

## Формирование и исследование плазменных порошковых покрытий из оксидной керамики, модифицированной высокоэнергетическими воздействиями

Канд. техн. наук В. А. Оковитый<sup>1)</sup>,  
чл.-кор. НАН Беларуси, докт. техн. наук, проф. Ф. И. Пантелеенко<sup>1)</sup>, В. В. Оковитый<sup>1)</sup>,  
чл.-кор. НАН Беларуси, докт. физ.-мат. наук, проф. В. М. Асташинский<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>

<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)

© Белорусский национальный технический университет, 2018  
Belarusian National Technical University, 2018

**Реферат.** В статье приведены результаты исследования структуры и свойств оптимизированных по составу многослойных композиционных покрытий из материалов на основе диоксида циркония, используемого для напыления плазменных покрытий на модели элементов экранов противометеорной защиты. Рассмотрено влияние параметров плазменной струи (тока, дистанции напыления, расхода плазмообразующего газа азота) и фракционного состава исходного порошка на характеристики двухслойных композиционных покрытий на основе никель-хрома-алюминия-иттрия и диоксида циркония на элементах защитных экранов. Проведена оптимизация на основании получения максимального коэффициента использования порошка. В результате исследований установлены особенности элементного и фазового составов, морфологии поверхности, микроструктуры многослойных композиционных покрытий на основе твердого слоя оксидов металлов и вязкого переходного подслоя, подвергнутых воздействию компрессионных плазменных потоков. Исследования проводились с помощью растровой электронной микроскопии, энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа, рентгеноструктурного анализа. На основании полученных результатов показано, что воздействие компрессионных плазменных потоков на многослойные композиционные покрытия приводит к модифицированию приповерхностного слоя толщиной до 15 мкм, заключающемуся в его плавлении и последующей скоростной кристаллизации, которые в совокупности обеспечивают повышение его плотности, снижение пористости при сохранении исходного фазового состояния. Жидкофазные процессы в расплавленной фазе приповерхностного слоя позволяют модифицировать морфологические свойства поверхности, связанные с ее сглаживанием и снижением шероховатости.

**Ключевые слова:** плазменное напыление, материалы на основе оксидной керамики, диоксид циркония, оптимизация процесса, противометеорная защита, коэффициент использования порошка, прочность сцепления покрытия с основой, элементный состав, морфология, структура покрытия, модифицирование под воздействием компрессионных потоков

**Для цитирования:** Формирование и исследование плазменных порошковых покрытий из оксидной керамики, модифицированной высокоэнергетическими воздействиями / В. А. Оковитый [и др.] // *Наука и техника*. 2018. Т. 17, № 5. С. 378–389. <https://doi.org/10.21122/2227-1031-2018-17-5-378-389>

## Formation and Investigation of Plasma Powder Coatings Made of Oxide Ceramics Modified with High-Energy Effects

V. A. Okovity<sup>1)</sup>, F. I. Panteleenko<sup>1)</sup>, V. V. Okovity<sup>1)</sup>, V. M. Astashinsky<sup>2)</sup>  
V. V. Uglov<sup>3)</sup>, V. I. Chimanskiy<sup>3)</sup>, N. N. Cerenda<sup>3)</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)

**Abstract.** The paper presents results of studying structure and properties of multilayer composite coatings optimized for their composition based on zirconium dioxide materials used for deposition of plasma coatings on the models of elements for

### Адрес для переписки

Оковитый Вячеслав Александрович  
Белорусский национальный технический университет  
ул. Я. Коласа, 22,  
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  
22 Ya. Kolasa str.,  
220013, Minsk, Republic of Belarus  
Tel.: +375 17 293-93-71  
niil\_svarka@bntu.by

anti-meteor shielding screens. The influence of plasma jet parameters (current, distance of sputtering, consumption of plasma-forming nitrogen gas) and fractional composition of an initial powder on characteristics of two-layer composite coatings based on nickel-chromium-aluminum-yttrium and zirconium dioxide on the elements of protective screens has been analyzed in the paper. Optimization has been carried out on the basis of obtaining maximum coefficient of powder utilization. The investigations have made it possible to ascertain specific features of elemental and phase composition, surface morphology, microstructure multilayer composite coatings on the basis of a solid layer of metal oxides and a viscous transition sub-layer subjected to compression plasma flows. The investigations have been executed with the help of scanning electron microscopy, energy dispersive x-ray spectral microanalysis, and x-ray diffraction analysis. It has been shown on the basis of the obtained results that the effect of compression plasma flows on multilayer composite coatings leads to a modification of a near-surface layer with a thickness up to 15  $\mu\text{m}$  that presupposes its melting and subsequent high-speed crystallization which together provide an increase in its density, decrease in porosity while maintaining the initial phase state. Liquid-phase processes in the molten phase of the near-surface layer permit to modify morphological properties of the surface which are associated with its smoothing and lowering of roughness.

**Keywords:** plasma spraying, oxide ceramic materials, zirconium dioxide, process optimization, anti-meteor protection, powder use factor, coating adhesion to substrate, elemental composition, morphology, coating structure, modification under the action of compression flows

**For citation:** Okovity V. A., Panteleenko F. I., Okovity V. V., Astashinsky V. M., Uglov V. V., Chimanskiy V. I., Ceren-da N. N. (2018) Formation and Investigation of Plasma Powder Coatings Made of Oxide Ceramics Modified with High-Energy Effects. *Science and Technique*. 17 (5), 378–389. <https://doi.org/10.21122/2227-1031-2018-17-5-378-389> (in Russian)

## Введение

Разработка и создание композиционных керамических материалов обусловлены необходимостью улучшения свойств плазменных покрытий для нанесения противометеорной защиты [1–3]. Широкое применение для нанесения керамических покрытий, в том числе из материалов на основе оксидной керамики, получил метод плазменного напыления (до 90 % разработок) [4–6]. Плазменный метод нанесения покрытий используется в современной технике для упрочнения и восстановления деталей. Таким методом наносятся покрытия из металлических проволок, порошковых материалов, керамики и композиционных материалов. Как правило, экономически наиболее целесообразно упрочнение-восстановление данным методом ответственных и дорогостоящих деталей. Плазменный метод является универсальным в связи с тем, что на одном оборудовании при соответствующих режимах можно производить напыление различных материалов и реализовывать целый ряд технологий. Возможно напыление большой номенклатуры деталей с минимальными затратами на технологическую оснастку [7].

Эффективность защиты объектов от повреждений при высокоэнергетическом воздействии определяется противоударной стойкостью используемых материалов. Применительно к противометеорной защите космических аппаратов высокопрочные материалы должны удовлетворять основным требованиям (минимальная плотность, высокие вязкопластичные свойства, твердость) [8]. Из общих физических

соображений следует, что эффективность защиты определяется уровнем поглощения кинетической энергии метеорных частиц материалом покрытия. Не касаясь всех механизмов поглощения энергии, отметим, что значительная ее часть расходуется на упругую и пластическую деформацию материала покрытий. Высокая пластичность и вязкость являются существенными факторами увеличения стойкости. Повышение твердости резко снижает пластичность и вязкость, приводит к хрупкому разрушению. Высокой противоударной стойкостью обладают многослойные структуры с твердым керамическим слоем на основе оксидов и подслоем из вязкого металлического материала.

