Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя фізіка-тэхнічных навук. 2019. Т. 64, № 1. С. 35–43 35

ISSN 1561-8358 (Print) ISSN 2524-244X (Online) УДК 621.691 https://doi.org/10.29235/1561-8358-2019-64-1-35-43

Поступила в редакцию 18.01.2018 Received 18.01.2018

# Н.А. Руденская<sup>1</sup>, Г.П. Швейкин<sup>2</sup>, М.В. Руденская<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Филиал Белорусского национального технического университета «ИПКиПК», Минск, Беларусь <sup>2</sup>Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия <sup>3</sup>Санкт-Петербургское открытое акционерное общество «Красный Октябрь», Санкт-Петербург, Россия

## ПЛАЗМЕННЫЕ ПОКРЫТИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ ВЫСОКОБАРНЫЕ ФАЗЫ

Аннотация. Представлены результаты сравнительных исследований исходных и обработанных в плазменном потоке оксидных микрокомпозитов, состоящих из TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, и плазменных покрытий из них – материалов, характеризующихся аморфно-кристаллической структурой и упрочненных ультрадисперсными фазами стишовита. Показано влияние вида, состава и способа обработки материала (исходный порошок различной дисперсности; порошок, полученный в плазменном потоке при различных режимах и с обычным и ускоренным охлаждение; плазменный слоевой композит) на содержание оксидов кремния, алюминия и титана; на вид полиморфных превращений (анатаз обнаружен и в порошках, и в покрытиях; ускоренное охлаждение сфероидов приводит к росту его содержания в микрокомпозитах), а также на особенности формирования в керамических материалах высокобарной фазы – стишовита (стишовит обнаружен только в покрытиях). Установлено, что повышение мощности плазменного генератора приводит к увеличению степени аморфизации плазменных слоевых композитов. В структуре слоевых композитов обнаружено три группы включений, объединенных по составу: две группы алюмосиликатов и включений на основе диоксида циркония. Включения третьей группы характеризуются двумя видами структур: однородной, состоящей из циркона, и плакированной (с ядром диоксида циркония и оболочкой из циркона). Разработанные слоевые композиты отличаются высокими износостойкостью, коррозионной стойкостью и антифрикционными свойствами. В условиях низкотемпературной плазмы при атмосферном давлении стишовит-содержащие материалы получены впервые.

Ключевые слова: плазма, структура, покрытие, аморфизация, стишовит, высокобарная фаза

Для цитирования: Руденская, Н.А. Плазменные покрытия, содержащие высокобарные фазы / Н.А. Руденская, Г.П. Швейкин, М.В. Руденская // Вес. Нац. акад навук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2019. – Т. 64, № 1. – С. 35–43. https://doi.org/10.29235/1561-8358-2019-64-1-35-43

## N. A. Rudenskaya<sup>1</sup>, G. P. Shveikin<sup>2</sup>, M. V. Rudenskaya<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Branch of the Belarusian National Technical University "IPK and PC", Minsk, Belarus <sup>2</sup>Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia <sup>2</sup> "Krasny Octiabr" St.-Petersburg Open Joint-Stock Company, Saint Petersburg, Russia

## PLASMA COATINGS CONTAINING HIGH-BARING PHASES

**Abstract.** Results of comparative researches of the initial and processed in a plasma flow oxidic microcomposites, consisting of TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, and plasma coverings from them – the materials which are characterized by amorphous and crystal structure and strengthened by ultradispersed phases of the stishovit, are presented. It is shown the influence of a type, structure and a way of processing of material (initial powder of different dispersion; the powder obtained in a plasma flow at the different modes and with the normal and accelerated cooling; a plasma layered composite) on the content of silicon oxides, aluminum and titanium, on the type of polymorphic transformations (anatase is found both in powders, and in coverings; the accelerated cooling of spheroids leads to growth of its contents in microcomposites) and also on feature of forming in ceramic materials of a high-bar phase – the stishovit (stishovit it is found only in coverings). It is established that increase in power of the plasma generator leads to increase in extent of amorphicity of plasma-layered composites. In the structure of layered composites three groups of the inclusions, combined by the composition, are revealed: two groups of aluminosilicates and inclusions on the basis of zirconium dioxide. Inclusions of the third group are characterized by two types of structures: homogeneous, consisting of zircon, and plated (with a kernel of dioxide of zirconium and a cover from zircon). The developed layered composites are characterized by high wear resistance, corrosion resistance and antificition properties. In the conditions of low-temperature plasma at atmospheric pressure the stishovit-containing materials are obtained for the first time.

