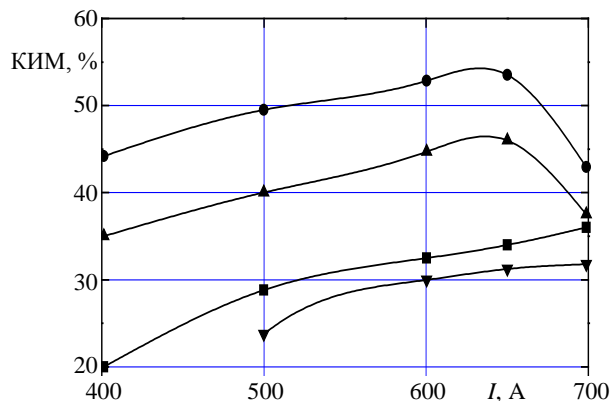


Рис. 5. Влияние тока и размеров частиц порошка на коэффициент использования материала при напылении покрытий на основе  $ZrO_2$  при:  $R_{N_2} = 50$  л/мин;  $L = 110$  мм;  $R_{пор} = 2$  кг/ч; ● – <50 мкм; ▲ – 50–63 мкм; ■ – 63–100 мкм; ▼ – 100–160 мкм

Fig. 5. Influence of current and powder particle size on value of material utilization coefficient while spraying  $ZrO_2$ -based coatings at:  $R_{N_2} = 50$  l/min;  $L = 110$  mm;  $R_{пор} = 2$  kg/h; ● – <50  $\mu$ m; ▲ – 50–63  $\mu$ m; ■ – 63–100  $\mu$ m; ▼ – 100–160  $\mu$ m

### Исследование поверхности напыленного композиционного покрытия компрессионным плазменным потоком

После воздействия на покрытие компрессионными плазменными потоками (КПП) в атмосфере азота кубическая модификация окси-

да циркония сохраняется как основная фаза, присутствующая в покрытии, что обнаружено с помощью рентгеноструктурного анализа (рис. 6). При этом исчезает обнаруженная в исходном состоянии фаза моноклинной модификации оксида циркония. Параметр решетки кубической модификации оксида циркония составляет 0,5174 нм.

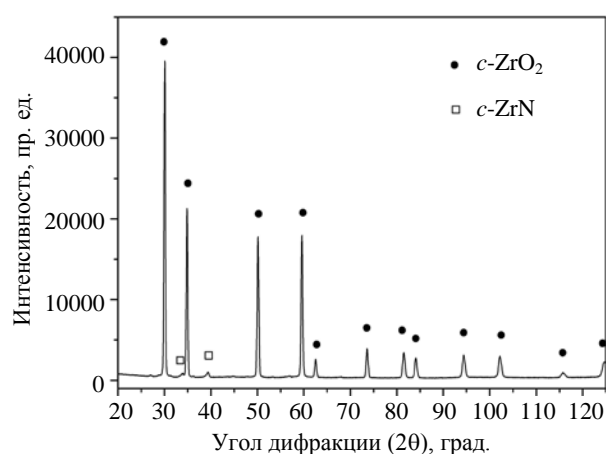


Рис. 6. Рентгеновская дифрактограмма покрытия после воздействия компрессионным плазменным потоком

Fig. 6. X-ray diffractogram of coating after exposure to compression plasma flow

Результаты расшифровки полученной рентгеновской дифрактограммы представлены в табл. 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).

Согласно данным рентгеноспектрального микроанализа (табл. 2), в состав покрытия после воздействия компрессионными плазменными потоками также входят цирконий и кислород с незначительным содержанием металлов (Ni, Hf, Y). В составе покрытия было обнаружено 3,4 ат. % азота.

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. 7а). Структура самого покрытия представлена совокупностью крупных (5–7 мкм) и мелких (1–2 мкм) частиц оксида циркония, спеченных между собой (рис. 7б).