При плазменном напылении оксидов один из наиболее распространенных дефектов – отслаивание покрытий. Причем этот дефект может проявляться непосредственно в процессе напыления и при эксплуатации покрытия [9]. Отслаивания вызваны, как правило, большой разницей в коэффициентах термического расширения оксидного покрытия и напыляемого изделия. Для частичного сглаживания температурного коэффициента линейного расширения применяют подслои [10]. При выборе материала подслоя необходимо стремиться также к образованию на границе раздела высокой адгезионной прочности [11]. Основная функция подслоя в плазменных покрытиях – пластическая релаксация напряжений, возникающих из-за несогласованного изменения объемов керамических и металлических материалов при нагреве и охлаждении покрытия. Так как пластичность сплавов катастрофически уменьшается

в результате их высокотемпературного окисления, а слой керамики является проницаемым для газов, материал подслоя должен обладать высокой жаростойкостью [12–14]. Поэтому проблема формирования подслоя сцепления сводится к решению двух основных задач:

- 1) обеспечению необходимой пластичности подслоя в рабочем интервале температур;
- 2) обеспечению жаростойкости подслоя.

Комплексное решение данных задач затруднено. Необходима жесткая оптимизация химического и фазового составов сплава. Учитывая вышеизложенное и актуальность проблемы, целью исследований явились оптимизация технологических режимов напыления многослойных композиционных плазменных покрытий на модели элементов экранов для противометеорной защиты космических аппаратов и изучение свойств покрытий после высокоэнергетической обработки.

**Оптимизация процесса напыления вязкого металлического слоя на основе никель-хрома-алюминия-иттрия**

Оптимизация напыления NiCrAlI выполнялась по методике, описанной в [15, 16]. На первом этапе проводилась оптимизация на основании получения максимального коэффициента использования порошка (КИП). Вначале КИП определяли при различных значениях тока (300–650 А, с интервалом 50 А) и расходах плазмообразующего газа  $R_{N_2}$  (45 и 50 л/мин), но с постоянной дистанцией напыления  $L = 110$  мм (рис. 1).

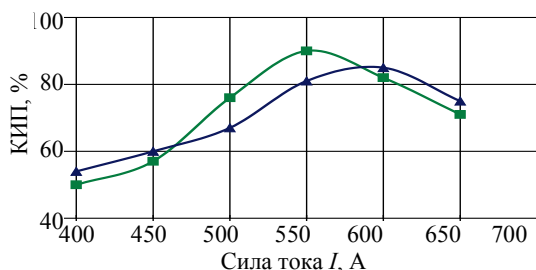


Рис. 1. Зависимость коэффициента использования порошка от силы тока электрической дуги, для порошков NiCrAlI с различными расходами плазмообразующего газа  $R_{N_2}$ , л/мин: 1 – 50; 2 – 45 ( $L = 110$  мм,  $R_{пор} = 4,5$  кг/ч, фракция порошка 40–63 мкм)

Fig. 1. Dependence of powder use factor on current intensity of electric arc for NiCrAlI powders with various flow rate of plasma-forming gas  $R_{N_2}$ , l/min: 1 – 50; 2 – 45 ( $L = 110$  mm,  $R_{pore} = 4.5$  kg/h, powder fraction 40–63  $\mu$ m)

На следующем этапе оптимальные значения дистанции напыления определялись с постоянными значениями тока и величины расхода плазмообразующего газа ( $I = 550$  А;  $R_{N_2} = 50$  л/мин) для различных фракций порошка (рис. 2).

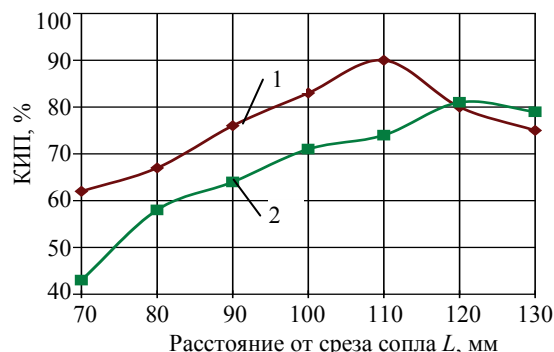


Рис. 2. Зависимость коэффициента использования порошка от дистанции напыления для порошков NiCrAlI с фракцией, мкм: 1 – 40–63; 2 – 63–100 ( $I = 550$  А,  $R_{N_2} = 50$  л/мин,  $R_{пор} = 4,5$  кг/ч)

Fig. 2. Dependence of powder use factor on sputtering distance for NiCrAlI powders with fraction of,  $\mu$ m: 1 – 40–63; 2 – 63–100 ( $I = 550$  А,  $R_{N_2} = 50$  l/min,  $R_{pore} = 4.5$  kg/h)

Увеличение тока и расхода плазмообразующего газа (рис. 1) до определенных значений приводит к росту КИП, так как эти параметры влияют на степень проплавления порошка [16]. Дальнейшее их увеличение ведет к тому, что частицы перегреваются и при ударе о подложку разбрызгиваются, следовательно, КИП уменьшается. При увеличении расхода  $N_2$  происходит уменьшение значений тока для максимального КИП. Для  $R_{N_2} = 50$  л/мин максимальный КИП = 90 % соответствует  $I = 550$  А, для  $R_{N_2} = 45$  л/мин максимальный КИП = 85 % соответствует  $I = 600$  А. Похожая тенденция сохраняется и при изменении дистанции напыления (рис. 2) при оптимизации значения расхода  $N_2$  и тока (в рассматриваемом случае  $R_{N_2} = 50$  л/мин,  $I = 550$  А). При малых дистанциях напыления частица не успевает достаточно нагреться и достигает подложки с температурой  $< t_{пл}$ . В рассматриваемом случае возрастание КИП происходит 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 КИП падает [17].

На оптимальных режимах для NiCrAlI (расход плазмообразующего газа азота 50 л/мин, ток 550 А, дистанция напыления 110 мм, фракция порошка 40–63 мкм, расход порошка 4,5 кг/ч) получены покрытия с КИП = 91 %.

Сравнительный анализ зависимости КИП NiCr, NiAl и NiCrAlI от дистанции напыления, приведенный на рис. 3, показывает, что при аналогичном характере кривых представленных зависимостей по абсолютной величине значения КИП больше при оптимальных режимах для порошка NiCrAlI, что можно объяснить более высокой пластичностью и адгезионной прочностью данного сплава.