Keywords: plasma, structure, coating, amorphization, stishovit, grandiloquent phase

For citation: Rudenskaya N. A., Shveikin G. P., Rudenskaya M. V. Plasma coatings containing high-baring phases. Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnych navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series, 2019, vol. 64, no. 1, pp. 35–43 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8358-2019-64-1-35-43

<sup>©</sup> Руденская Н.А., Швейкин Г.П., Руденская М.В., 2019

Введение. Полидисперсные порошки оксидов титана, кремния, алюминия, циркония широко применяют в различных отраслях промышленности, в частности при газотермическом напылении износо- и жаростойких, а также коррозионностойких покрытий (см.: [1–5]; патент РФ № 2191217 «Износостойкое покрытие», авторы – Г.П. Швейкин, Н.А. Руденская, В.А. Копысов и др.).

Стишовит – единственная модификация диоксида кремния, построенная из октаэдров SiO<sub>6</sub>. Это высокоплотный (на 60 % плотнее фазы кварца), сверхтвердый и одновременно хрупкий материал, являющийся одним из веществ, определяющих поведение земных недр и обнаруженных в метеоритах и астероидах. Известно [6–8], что стишовит формируется при очень высоких давлениях (160 000 атм) и температурах (1200–1400 °C), поэтому в земных условиях его получают только в камерах высокого давления. Любая информация о стишовите очень важна, что и определило цель данной работы: получение (в условиях низкотемпературной плазмы) и исследование материалов – слоевых композитов, содержащих высокобарные фазы в виде стишовита. Часть полученных результатов опубликована в [9].

Материалы и методика экспериментальных исследований. Материалами для исследований служили конгломерированные в потоке ионизированного газа порошки различной дисперсности из оксидов (SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>) и плазменные покрытия из этих микрокомпозитов. Плазменную обработку микрокомпозитов при естественном их охлаждении и с ускоренным охлаждением (при распылении в воду) осуществляли на установке УПСП-1 с секционированным генератором конструкции Института металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук. Покрытия наносили на стальные образцы с помощью плазмотрона УШР-2. Перед нанесением покрытий поверхность образцов тщательно обезжиривали и подвергали дробеструйной обработке. Затем наносили подслой из Ni-Al и Ni-Cr толщиной 40–50 мкм и после этого – основной слой толщиной 1 мм. Металлографические исследования порошков и покрытий проводили на микроскопах Neophot-21 и BS-301. Микрорентгеноспектральный анализ образцов выполняли на микроскопах Neophot-21 и BS-301. Микрорентгеноспектральный анализ образцов выполняли на микроскопах Neophot-21 и вз-зой анализ проводили на трансмиссионном дифрактометре Stadi P в CuКγ-излучении с использованием порошкообразных стандартов JCPDS-ICDD.

Результаты и их обсуждение. Металлографические и микрорентгеноспектральные исследования показали, что покрытия всех составов характеризуются гетерогенной структурой: в материале матрицы равномерно распределены аморфные и аморфно-кристаллические включения различной формы и размера (рис. 1). При этом структура керамического покрытия состоит не из многочисленных микрослоев, как это имеет место при формировании неоплавляемых составов, а представляет собой единый композиционный слой, в котором практически отсутствуют поры не только в матричном материале, но и на его границах с включениями и подложкой.

Идентификация фаз по цвету с помощью сканирующей электронной микроскопии позволила получить некоторую информацию о структурных составляющих различных слоев покрытий (табл. 1).