Таблица 1

**Результаты расшифровки рентгеновской дифрактограммы покрытия после воздействия компрессионными плазменными потоками**

**Interpretation results of coating X-ray diffractogram after exposure to compression plasma flows**

Угловое положение дифракционных линий покрытия после обработки КПП ( $2\theta$ ), град.	Межплоскостное расстояние дифракционных линий покрытия после обработки КПП, нм	Межплоскостное расстояние дифракционных линий $d$ и их кристаллографические плоскости ( $hkl$ ) эталонов			
		$c\text{-ZrO}_2$		$c\text{-ZrN}$	
		$d$ , нм	( $hkl$ )	$d$ , нм	( $hkl$ )
30,06	0,2970	0,29646	(111)		
33,94	0,2639			0,26429	(111)
34,86	0,2572	0,25645	(200)		
39,32	0,2290			0,22890	(200)
50,13	0,1818	0,18152	(220)		
59,58	0,1550	0,15467	(311)		
62,53	0,1484	0,14810	(222)		
73,63	0,1285	0,12808	(400)		
81,53	0,1180	0,11770	(331)		
84,11	0,1150	0,11468	(420)		
94,42	0,1049	0,10470	(422)		
102,21	0,0990	0,09865	(511)		
115,81	0,0909	0,09062	(440)		
124,71	0,0870	0,08669	(531)		

Таблица 2

Элементный состав покрытия после воздействия компрессионными плазменными потоками  
 Element composition of coating after exposure to compression plasma flows

Элемент	Концентрация	
	% (вес.)	% (ат.)
Zr	59,0	30,0
O	19,0	55,0
N	1,3	4,5
Ni	0,3	0,3
Hf	1,6	0,4
Y	18,8	9,8
Сумма	100,0	100,0

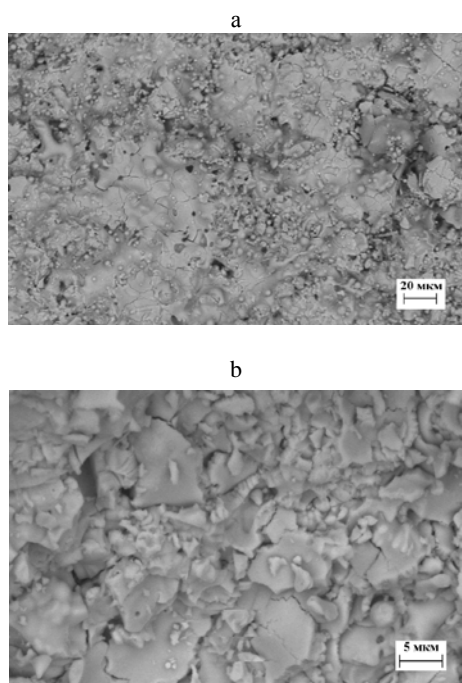


Рис. 7. Растровое электронно-микроскопическое изображение участка поверхности покрытия до воздействия компрессионными плазменными потоками: а –  $\times 1000$ ; б –  $\times 5000$

Fig. 8. Scanning electron microscope image of coating surface area before exposure compression plasma flows: а –  $\times 1000$ ; б –  $\times 5000$

После воздействия компрессионными плазменными потоками на сформированное покрытие происходят плавление его поверхностного слоя и его скоростная кристаллизация. В результате возникновения внутренних механических напряжений в закристаллизовавшейся части происходит растрескивание поверхностного слоя (рис. 8а). Детальный анализ структуры

поверхности с помощью растровой электронной микроскопии (рис. 8б) позволил выявить формирование в закристаллизовавшейся части ячеистой структуры со средним размером ячеек менее 1 мкм, формирование которых может быть вызвано скоростной кристаллизацией расплавленного слоя.

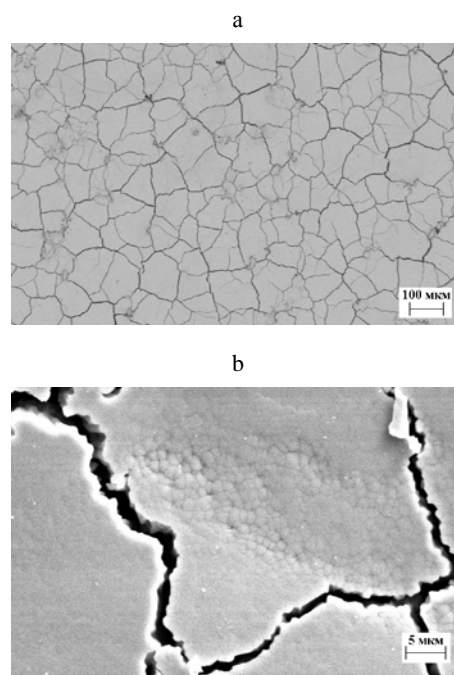


Рис. 8. Растровое электронно-микроскопическое изображение участка поверхности покрытия после воздействия компрессионными плазменными потоками: а –  $\times 200$ ; б –  $\times 5000$