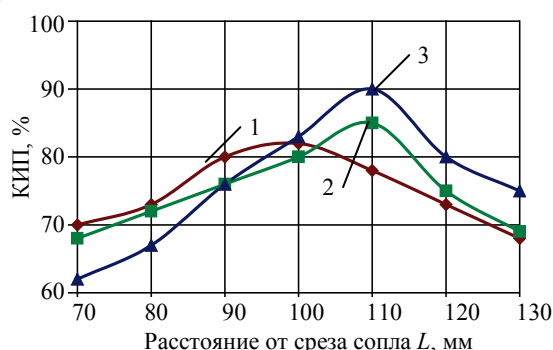


Рис. 3. Зависимость коэффициента использования порошка от дистанции напыления для порошков NiAl (1), NiCr (2) и NiCrAlI (3) с фракцией 40–63 мкм и расходом порошка 4,5 кг/ч: NiAl – расход плазмообразующего газа азота 45 л/мин, ток 500 А; NiCr и NiCrAlI – расход плазмообразующего газа азота 50 л/мин, ток 550 А

Fig. 3. Dependence of powder use factor on sputtering distance for powders NiAl (1), NiCr (2) and NiCrAlI (3) with fraction of 40–63  $\mu\text{m}$  and powder consumption of 4.5 kg/h: NiAl – flow rate of the plasma-forming nitrogen gas 45 l/min, current 500 A; NiCr and NiCrAlI – flow rate of plasma-forming nitrogen gas 50 l/min, current 550 A

### Оптимизация процесса нанесения антиметеоритного покрытия на основе диоксида циркония

В процессе плазменного напыления действует большое число факторов, оказывающих влияние на свойства получаемых покрытий. Важнейшие из них при прочих равных условиях – расход плазмообразующего и транспортирующего газов, расход распыляемого порошка, ток электрической дуги (подводимая мощность), дистанция напыления, скорость перемещения подложки [17]. В качестве примера

на рис. 4–8 представлен характер зависимостей эффективности плазменного напыления твердого комбинированного слоя на основе диоксида циркония на подложку из никель-хрома, характеризовать которые можно с помощью КИП от перечисленных условий напыления. Зависимость КИП от дистанции напыления показана на рис. 4. При малых дистанциях напыления частица не успевает достаточно нагреться и достигает подложки с температурой  $< t_{\text{пл}}$ .

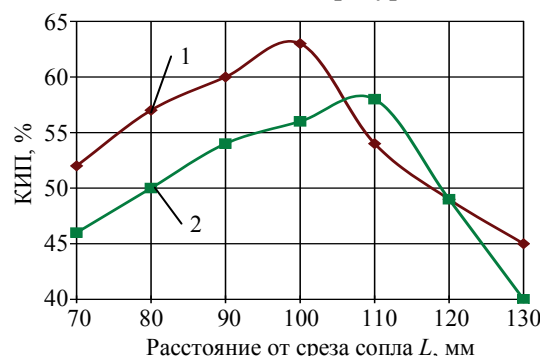


Рис. 4. Зависимость коэффициента использования порошка от дистанции напыления для порошков ZrO<sub>2</sub> с фракцией: 1 – <50 мкм; 2 – 50–63 мкм ( $I = 500$  А,  $R_{N_2} = 50$  л/мин,  $R_{\text{пор}} = 4,5$  кг/ч)

Fig. 4. Dependence of powder use factor on sputtering distance for ZrO<sub>2</sub> powders with fraction: 1 – <50  $\mu\text{m}$ ; 2 – 50–63  $\mu\text{m}$  ( $I = 500$  А,  $R_{N_2} = 50$  l/min,  $R_{\text{pore}} = 4.5$  kg/h)

В рассматриваемом случае возрастание КИП происходит до  $L = 100$  мм для порошков ZrO<sub>2</sub> с фракцией <50 мкм и до  $L = 110$  мм – с фракцией 50–63 мкм, дальнейшее увеличение дистанции напыления приводит к тому, что частица из-за длительного нахождения в струе переплавляется и при ударе о подложку разбрызгивается, соответственно КИП падает.

Увеличение тока и расхода плазмообразующего газа (рис. 5, 6) до определенных значений приводит к росту КИП, так как эти параметры влияют на степень проплавления порошка. Дальнейшее их увеличение ведет к тому, что частицы перегреваются и при ударе о подложку разбрызгиваются, следовательно, КИП уменьшается. При повышении расхода N<sub>2</sub> происходит уменьшение значений тока для максимального КИП. Для  $R_{N_2} = 55$  л/мин максимальный КИП, равный 66 %, соответствует  $I = 600$  А, для  $R_{N_2} = 50$  л/мин максимальный КИП, равный 62 %, соответствует  $I = 650$  А.

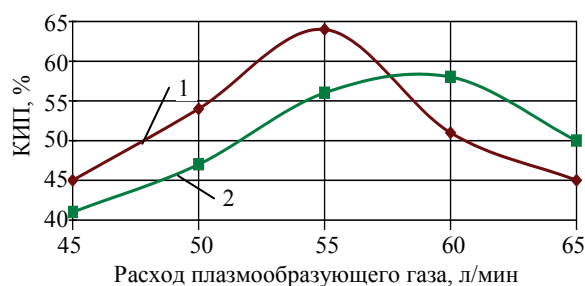


Рис. 5. Зависимость коэффициента использования порошка от расхода плазмообразующего газа  $N_2$  для порошков  $ZrO_2$  с фракцией: 1 – <50 мкм; 2 – 50–63 мкм ( $L = 100$  мм;  $I = 500$  А;  $R_{пор} = 4,5$  кг/ч)

Fig. 5. Dependence of powder use factor on flow rate of plasma-forming gas  $N_2$  for  $ZrO_2$  powders with a fraction: 1 – <50  $\mu m$ ; 2 – 50–63  $\mu m$  ( $L = 100$  mm,  $I = 500$  A,  $R_{pore} = 4.5$  kg/h)

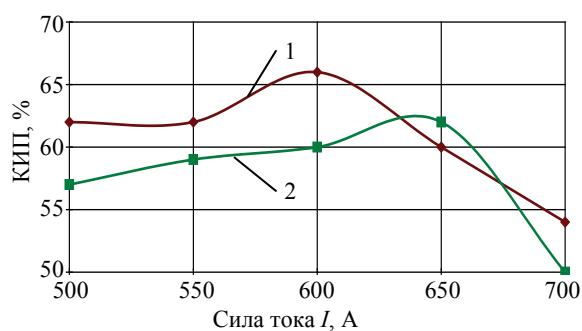


Рис. 6. Зависимость коэффициента использования порошка от силы тока электрической дуги для порошков  $ZrO_2$  с расходом плазмообразующего газа  $N_2$ : 1 –  $R_{N_2} = 55$  л/мин; 2 –  $R_{N_2} = 50$  л/мин ( $L = 100$  мм,  $R_{пор} = 4,5$  кг/ч, с фракцией <50 мкм)

Fig. 6. Dependence powder use factor on current intensity of electric arc for  $ZrO_2$  powders with flow rate of plasma-forming gas  $N_2$ : 1 –  $R_{N_2} = 55$  l/min; 2 –  $R_{N_2} = 50$  l/min; ( $L = 100$  mm,  $R_{pore} = 4.5$  kg/h, with a fraction <50  $\mu m$ )

Для различных фракций порошка  $ZrO_2$  (<50 мкм, 50–63 мкм) при разных токах дуги  $I$  (400 А, 500 А, 600 А, 700 А) было измерено процентное содержание фаз в порошке. При увеличении размера фракции с <50 до 50–63 мкм в покрытии уменьшится количество тетрагональной фазы (Т) (рис. 7), приводящее к ухудшению ударной вязкости.