Результаты микрорентгеноспектральных и микродюрометрических методов анализа свидетельствуют о том, что в матричном материале керамических покрытий присутствуют композиционные включения, которые по составу можно объединить в три группы:

1) алюмосиликатные на основе диоксида кремния с микротвердостью 677–1006 кг/мм<sup>2</sup>;

 алюмосиликатные с близким содержанием диоксида кремния и оксида алюминия, имеющие микротвердость 752–1410 кг/мм<sup>2</sup>;

3) на основе диоксида циркония (в мас.%):  $ZrO_2 - 61,5$ ;  $SiO_2 - 37$ ;  $TiO_2 - 1,5$  с микротвердостью 841–1900 кг/мм<sup>2</sup>. По химическому составу такие включения близки к циркону  $ZrSiO_4$  [1]. Центральная часть некоторых включений данного типа состоит из диоксида циркония.

Уровень пористости полученных покрытий, которая составляет 0,25–0,86 %, удалось оценить только с помощью электронной микроскопии.

Указанные структурные особенности покрытий явились основой для проведения сравнительных рентгенофазовых исследований различных составов материалов и послойного изучения напыленных слоев.



Рис. 1. Микроструктура керамического покрытия на основе SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fig. 1. Microstructure of a ceramic coating based on SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Таблица 1. Результаты стереологического анализа изображения напыленных слоев Table 1. Results of the stereological analysis of the image of evaporated layers

Цвет фазы (состав)	Объемная доля	Площадь поверхности в единице объема, 1/мкм	Удельная площадь поверхности, 1/мкм
Красный (ТіО <sub>2</sub> )	34,18-68,46	0,136-0,178	0,183-0,260
Синий (SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) I	24,24-45,91	0,135-0,475	0,556-1,502
Зеленый (SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) II	3,57–20,43	0,0603-0,0909	1,15–1,69
Желтый (циркон) III	2,66–18,11	0,0255-0,1932	0,437–0,959
Белый (ZrO <sub>2</sub> ) III	0,82–10, 48	0,00476-0,01869	0,58–1,16
Черный (поры)	0,25-0,86	0,00326-0,01243	1,22–1,31

Последовательно рассмотрим особенности изменения фазового состава всех видов и вариантов композиций исследованных материалов.

Сравнительный анализ морфологии и фазового состава частиц исходного порошка в виде композиции SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, а также порошков такого состава, конгломерированных в плазменном потоке с различными скоростями охлаждения, и плазменных покрытий из исходного порошка позволил выявить следующие особенности изменения морфологии частиц, состава и структуры материалов. После обработки в плазменном потоке частицы исходного конгломерированного порошка в виде композиции в приобретают преимущественно сферическую форму. Содержание диоксида кремния в порошке, подвергнутом плазменной обработке с естественным охлаждением в реакторе, уменьшается в 1,17–1,84 раза (табл. 2) по сравнению с исходным. Ускоренное охлаждение частиц после плазменной обработки привело к еще большему снижению SiO<sub>2</sub> в микрокомпозитах – в 1,59–2,42 раза.

Исследования показали, что плазменная сфероидизация конгломерированных частиц инициирует появление в них анатаза, содержание которого в таких микрокомпозитах-сфероидах достигает 1,6–9,2 %. Наибольшие количества анатаза обнаружены в плазменных сфероидах, полученных с ускоренным охлаждением (7,9–9,2 %). Анатаз появляется не только в плазменных сфероидах, но и в напыленных слоях (при повышенных значениях мощности плазменного генератора), где его содержание возрастает от 2,4 до 6,1 % в направлении от свободной поверхности к границе раздела покрытия со сталью