Fig. 8. Scanning electron microscope image of coating surface area after exposure to compression plasma flows: а –  $\times 200$ ; б –  $\times 5000$

Изучение поперечных шлифов с помощью растровой электронной микроскопии позволило определить толщину покрытия, которая составляет 500–520 мкм (рис. 9а). Между подложкой алюминия и покрытием из оксида циркония  $ZrO_2$  обнаружен подслой, содержащий никель и алюминий, толщина этого слоя, определенная из распределения характеристического рентгеновского излучения атомов, пропорционального их концентрации, вдоль поперечного сечения составляет 50 мкм (рис. 9б, 9с, 10). После воздействия компрессионными плазменными потоками толщина и элементный состав подслоя не изменяются.



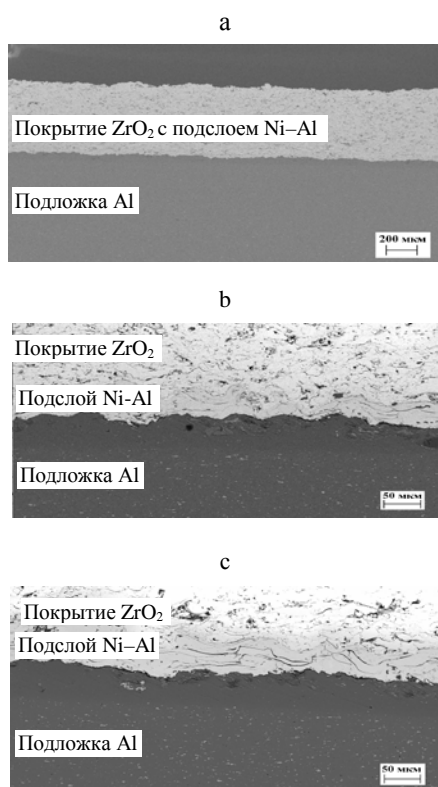


Рис. 9. Растровое электронно-микроскопическое изображение участка поперечного шлифа покрытия после воздействия компрессионными плазменными потоками

Fig. 9. Scanning electron microscope image of coating cross-section area after exposure to compression plasma flows

После воздействия на покрытие  $ZrO_2$  компрессионными плазменными потоками происходит плавление приповерхностного слоя, причем глубина расплавленного слоя, согласно результатам растровой электронной микроскопии (рис. 11), составляет около 8 мкм. Закристаллизовавшийся после воздействия компрессионными плазменными потоками приповерхностный слой характеризуется гомогенным распределением элементов и отсутствием пор, образованных при формировании покрытия.

В результате исследования трибологических характеристик покрытий (рис. 12) был определен коэффициент трения, который в установленном режиме для исходного покрытия составляет 0,5–0,6, в то время как для покрытия, обработанного компрессионными плазменными потоками, коэффициент трения уменьшается до 0,4. Снижение коэффициента трения покрытия на основе оксида циркония после воздействия компрессионными плазменными потоками является результатом сглаживания поверхности при кристаллизации, а также

упрочнения приповерхностного слоя за счет формирования фазы нитрида циркония  $ZrN$ .

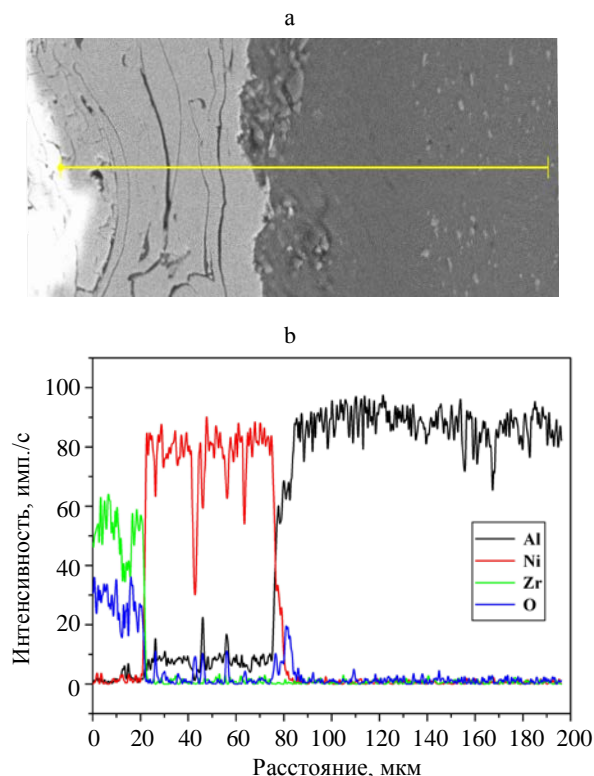


Рис. 10. Растровое электронно-микроскопическое изображение (a) поперечного шлифа подслоя и распределение интенсивности характеристического рентгеновского излучения атомов (b) вдоль выделенного направления