Влияние расхода подачи порошка на КИП показано на рис. 8. 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.

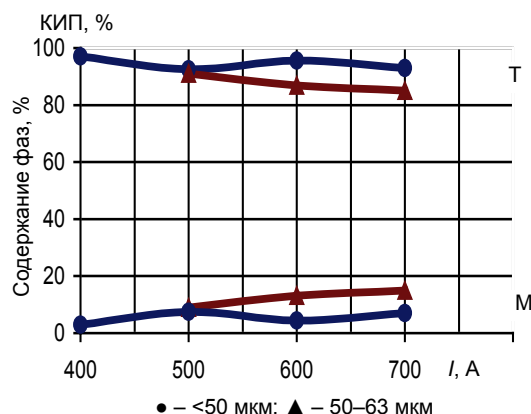


Рис. 7. Влияние тока и размеров частиц порошка на фазовый состав при напылении покрытий на основе  $ZrO_2$  ( $R_{N_2} = 55$  л/мин,  $L = 110$  мм,  $R_{пор} = 2$  кг/ч)

Fig. 7. Influence of current and size of powder particles on phase composition while spraying coatings on the basis of  $ZrO_2$  ( $R_{N_2} = 55$  l/min,  $L = 110$  mm,  $R_{pore} = 2$  kg/h)

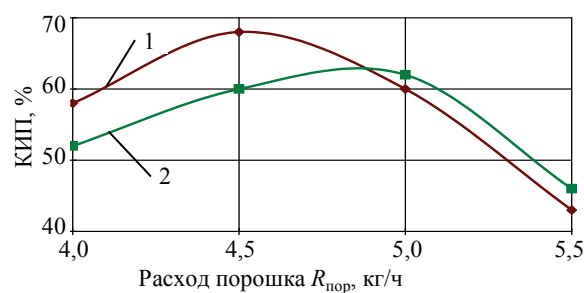


Рис. 8. Зависимость коэффициента использования порошка от его расхода для порошков  $ZrO_2$  с фракцией: 1 – <50 мкм; 2 – 50–63 мкм ( $L = 100$  мм;  $I = 600$  А;  $R_{N_2} = 55$  л/мин)

Fig. 8. Dependence of powder use factor on powder consumption for  $ZrO_2$  powders with fraction: 1 – <50  $\mu m$ ; 2 – 50–63  $\mu m$  ( $L = 100$  mm,  $I = 600$  A,  $R_{N_2} = 55$  l/min)

Для определенных выше оптимальных режимов максимальный КИП соответствует расходу порошка 4,5 кг/ч, при дальнейшем увеличении расхода КИП уменьшается, поскольку тепловой энергии плазменной струи не хватает для расплавления всех подаваемых в струю частиц. С увеличением степени охлаждения при одинаковых скоростях подачи порошка КИП уменьшается. В результате проведенной оптимизации отработаны режимы напыления APS (плазменное напыление на воздухе) процесса

для материалов  $ZrO_2$ . Оптимизация параметров напыления проводилась на основании получения максимального коэффициента использования материала. На оптимальных режимах для  $ZrO_2$  (расход плазмообразующего газа азота 55 л/мин, ток 600 А, дистанция напыления 100 мм, фракция порошка <50 мкм, расход порошка 4,5 кг/ч) получены покрытия с КИП = 68 %.

### Исследование элементного состава и морфологии модифицированных под воздействием компрессионных плазменных потоков оптимизированных многослойных композиционных покрытий

Элементный состав двухслойных композиционных покрытий на основе диоксида циркония  $ZrO_2$  исследовался с помощью энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа с использованием микроанализатора Oxford Instruments X-Max<sup>N</sup>, работающего совместно с растровым электронным микроскопом LEO 1455 VP. Элементный состав сформированных покрытий до воздействия компрессионных плазменных потоков приведен в табл. 1.

Таблица 1

Элементный состав покрытий в исходном состоянии (до воздействия компрессионных плазменных потоков)

Elemental composition of coatings in initial state (before exposure to compression plasma streams)

Элемент	Концентрация, %	
	весовых долей	атомных долей
О	31,5	71,4
Zr	52,2	21,5
Y	16,3	7,1
Сумма	100,0	100,0

Анализ элементного состава проводился от поверхности с использованием спектров характеристического рентгеновского излучения, зарегистрированного от слоя толщиной около 1–2 мкм. Согласно представленным данным, в приповерхностном слое содержится 21,5 % атомных долей (52,2 % весовых долей) циркония и 71,4 % атомных долей (31,5 % весовых долей) кислорода, что близко к стехиометрическому составу  $ZrO_2$  с избытком кислорода. Также в приповерхностном слое покрытия обнаружено присутствие иттрия с концентрацией 7,1 % атомных долей (16,3 % весовых до-

лей), наличие которого может являться результатом присутствия технологической примеси для стабилизации кубической фазы оксида циркония. Исследование методом растровой электронной микроскопии позволило выявить особенности распределения элементов по поверхности покрытий, а также особенности морфологии поверхности.

Из РЭМ-изображений, представленных на рис. 9 и полученных в режиме регистрации отраженных электронов и указывающих на характер распределения элементов в приповерхностном слое, видно, что покрытия характеризуются равномерным распределением обнаруженных элементов по поверхности.

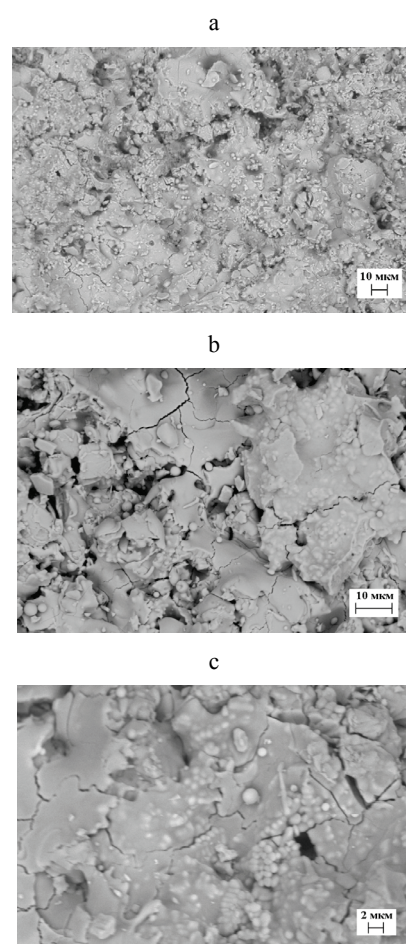


Рис. 9. Растровое электронно-микроскопическое изображение участков поверхности покрытий до воздействия компрессионных плазменных потоков: а –  $\times 1000$ ; б –  $\times 2500$ ; в –  $\times 5000$

Fig. 9. Raster electron microscopic images of coating surface areas before exposure to compression plasma streams: а –  $\times 1000$ ; б –  $\times 2500$ ; в –  $\times 5000$

Более детальное исследование поверхности в режиме регистрации вторичных электронов позволило обнаружить, что структура покрытий представляет собой спеченные частицы размером несколько микрометров с характерным частичным проплавлением по краям вследствие термических процессов, происходящих при формировании покрытий. Кроме того, на поверхности покрытия удалось зафиксировать наличие мелких частиц со средним размером менее 1 мкм. В покрытии также обнаружены поры (размером несколько микрометров) между отдельными частицами и микротрещины в переплавленных областях.