Manuar	Состав фа	азы, мас.%
материал	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
Порошок исходный (50–63 мкм), № 1	73,7-кварц	26,3-рутил
Порошок, обработанный в плазме, №2	40,0-кварц	60,0-рутил
Покрытие ( <i>Q</i> <sub>1</sub> ) (1-й слой), № 3	46,3-кварц	53,7-рутил
Покрытие ( <i>Q</i> <sub>1</sub> ) (2-й слой), №4	35,3-кварц	64,7-рутил
Покрытие ( <i>Q</i> <sub>2</sub> ) (1-й слой), № 5	29,0-кварц	68,6-рутил
		2,4-анатаз
Покрытие ( <i>Q</i> <sub>2</sub> ) (2-й слой), № 6	14,9-кварц	79,0-рутил
		6,1-анатаз
Порошок исходный (63-80 мкм)	93,6-кварц	6,4-рутил
Порошок, обработанный в плазме (режим 1)	80,1-кварц	18,3-рутил
Порошок, обработанный в плазме (режим 2)	70,2-кварц	1,6-анатаз
Порошок, обработанный в плазме с ускоренным охлаждением (режим 1)	58,8-кварц	21,9-рутил
Порошок, обработанный в плазме с ускоренным охлаждением (режим 2)	38,6-кварц	7,9-анатаз
		41,2-рутил
Покрытие (Q <sub>1</sub> ) (1-й слой)	40,3-кварц	52,2-рутил
		9,2-анатаз
Покрытие (Q <sub>1</sub> ) (2-й слой)	34,6-кварц	59,7-рутил
	2,1-стишовит	63,3-рутил
Порошок исходный(80–100 мкм)	41, 6-кварц	58,4-рутил
Покрытие (Q <sub>1</sub> ) (1-й слой)	24,4-кварц	75,6-рутил
Покрытие ( <i>Q</i> <sub>1</sub> ) (2-й слой)	32,7-кварц	67,3-рутил
Покрытие ( <i>Q</i> <sub>2</sub> ) (1-й слой)	23,2-кварц	76,8-рутил
Покрытие ( <i>Q</i> <sub>2</sub> ) (2-й слой)	27,9-кварц	72,1-рутил

Табл	ица	2. Соста	ав частиц и пон	крытий компо	зиции SiO <sub>2</sub> –Ti	<b>O</b> <sub>2</sub>
Table	2.	Structure of	particles and co	overings of com	position SiO <sub>2</sub> -	ΓiO <sub>2</sub>

Установлено существенное влияние дисперсности исходных микрокомпозитов на интенсивность формирования анатаза (см. табл. 2). Так, при использовании исходного порошка фракции 50–63 мкм анатаз обнаружен в покрытиях, напыленных при повышенных мощностях. С увеличением размера частиц исходного материала анатаз образуется только в дисперсном материале после его плазменной обработки, в покрытиях из таких микрокомпозитов анатаз отсутствует. При использовании исходного порошка дисперсностью 80–100 мкм ни в дисперсном материале, ни в покрытиях анатаз не обнаружен.

Таким образом, если анатаз в композициях появляется, в плазменных сфероидах его присутствует больше, чем в покрытиях. Обратная зависимость наблюдается по содержанию SiO<sub>2</sub>: его количество в покрытиях снижается в 1,09–4,95 раза относительно исходного порошка.

Описанные фазовые превращения установлены на микрокомпозитах дисперсностью 50–63, 63–80, 80–100 мкм. В покрытиях из таких микрокомпозитов при переходе от свободной поверхности к границе раздела содержание SiO<sub>2</sub> уменьшается в 1,08–1,95 раза (табл. 2 и 3). В покрытиях из порошков крупных фракций зависимость изменения содержания SiO<sub>2</sub> в сравнении с исходным материалом аналогична порошкам средних фракций, а в напыленных слоях наблюдается не снижение, а повышение содержания SiO<sub>2</sub> в направлении от верхних слоев к нижним слоям в 1,20–1,34 раза (см. табл. 2). Это можно объяснить следующим образом: микрокомпозиты большего размера нагреваются в плазменном потоке менее интенсивно в сравнении с частицами меньших размеров. Со стороны свободной поверхности покрытий для таких частиц создаются более благоприятные условия охлаждения, чем для частиц меньших фракций.

В материалах, содержащих корунд (табл. 3), обнаружены аналогичные изменения содержания SiO<sub>2</sub>, что и в композициях SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> дисперсностью 63–80 мкм. Образования анатаза в этих покрытиях не зафиксировано.