Fig. 10. Scanning electron microscope image (a) sub-layer cross-section and intensity distribution of characteristic X-radiation of atoms (b) along the preferred direction

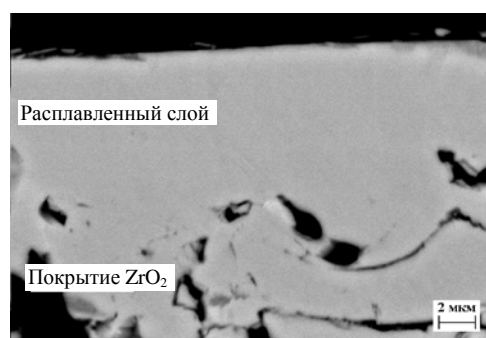


Рис. 11. Растровое электронно-микроскопическое изображение участка поперечного шлифа приповерхностного слоя покрытия, расплавленного после воздействия компрессионными плазменными потоками

Fig. 11. Scanning electron microscope image of coating boundary layer cross-section melted after exposure to compression plasma flows



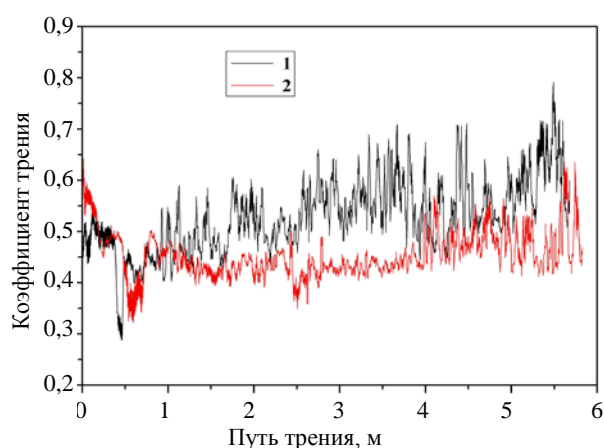


Рис. 12. Зависимость коэффициента трения исходного покрытия (1) и покрытия, обработанного компрессионными плазменными потоками (2), от пути трения

Fig. 12. Dependence of friction factor for initial coating (1) and coating being treated by compression plasma flows (2) on friction path

Таким образом, исследование элементного и фазового составов сформированных покрытий позволило установить в них наличие фазы оксида циркония  $ZrO_2$  кубической модификации и подслоя на основе Ni–Al толщиной 60 мкм. В результате воздействия компрессионными плазменными потоками на покрытия происходит плавление приповерхностного слоя толщиной 8 мкм и образование кубического нитрида циркония ZrN.

### ВЫВОДЫ

1. Оптимизация параметров напыления антиметиоритных покрытий на основе диоксида циркония проводилась на основании получения максимального коэффициента использования материала, максимального содержания тетрагональной фазы диоксида циркония в напыленном покрытии и минимальной пористости.

2. Проведены исследования влияния параметров плазменной струи (тока, дистанции напыления, расхода плазмообразующего газа азота), фракционного состава исходного порошка и степени охлаждения сжатым воздухом на характеристики антиметиоритных покрытий.

3. На оптимальных режимах (ток дуги 600 А; дистанция напыления 110 мм; расход плазмообразующего газа азота 50 л/мин; фракционный состав порошка диоксида циркония <50 мкм; расход сжатого воздуха для охлаждения  $1 \text{ м}^3/\text{мин}$ ;  $p = 4 \text{ атм}$ ) получены антиметиоритные покры-

тия на основе диоксида циркония с коэффициентом использования материала 62 %, общая пористость керамического слоя 6 %.