Сформированные покрытия на основе диоксида циркония подвергались воздействию компрессионных плазменных потоков. Результаты рентгеноспектрального микроанализа, проведенного с поверхности покрытий после воздействия компрессионных плазменных потоков, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Элементный состав покрытий после воздействия компрессионными плазменными потоками  
Elemental composition of coatings after exposure to compression plasma stream

Элемент	Концентрация, %	
	весовых долей	атомных долей
O	21,8	56,1
Zr	57,0	27,3
Y	18,8	9,3
N	2,4	7,3
Сумма	100,0	100,0

Согласно полученным данным, в приповерхностном слое содержится 27,3 % атомных долей (57,0 % весовых долей) циркония и 56,1 % атомных долей (21,8 % весовых долей) кислорода. Как и в исходном состоянии, в покрытии после воздействия компрессионной плазмы обнаружено присутствие атомов иттрия с концентрацией 9,3 % атомных долей (18,8 % весовых долей). Помимо этого, в приповерхностном слое покрытия после воздействия компрессионных плазменных потоков удалось выявить наличие 2,4 % весовых долей (7,3 % атомных долей) азота, присутствие которого обусловлено проникновением плазмообразующего вещества в приповерхностный слой. Изменение со-

отношения элементов после воздействия компрессионной плазмы, по-видимому, обусловлено частичным испарением кислорода, концентрация которого снижается.

РЭМ-изображения морфологии поверхности покрытий после воздействия компрессионных плазменных потоков приведены на рис. 10. На представленных изображениях можно видеть характерный рельеф поверхности, свойственный переплавленному и закристаллизовавшемуся поверхностному слою. Таким образом, после воздействия компрессионной плазмы происходят плавление и последующая кристаллизация поверхности. Также на поверхности обнаружено присутствие разветвленной сетки микротрещин, ограничивающих области размером от 20 до 80 мкм. Появление таких трещин связано с действием термоупругих напряжений в приповерхностном слое, вызванных скоростной кристаллизацией расплава. Результатом скоростной кристаллизации расплава после воздействия компрессионной плазмы является формирование мелкоячеистой субструктуры со средним размером ячеек 200–400 нм, обнаруженных при детальном анализе поверхности.

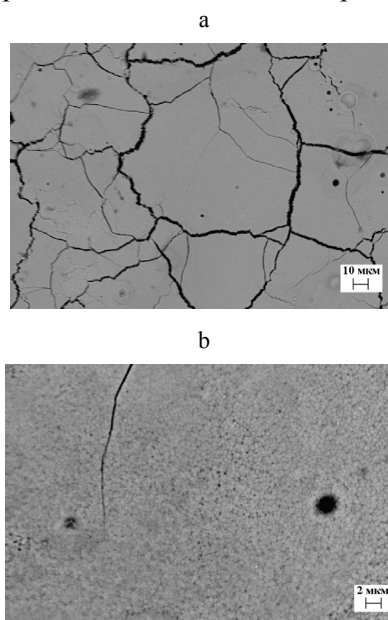


Рис. 10. Растровое электронно-микроскопическое изображения участков поверхности покрытий после воздействия компрессионных плазменных потоков при различных увеличениях: а –  $\times 1000$ ; б –  $\times 5000$

Fig. 10. Raster electron microscopic images of coating surface areas after exposure to compression plasma streams at various magnifications: а –  $\times 1000$ ; б –  $\times 5000$

Анализ распределения характеристического рентгеновского излучения по поверхности покрытий, обработанных компрессионной плазмой, результаты которого приведены на рис. 11, свидетельствует о неравномерном распределении по поверхности элементов покрытия – циркония, кислорода и иттрия, что является результатом регистрации отраженных электронов от поверхности с сильно развитым рельефом (с присутствием микротрещин, поверхностных частиц). При этом следует отметить, что характер распределения элементов после воздействия плазмы становится равномерным ввиду снижения шероховатости поверхности после кристаллизации.

Результаты исследования микроструктуры поперечных сечений сформированных покрытий, проведенные с использованием растровой элект-

ронной микроскопии, представлены на рис. 12. Из приведенных данных видно, что толщина покрытия  $ZrO_2$  составляет около 600 мкм.

Между покрытием на основе диоксида циркония  $ZrO_2$  на РЭМ-изображении обнаружено наличие промежуточного подслоя, толщина и элементный состав которого были исследованы с помощью рентгеноспектрального микроанализа. Результаты, представленные на рис. 13, указывают на то, что толщина подслоя составляет около 60 мкм. Элементный анализ позволил установить, что подслоем состоит из никеля, хрома, алюминия и иттрия (рис. 13, 14), а также сопутствующих примесей марганца, меди и кремния. При этом следует отметить равномерное распределение указанных элементов вдоль всей толщины подслоя.

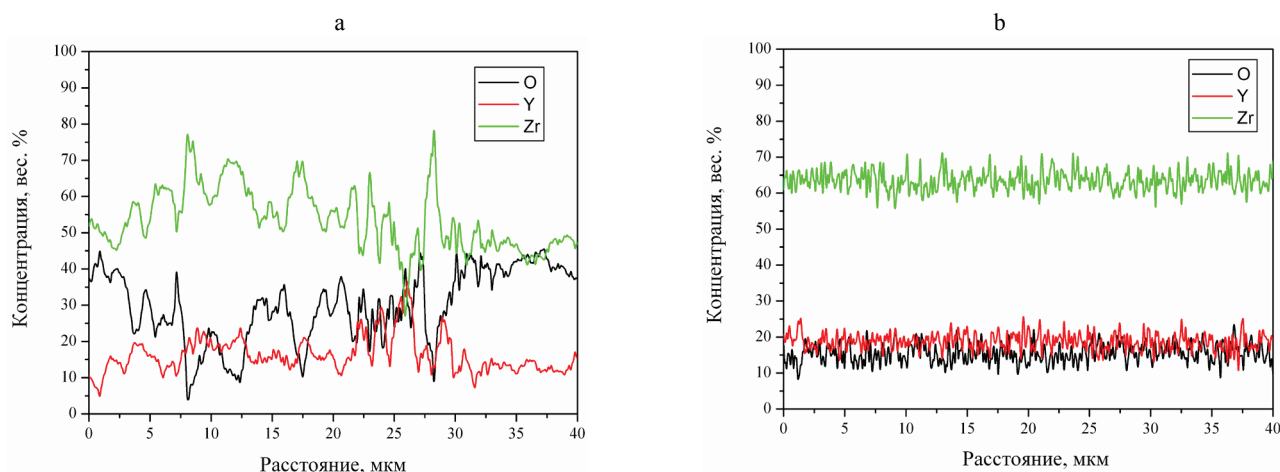


Рис. 11. Распределения характеристического рентгеновского излучения элементов вдоль поверхности: а – исходное покрытие; б – после воздействия компрессионной плазмы