На рис. 2, *а* представлена рентгенограмма исходного порошка  $SiO_2$ -TiO<sub>2</sub>, имеющего кристаллическую структуру, что подтверждается четкими линиями 80%-ной интенсивности – для кварца (SiO<sub>2</sub>) и 100%-ной интенсивности – для рутила (TiO<sub>2</sub>). При переходе к рентгенограммам, снятым с обработанного в плазменном потоке порошка и с напыленного слоя из этого порошка (рис. 2, *b*-*d*), отчетливо проявляются признаки аморфизации напыленных слоев (уменьшаются или исчезают пики SiO<sub>2</sub> в малых углах; пики, соответствующие линиям 80%-ной интенсивности,

Morromyzar		Состав фазы, мас.%	
материал	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Порошок исходный (63-80 мкм)	38,8-кварц	35,1-рутил	26,1-корунд
Покрытие (Q <sub>1</sub> ) (1-й слой)	24,4-кварц	25,6-рутил	50,0-корунд
Покрытие (Q <sub>1</sub> ) (2-й слой)	22,6-кварц 1,4-стишовит	35,1-рутил	40,9-корунд
Покрытие (Q <sub>2</sub> ) (1-й слой)	35,5-кварц	58,7-рутил	5,8-корунд
Покрытие (Q <sub>2</sub> ) (2-й слой)	30,0-кварц 5,1-стишовит	48,9-рутил	15,9-корунд

Таблица З	Состав частиц и покрытий композиции SiO <sub>2</sub> –TiO <sub>2</sub> –Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Table 3. Str	ture of particles and coverings of composition SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

становятся незначительными и со сглаженными сторонами). Все описанные изменения в рентгенограммах свидетельствуют о том, что в напыленном слое присутствуют аморфные фазы.

Обращает на себя внимание следующая особенность рентгенограмм, снятых с внутренних слоев покрытий (рис. 2, *d*): иногда появляются линии корунда, однако в итоговом расчете количества анализируемых фаз корунд отсутствует. Эти результаты можно объяснить следующим образом: когда керамическое покрытие напыляют на подслой Ni–Al, алюминий материала подслоя взаимодействует с расплавленными керамическими частицами с образованием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, количество которого незначительно в анализируемой толщине слоя. Это могут быть следы оксида алюминия.

В покрытиях, содержащих диоксид циркония, наряду с цирконом ZrSiO<sub>4</sub> обнаружена фаза титаната циркония ZrTiO<sub>4</sub>.

Результаты исследований показали существенное уменьшение содержания SiO<sub>2</sub> в напыленных слоях. Вместе с тем данные химического анализа исходных порошков и покрытий из них свидетельствуют о выгорании всего лишь 5 % кремния в процессе формирования напыленных слоев.

Исходя из полученных результатов, можно утверждать, что частицы оксидных композиций оплавляются и расплавляются в плазменном потоке, а сверхвысокие скорости охлаждения являются причиной аморфизации SiO<sub>2</sub>-содержащих включений, в то время как в исходных конгломерированных гранулах SiO<sub>2</sub> присутствует в основном в виде кварца.

Также следует обратить особое внимание на фазу высокого давления SiO<sub>2</sub>-стишовит, которая впервые зарегистрирована в плазменных покрытиях, содержащих SiO<sub>2</sub> (см. табл. 2, 3). На рис. 2, *е* представлена рентгенограмма плазменного монослоя, подтверждающая присутствие высокобарной фазы – стишовита в образцах, которые получены при атмосферных условиях. Одновременно с напылением происходит аморфизация покрытий.

Рентгенофазовые и микрорентгеноспектральные исследования оксидных микрокомпозитов выбранных систем SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на данной стадии эксперимента показали, что, с одной стороны, их состав несущественно влияет на интенсивность формирования высокобарной фазы. С другой стороны, фракционный состав исходных микрокомпозитов оказывает значительное влияние на содержание стишовита в плазменных монослоях. Стишовит обнаружен в слоях, сформированных из микрокомпозитов средней фракции (63–80 мкм, см. табл. 2, 3). При использовании порошков дисперсностью 80–100, 100–160 мкм ни стишовита, ни анатаза в покрытиях не обнаружено, что обусловлено как степенью нагрева частиц, так и их скоростью в плазменном потоке. Эти параметры определяют условия взаимодействия в зоне контакта частиц с поверхностью образца. В табл. 3 приведен один из вариантов полученных результатов с различным содержанием стишовита в зависимости от мощности плазменного генератора (его содержание растет с увеличением мощности плазмотрона от  $Q_1 \kappa Q_2$ ).