4. 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  $c\text{-ZrN}$  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 гомогенным 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.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Нанесение покрытий плазмой / В. В. Кудинов [и др.]. М.: Наука, 1990. 407 с.
2. Газотермические покрытия / В. Н. Анциферов [и др.]. Екатеринбург: Наука, 1994. 324.
3. Куприянов, И. Л. Газотермические покрытия с повышенной прочностью сцепления / И. Л. Куприянов, М. А. Геллер. Минск: Наука и техника, 1990. 254 с.
4. Газотермическое напыление композиционных порошков / Ю. С. Борисов [и др.]. М.: Машиностроение, 1985. 261 с.
5. Теплозащитные покрытия на основе  $ZrO_2$  / А. Ф. Ильющенко [и др.]. Минск: Ремика, 1998. 128 с.
6. Акишин, А. И. Космическое материаловедение / А. И. Акишин. М.: НИИЯФ МГУ, 2007. 209 с.
7. Касаев, К. С. Новые наукоемкие технологии в технике: энцикл. / К. С. Касаев; под ред. Л. С. Новикова, М. И. Панасюка. М.: Изд-во ЭНЦИТЕХ, 2000. Т. 17: Воздействие космической среды на материалы и оборудование космических аппаратов. 276 с.
8. Effects of Space Conditions on Materials / Ed. A. I. Aki-shin. N.Y.: Nova Science Publ., 2001. 199 p.
9. Процессы плазменного нанесения покрытий: теория и практика / А. Ф. Ильющенко [и др.]; под общ. ред. А. П. Достанко, П. А. Витязя. Минск: Армита – Маркетинг, Менеджмент, 1999. 544 с.
10. Достанко, А. П. Процессы плазменного нанесения покрытий: теория и практика / А. П. Достанко, А. Ф. Иль-