Fig. 11. Distributions of characteristic X-ray radiation of elements along surface: а – original coating; б – after impact of compression plasma

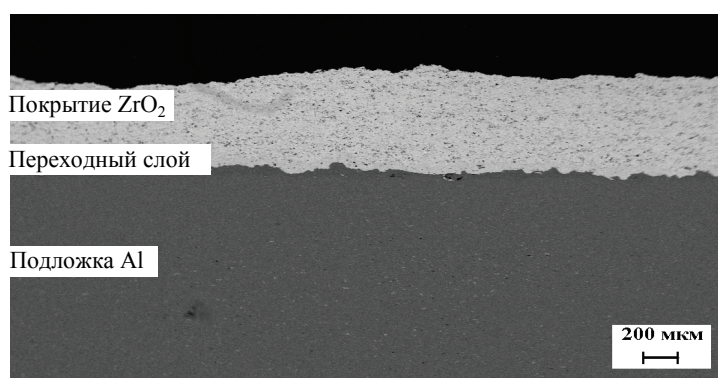


Рис. 12. Растровое электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения покрытия до воздействия компрессионными плазменными потоками

Fig. 12. Raster electron microscopic image of coating cross-section before exposure to compression plasma streams



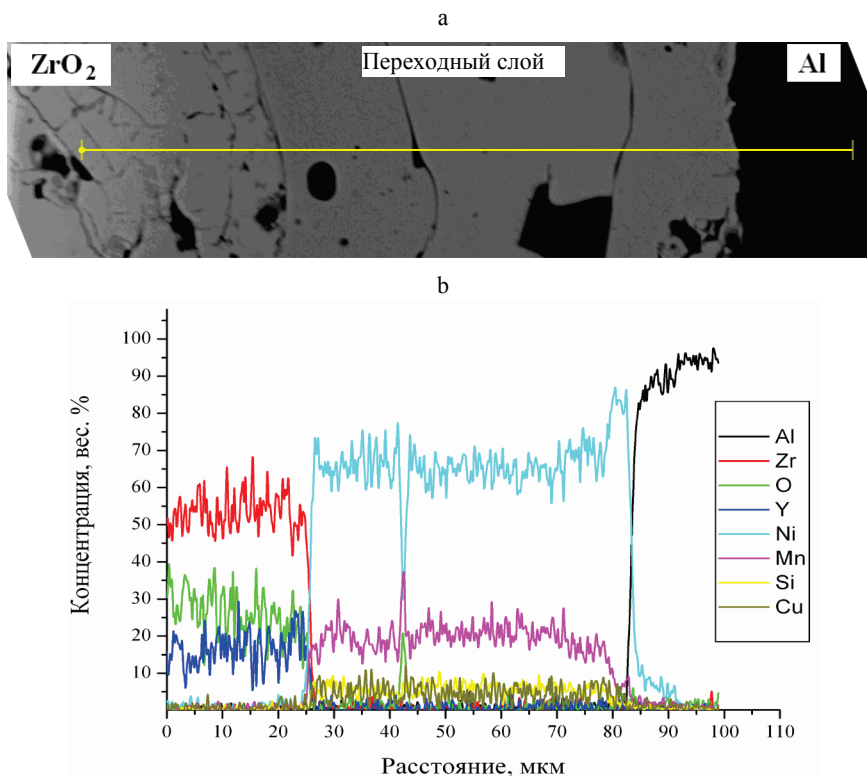


Рис. 13. Растровое электронно-микроскопическое изображение (а) и распределение характеристического рентгеновского излучения элементов (b) вдоль выделенной линии на поперечном шлифе покрытия

Fig. 13. Raster electron microscopic image (a) and distribution of characteristic X-ray radiation of elements (b) along dedicated line on coating cross-section

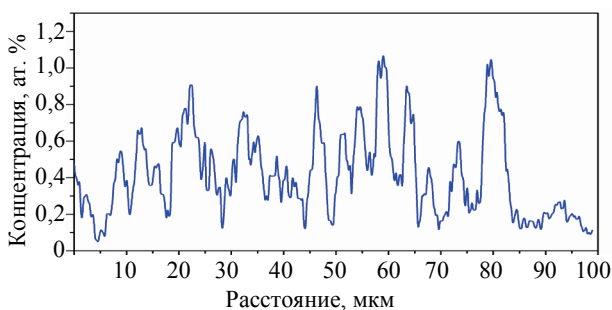


Рис. 14. Распределение хрома по толщине промежуточного слоя

Fig. 14. Distribution of chromium along thickness of intermediate layer

РЭМ-изображения микроструктуры поперечных сечений покрытия  $ZrO_2$  и промежуточного слоя представлены на рис. 15. Из приведенных данных видно, что в исходном состоянии покрытие характеризуется пористостью, причем средний размер пор составляет несколько микрометров. Микроструктура промежуточного слоя также характеризуется пористостью, однако в данном случае преобладают узкие несплошности структуры.

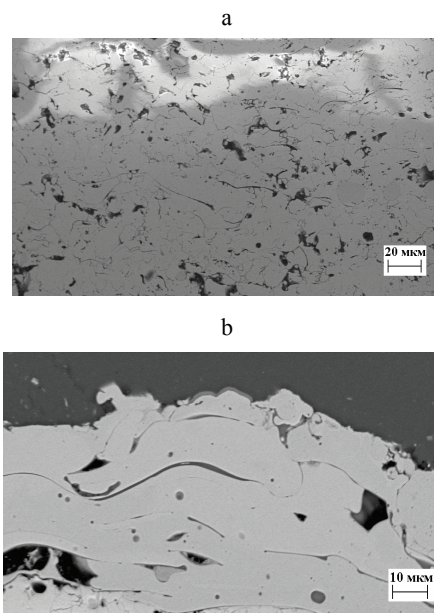


Рис. 15. Растровое электронно-микроскопическое изображение микроструктуры покрытия на поперечном шлифе: а – оксид циркония; б – промежуточный слой

Fig. 15. Raster electron microscopic image of coating microstructure on transverse section: а – zirconium oxide; б – intermediate layer

РЭМ-изображение поверхностного слоя покрытий, полученное на поперечном шлифе до воздействия компрессионных плазменных потоков, показано на рис. 16. Из приведенных данных видно, что в исходном состоянии приповерхностный слой характеризуется наличием большого количества микротрещин, распространяющихся как вдоль поверхности, так и в глубину. После воздействия на покрытие компрессионных плазменных потоков происходит сглаживание поверхности, о чем свидетельствует РЭМ-изображение поперечного шлифа, представленное на рис. 17.