Сравнительный анализ рентгенограмм покрытий, сформированных при различных мощностях, свидетельствует и о том, что повышение мощности плазмотрона приводит к еще большему проявлению признаков аморфизации напыленного слоя.

Разработанные покрытия характеризуются высокими износостойкостью, коррозионной стойкостью и антифрикционными свойствами. Прочность сцепления по известным для неоплавляемых покрытий методикам определить не удалось. Напыленные слои толщиной до 5 мм не скалываются по границе раздела при резании фрезой.

Интенсивность, усл. ед.	10 20 30 40 50 60	20, град	——————————————————————————————————————	20.800 2 4.267 4.258 / 21	26/780 8 35/0 3360 3345 / 100	2/.020 100 5.249 / 100 3.2280 5 2.949 3.260 5 7.949	35.160 10 2.550 36.180 10 2.550 36.81 81 2.474 2.488 / 42 2.458 / 7	39,280 8 2,292 2,297 / 7 2,222 / 7 2,238 / 3	41,400 39 2,179 2,188 / 16 2,129 / 5	44.220 12 2.047 2.055 / 6 1.981 / 3	48.946 4 1.8594 50.240 3 1.8145 1.819 / 11	54.440 80 1.6840 1.688 / 44 1.673 / 3	56.800 23 1.6195 1.624 / 13 1.660 / 2	59.898 3 1.5430 1.542 / 8 61.680 3 1.5026	62.900 27 1.4763 1.4795 / 6	1.3828 / 5 1.3726 / 6	69.140 21 1.3575 1.3600 / 14 1.3041 / 1	1,2884 / 2 1,2565 / 2	1.2438 / 1 1.2291 / 1	1.2006 / 1 1.1386 / 1 11845 / 2	1.1703 / 3	1.1485 / 2	1,1142 / 1 10938 / 4
Интенсивность, усл. ед.	10 20 30 40 50 60	20, град	——————————————————————————————————————	20.920 16 4.243 4.260 / 18	26.459 22 3.366 26.700 59 3.336 3.346 / 100	26,980 51 3.302 27,500 100 3.241 3.248 / 100	36.300 3 2.321 36.140 43 2.488 / 44 360 / 5 36.600 8 3.453 2.488 / 44 3460 / 5	37.840 9 2.376 39.760 8 2.376 39.760 8 2.293 2.297 / 7	39.602 3 2.274 2.282 / 5 40.360 1 2.232 2.239 / 1	40.740 5 2.213 41.300 18 2.184 2.187 / 17	42,480 11 2,126 2,130 / 4 44,100 8 2,052 2,055 / 6	45.800 2 1.9795 1.982 / 1 48.100 1 1.8901	48.820 4 1.8639 50.240 11 1.8145 1.819 / 13	50.800 1 1.7958 54.380 51 1.6857 1.688 / 48	54.920 3 1.6704 1.673 / 2 1.659 / 1	56.700 17 1.6221 1.624 / 14 57.320 1 1.6061	60.000 8 1.5406 1.543 / 5 62.780 7 1.4789 1.4795 / 6	64.100 11 1.4516 1.4528 / 7 1.4535 / 1 1.4238 / 1	65.980 2 14147 67.800 6 1.3811 1.3833 / 3	68.200 6 1.3739 1.3756 / 5 69.600 16 1.3739 1.3600 / 16	1,3041 / 1 1,2880 / 1	1,2438 / 2 1,2571 / 1	1,2006 / 1 1,1992 / 1
Интенсивность, усл. ед.	10 20 30 40 50 60	20, град	——————————————————————————————————————	20.940 34 4.239 4.258 / 21	25.360 5 3.509 16.700 80 3.336 3.345 / 100	22.320 100 3.238 3.248 / 100	35.200 3 2.343 26.120 34 2.485 36.120 34 2.486 7 2.488 / 44	38.600 5 2.331 2.332 2.331 2.337 1.7 39.560 8 2.331 2.332 2.337 1.7	39.540 5 2.277 2.282 / 7 10.360 5 2.233 2.238 / 3	41.300 18 2.184 2.187 / 17 12.500 20 2.125 2.129 / 5	44.120 8 2.051 2.055 / 6 15.860 5 1.9771 1.981 / 3	47.600 7 1.9088 48.080 2 1.8908	48.820 1 1.8639 50.200 18 1.8159 1.819 / 11	50.840 1 1.7945 22.120 5 1.7534	54,380 46 1,6857 1,688 / 48 54,800 5 1,6710 1,673 / 3	56.680 12 1.6227 1.626 / 2 1.624 / 14	57,300 1 1,6066 30,000 8 1,5406 1,542 / 8	50.940 1 1.5190 1 4706 / 6	24100 8 1.4516 1.4536 / 1 1.4528 / 7 1.4528 / 7 1.4528 / 7 1.4528 / 7 1.4528 / 7	20.000 5 1.3211 1.3828 / 5 1.7220 1 1.7220 1 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	59.060 16 1.3589 1.3520 / 16 1.3589 1.3500 / 16	1.2884 / 2	1.2438 / 2