- ющенко, С. П. Кундас. Минск: Армита – Маркетинг, Менеджмент, 1999. 544 с.
11. Safai, S. Plasma Sprayed Coating – their Ultramicrostructure / S. Safai // *T. Advances in Surface Coating Technology*. 2008. No 1. P. 1–14.
  12. Хасуй, А. Техника напыления / А. Хасуй. М.: Машиностроение, 1975. 286 с.
  13. Борисов, Ю. С. Применение плазменных покрытий в машиностроении / Ю. С. Борисов // *Защитные покрытия на металлах: сб. науч. тр. Киев: Наукова думка, 1999. № 13. С. 93–95.*
  14. Eschnauer, H. Pulverformige Keramische Werkstoffermum Plasmaspritren / H. Eschnauer // *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft*. 2000. Vol. 57, No 4. P. 94–98.
  15. Meclocklin, R. S. Thermal Spray Coatings for Computer Components / R. S. Meclocklin // *T. Val. Sei and Technol*. 2005. Vol. 12, No 4. P. 783–785.
  16. Вяльцев, А. М. Синтез керамических материалов для высокоплотных покрытий / А. М. Вяльцев // *Получение и исследование свойств новых материалов. Киев: ИПМ, 1988. С. 149–153.*
  17. Современные технологии нанесения теплозащитных керамических покрытий / В. С. Ивашко [и др.] // *Известия Белорусской инженерной академии*. 1997. № 4 (2). С. 28–32.
  18. Aspects of Deposition of the Thermal Barrier Coatings / A. Ilyushchenko [et al.] // *TECHNOLOGY-97: Proc. of the International Conf. Bratislava (Slovakia), 1997. P. 672–673.*
  19. Effect of Chemical, Phase Composition and Heat Resistance of a Ceramic Layer Coating on Resistance to Temperature Cycling // P. Vityaz, [et al.] // *Danube Adria Association for Automation & Manufacturing: Proc. of the 4-st International Conference. Tallinn, 1997. P. 137–140.*
  20. Особенности формирования керамического слоя теплозащитного покрытия / П. А. Витязь [и др.] // *Порошковая металлургия*. 1997. № 20. С. 81–86.
- Поступила 16.01.2017  
Подписана в печать 20.03.2017  
Опубликована онлайн 29.09.2017
- REFERENCES
1. Kudinov V. V., Pekshev P. Iu., Belashchenko V. E., Solonenko O. P., Safiullin V. A. (1990) *Application of Plasma Coating*. Moscow, Nauka Publ. 407 (in Russian).
  2. Antsiferov V. N., Shmakov A. M., Ageev S. S., Bulanov V. Ya. (1994) *Gas-Thermal Coatings*. Ekaterinburg, Nauka Publ. 324 (in Russian).
  3. Kupriyanov I. L., Geller M. A. (1990) *Gas-Thermal Coatings with High Adhesion Strength*. Minsk, Nauka i Tekhnika Publ. 254 (in Russian).
  4. Borisov Yu. S., Kulik A. Ya., Mnukhin A. S., Nikitin M. D. (1985) *Gas-Thermal Spraying of Composite Powders*. Moscow, Mashinostroenie Publ. 261 (in Russian).
  5. Ilyushchenko A. F., Ivashko V. S., Okovityi V. A., Sobolevskii S. B. (1998) *Thermal Barrier Coating Based on ZrO<sub>2</sub>*. Minsk, Remika Publ. 128 (in Russian).
  6. Akishin A. I. (2007) *Space Material Science*. Moscow, Skobel'syn Institute of Nuclear Physics – Moscow State University. 209 (in Russian).
  7. Kasaev K. S., Novikov L. S., Panasiouk M. I. (eds.) (2000) *New High-End Technology in Technique. Encyclopedia. T. 17: Effect of Space Environment on Materials and Equipment of Space Crafts*. Moscow, Publishing House "ENTSITEKh". 276 (in Russian).
  8. Akishin A. I. (ed.) (2001) *Effects of Space Conditions on Materials*. N.Y., Nova Science Publ. 199.
  9. Ilyushchenko A. F., Kundas S. P., Dostanko A. P., Vityaz P. A. (ed.) (1999) *Plasma Coating Processes: Theory and Practice*. Minsk, Publishing House "Armita – Marketing, Management". 544 (in Russian).
  10. Dostanko A. P., Ilyushchenko A. F., Kundas S. P. (1999) *Processes of Plasma Coating: Theory and Practice*. Minsk, Publishing House "Armita – Marketing, Management". 544 (in Russian).
  11. Safai S. (2008) Plasma Sprayed Coating – their Ultramicrostructure. *T. Advances in Surface Coating Technology*, (1), 1–14.
  12. Hasuy A. (1975) *Spraying Technique*. Moscow, Mashinostroyeniye Publ. 286 (in Russian).
  13. Borisov Yu. S. (1999) Application of Plasma Coatings in Mechanical Engineering. *Zashchitnye Pokrytyaya na Metallakh: Sborn. Nauchn. Trud.* [Protective Coatings on Metals. Collection of Scientific Papers]. Kiev, Naukova Dumka Publ., (13), 93–95 (in Russian).
  14. Eschnauer H. (2000) Pulverformige Keramische Werkstoffermum Plasmaspritren. *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft*, 57 (4), 94–98 (in German).
  15. Meclocklin R. S. (2005) Thermal Spray Coatings for Computer Components. *T. Val. Sei and Technol*, 12 (4), 783–785.
  16. Vyaltsev A. M. (1988) Synthesis of Ceramic Materials for High-Density Coatings. *Obtaining and Investigation of New Material Properties*. Kiev, Institute for Problems in Material Science, 149–153 (in Russian).
  17. Ivashko V. S. [et al.] (1997) Modern Technologies for Thermal Barrier Ceramic Coatings Technology. *Izvestiya Belorusskoi Inzhenernoii Akademii* [Proceedings of Belarusian Academy of Engineering], 4 (2), 28–32 (in Russian).
  18. Ilyushchenko A., Okovity V., Sobolevsky S. [et al.] (1997) Aspects of Deposition of the Thermal Barrier Coatings. *TECHNOLOGY-97: Proc. of the International Conf. Bratislava (Slovakia)*, 672–673.
  19. Vityaz P., Ilyushchenko A., Okovity V. [et al.] (1997) Effect of Chemical, Phase Composition and Heat Resistance of a Ceramic Layer Coating on Resistance to Temperature Cycling. *Danube Adria Association for Automation & Manufacturing: Proc. of the 4-st International Conference*. Tallinn, 137–140.
  20. Vityaz P. A., Ilyushchenko A. F., Okovityi V. A., Ivashko V. S., Sobolevskii S. B. (1997) Peculiar Features in Formation of Ceramic Layer for Thermal Barrier Coating. *Poroshkovaya Metallurgiya* [Powder Metallurgy], (20), 81–86 (in Russian).
- Received: 16.01.2017  
Accepted: 20.03.2017  
Published online: 29.09.2017