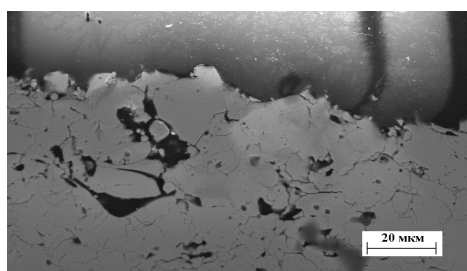


Рис. 16. Растровое электронно-микроскопическое изображение поверхностного слоя покрытия до воздействия компрессионными плазменными потоками (поперечный шлиф)

Fig. 16. Raster electron microscopic image of coating surface layer before exposure to compression plasma streams (cross section)

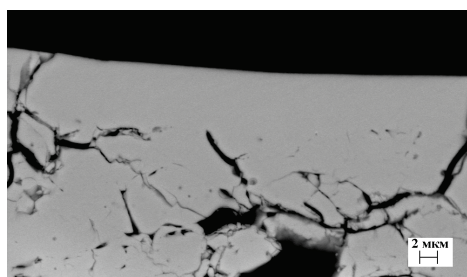


Рис. 17. Растровое электронно-микроскопическое изображение поперечного шлифа покрытия после воздействия компрессионными плазменными потоками

Fig. 17. Raster electron microscopic image of coating cross-section after exposure to compression plasma streams

Анализ полученных РЭМ-изображений показал, что в приповерхностном модифицированном слое покрытий существенным образом снижается количество микротрещин и пор, что может быть следствием плавления приповерх-

ностного слоя и последующей его кристаллизации из расплава. Тем не менее некоторое количество микротрещин присутствует вследствие скоростного охлаждения закристаллизовавшегося слоя. Однако данные микротрещины распространяются преимущественно в глубину покрытия, что может препятствовать отслоению частей покрытий в процессе механического воздействия. Толщина переплавленного слоя составляет 8–10 мкм.

## ВЫВОДЫ

1. Оптимизация параметров напыления антиметеоритных покрытий на основе диоксида циркония проводилась путем получения максимального коэффициента использования материала и максимального содержания тетрагональной фазы в напыленном покрытии.

2. Проведены исследования влияния параметров плазменной струи (ток, дистанция напыления, расход плазмообразующего газа азота), фракционного состава исходного порошка на характеристики антиметеоритных покрытий.

3. На оптимальных режимах (ток дуги 600 А; дистанция напыления 100 мм; расход плазмообразующего газа азота 55 л/мин; фракционный состав порошка оксида циркония <math>< 50\text{ мкм}</math>; расход сжатого воздуха для охлаждения 1 м<sup>3</sup>/мин;  $p = 4$  атм, расход порошка 4,5 кг/ч) получаем антиметеоритные покрытия на основе диоксида циркония с коэффициентом использования материала 68 %; содержание тетрагональной фазы 96 %. Разработаны технологические принципы формирования двухслойных композиционных покрытий – вязкий металлический слой никель-хром-алюминий-иттрий и твердый комбинированный слой диоксид циркония.

4. Использование сплавов на основе никеля-алюминия-хрома-иттрия в качестве вязкого металлического слоя для напыления композиционных многослойных покрытий значительно улучшило эксплуатационные характеристики моделей элементов экранов противометеорной защиты по сравнению с использованием никель-хрома и никель-алюминия: прочность сцепления возрастает в 1,3–1,5 раза и максимальный КИП увеличивается с 58 до 68 %.

4. В результате проведенных исследований установлены особенности элементного и фазового составов, морфологии поверхности, микроструктуры, а также механических свойств многослойных композиционных покрытий на основе твердого слоя оксидов металлов и вязкого переходного подслоя, подвергнутых воздействию компрессионных плазменных потоков. Исследования проводились с помощью растровой электронной микроскопии, энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа, рентгеноструктурного анализа и трибологических испытаний.

5. На основании полученных результатов показано, что воздействие компрессионных плазменных потоков на многослойные композиционные покрытия приводит к модифицированию приповерхностного слоя толщиной до 15 мкм, заключающемуся в его плавлении и последующей скоростной кристаллизации, которые в совокупности обеспечивают повышение его плотности, снижение пористости при сохранении исходного фазового состояния. Жидкофазные процессы в расплавленной фазе приповерхностного слоя позволяют модифицировать морфологические свойства поверхности, связанные с ее сглаживанием и снижением шероховатости.

6. Происходящие структурные изменения в приповерхностных слоях многослойных композиционных покрытий обеспечивают модифицирование их механических свойств, в частности трибологических параметров, проявляющихся в снижении коэффициента трения и позволяющих повысить износостойкость покрытий. Изучение закономерностей эволюции элементного состава, фазового состояния, микроструктуры модифицированных компрессионными плазменными потоками слоев показало оптимальное использование для элементов экранов для противометеорной защиты композиционных покрытий на основе диоксида циркония  $ZrO_2$  с переходным вязким слоем на основе Ni–Cr–Al–Y.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Нанесение покрытий плазмой / В. В. Кудинов [и др.]. М.: Наука, 1990. 244 с.
2. Теплозащитные покрытия на основе  $ZrO_2$  / А. Ф. Ильюшенко [и др.]. Минск: Ремика, 1998. 128 с.
3. Газотермические покрытия / В. Н. Анциферов [и др.]. Екатеринбург: Наука: Урал. издат. фирма, 1994. 324 с.
4. Акишин, А. И. Космическое материаловедение / А. И. Акишин. М.: НИИЯФ МГУ, 2007. С. 209.
5. Газотермическое напыление композиционных порошков / А. Я. Кулик [и др.]. М., 1985. 261 с.
6. Akishin, A. I. Effects of Space Conditions on Materials / A. I. Akishin. N.-Y.: Nova Science Publ., 2001. 199 p.
7. Safai, S. Plasma Sprayed Coating – their Ultramicrostructure / S. Safai, H. Herman // Advances in Surface Coating Technology. Paper 5 International Conference, London, 13–15 Feb., 1978. London: Pub. Welding Institute, 1978. P. 1–14.
8. Pulverfoermige Keramische Werkstoffe zum Plasmaspritzen / H. Eschnauer [et al.] // Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft. 1980. Vol. 57, № 4–5. P. 94–98.
9. McClocklin, R. S. Thermal-Spray Coatings for Computer Components / R. S. McClocklin, B. A. Teal // Journal of Vacuum Science Technology. 1975. Vol. 12, № 4. P. 784–785. <https://doi.org/10.1116/1.568671>.
10. Девойно, О. Г. Плазменные теплозащитные покрытия на основе диоксида циркония с повышенной термостойкостью / О. Г. Девойно, В. В. Оковитый // Наука и техника. 2015. № 1. С. 35–39.
11. Разработка технологии нанесения плазменных композиционных покрытий на основе диоксида циркония для систем космических аппаратов / Ф. И. Пантелеенко [и др.] // Наука и техника. 2015. № 3. С. 3–9.
12. Оковитый, В. В. Выбор оксидов для стабилизации диоксида циркония при получении теплозащитных покрытий аппаратов / В. В. Оковитый // Наука и техника. 2015. № 5. С. 26–32.
13. Технологические особенности формирования теплозащитных покрытий на основе диоксида циркония / В. В. Оковитый [и др.] // Наука и техника. 2016. Т. 15, № 3. С. 193–199. <https://doi.org/10.21122/2227-1031-2016-15-3-193-199>.
14. Формирование и исследование многослойных композиционных плазменных оксидных покрытий на элементах экранной противометеорной защиты / В. А. Оковитый [и др.] // Наука и техника. 2016. Т. 15, № 5. С. 357–364. <https://doi.org/10.21122/2227-1031-2016-15-5-357-364>.
15. Оптимизация процесса напыления керамических плазменных покрытий на модели элементов экранов противометеорной защиты / Ф. И. Пантелеенко [и др.] // Машиностроение и техносфера XXI в.: тез. Междунар. науч.-техн. конф., 15–20 сент. 2014 г., г. Севастополь. Донецк, 2014. Т. 2. С. 123–127.
16. Пантелеенко, Ф. И. Исследование плазменных двухслойных композиционных покрытий диоксид циркония – нихром / Ф. И. Пантелеенко, В. А. Оковитый, Е. Ф. Пантелеенко // Актуальные проблемы в машиностроении. 2017. Т. 4, № 3. С. 100–105.
17. 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. <https://doi.org/10.21122/2227-1031-2017-16-5-422-431>.

Поступила 04.12.2017

Подписана в печать 26.02.2018

Опубликована онлайн 28.09.2018

## REFERENCES

1. Kudinov V. V., Pekshev P. Yu., Belashchenko V. E., Kovalenko L. V. (1990) *Application of Plasma Coatings*. Moscow, Nauka Publ. 244 (in Russian).
2. Il'yushchenko A. F., Ivashko V. S., Okovityi V. A., Sobolevskii S. B. (1998) *Thermal Protective Coatings Based on ZrO<sub>2</sub>*. Minsk, Remika Publ. 128 (in Russian).
3. Antsiferov V. N., Shmakov A. M., Ageev S. S., Bulanov V. Ya. (1994) *Gas-Thermal Coatings*. Ekaterinburg, Nauka: Ural Publishing Company. 324 (in Russian).
4. Akishin A. I. (2007) *Space Materials Science*. Moscow, Skobel'tsyn Institute of Nuclear Physics of Moscow State University. 209 (in Russian).
5. Kulik A. Ya., Borisov Yu. S., Mnukhin A. S., Nikitin M. D. (1985) *Gas-Thermal Spraying of Composite Powders*. Moscow, Mashinostroenie Publ. 261.
6. Akishin A. I. (2001) *Effects of Space Conditions on Materials*. N.-Y., Nova Science Publ. 199.
7. Safai S., Herman H. (1978) Plasma Sprayed Coating – their Ultramicrostructure. *Advances in Surface Coating Technology. Paper 5 International Conference*. London: Pub. Welding Institute, 1–14.
8. Eschnauer H., Kilp F., Mundinger K., Kuehn H., Stitz O. (1980) Pulverfoermige Keramische Werkstoffe Zum Plasmaspritzen [Ceramic Powders for Plasma Spraying]. *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft*, 57 (4–5), 94–98 (in German).
9. McClocklin R. S., Teal B. A. (1975) Thermal Spray Coatings for Computer Components. *Journal of Vacuum Science Technology*, 12 (4), 784–785. <https://doi.org/10.1116/1.568671>.
10. Devoino O. G., Okovity V. V. (2015) Plasma Thermal Barrier Coatings Based on Zirconium Dioxide with High Thermal Stability. *Nauka i Tekhnika = Science & Technique*, (1), 35–39 (in Russian).
11. Panteleenko F. I., Okovity V. A., Devoino O. G., Astashinsky V. M., Okovity V. V., Sobolewski S. B. (2015) Development of Technology for Application of Plasma Composite Coatings Based on Zirconium Dioxide for Spacecraft Systems. *Nauka i Tekhnika = Science & Technique*, (3), 3–9 (in Russian).
12. Okovity V. V. (2015) Selection of Oxides for Stabilization of Zirconium Dioxide while Obtaining Thermal Barrier Coatings. *Nauka i Tekhnika = Science & Technique*, (5), 26–32 (in Russian).
13. Okovity V. V., Devoino O. G., Okovity V. A., Astashinsky V. M. (2016) Technological Peculiarities of Thermal Barrier Coatings Based on Zirconium Dioxide. *Nauka i Tekhnika = Science & Technique*, 15 (3), 193–199 (in Russian). <https://doi.org/10.21122/2227-1031-2016-15-3-193-199>.
14. Okovity V. A., Panteleenko F. I., Devoino O. G., Okovity V. V., Astashinsky V. M., Hramtsov P. P., Chernik M. Y., Uglov V. V., Sobolevsky S. B. Formation and Research of Multi-Layer Composite Plasma Oxide Coatings Based on Elements of Screen Meteoroid Protection. *Nauka i Tekhnika = Science & Technique*, 15 (5), 357–364 (in Russian). <https://doi.org/10.21122/2227-1031-2016-15-5-357-364>.
15. Panteleenko F. I., Okovity V. A., Devoino O. G., Astashinskii V. A. (2014) Optimization of Process Pertaining to Deposition of Ceramic Plasma Coatings on Model of Anti-Meteor Protection Screen Elements. *Mashinostroenie i Tekhnosfera XXI Veka: Tezisy Mezhdunar. Nauch.-Tekhn. Konf., 15–20 sent. 2014 g., g. Sevastopol'. T. 2* [Mechanical Engineering and Technosphere of the 21<sup>st</sup> Century: Abstracts of International Scientific and Technical Conference, September 15–20, 2014, Sevastopol. Vol. 2]. Donetsk, 23–127 (in Russian).
16. Panteleenko F. I., Okovity V. A., Panteleenko E. F. (2017) Investigation of Plasma Two-Layer Composite Coatings of Zirconia-Nichrome. *Aktual'nye Problemy v Mashinostroenii = Actual Problems in Machine Building*, 4 (3), 100–105 (in Russian).
17. Okovity V. A., Panteleenko F. I., Okovity V. V., Astashinsky V. V., Hramtsov P. P., Chernik 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. *Nauka i Tekhnika = Science & Technique*, 16 (5), 422–431 (in Russian). <https://doi.org/10.21122/2227-1031-2017-16-5-422-431>.

Received: 04.12.2017

Accepted: 26.02.2018

Published online: 28.09.2018