-Sa	Idmi	e	75-1748	77-1060 Silicon Oxide	77-2135 Conundum	
2	20		Tio2	Si02	AI203	
10	001	4.227	and the second se	4.258 / 21		
40	101	3.483		3 345 / 100	- 3.461 / 48	
38	100	3.232	3.248 / 100			
080	20	2.949				
R	8	2.483	2.487 / 44			
888	80	2.448		- 2.458 / 7	- 2 380 / 100	
74	3	2.362				
80	ß	2.286	2.297 / 7	2.282 / 7		
340	37	2.182	2.187 / 17		service service states to be the service of the ser	
				G / 6717	2 086 / 1	
09	8	2.049	2.054 / 6	-1.981 / 3		
000	c	1 0010			1.965 / 1	
S	0	01001		1.819 / 11		
40	64	1.6840	1.687 / 48		NOT REPORT OF THE PARTY OF THE	
				-1.673 / 3		
09	17	1.6206	1.624 / 14	A REAL PROPERTY AND A REAL PROPERTY AND A REAL PROPERTY AND A		
50	30	1.5401	L 1 10L1 1			
000	00	1.4495	1.4527 / 6	1.4536 / 1	an a faith an ann an Nachair Ann an State ann an Anna an State an Anna an State an Anna an State and Stat	
			1 1 1074.1		C I CFLC F	
080	13	1.3586	1.3599 / 15	1.3/20 / 0	1.3/43 / 3	
			1 1 04001	1.2884 / 2		
1	1	CH C T	1.2437 / 2	4 1 0007-1		
360	1	1.3403	1.3463 / 8	and a value of a state of the state of the state	And a subscription of the second seco	



-58	du		76-0649	77-1060	74-0323	86-2325
	2	[A] b	Rubie TiO2	Silicon Oxide SiO2	Aluminum Oxide Al2O3	Stishovite, syr SiO2
0	4	4.283		-4.258 / 21		
3	12	3.510			3.480 / 72	
0	17	3,361		-3.345 / 100		
0	8	3.259	3.248 / 100			
00	33	2,990				
5	φ	2961				- 2.955 / 100
0	2	2754				
0	00	2,548	A REAL PROPERTY AND A REAL		- 2.551 / 100	
8	8	2.494	2.487 / 42	0 100 1 3		
5	u	2 378		1 1 96477	2379/46	
20	5	2303	2 2 297 1 7	and a state of the state of the state		
				- 2.282 / 7	A CONTRACT OF A	
-	1-	2.241		-2.238 / 3		2248/24
2	S	2.216		A REAL PROPERTY OF A REA	and the other design of the second se	NAMES OF TAXABLE PARTY OF TAXABLE PARTY.
2	44	2.192	2,187 / 15			
				-2.129 / 5		
N	N	2.101			2 065 / 94	1/0907
0	8	2.058	2.064 / 6			
4	ŝ	1.9805		-1.981 / 3		-1.980 / 36
1					-1.964/1	
	- 1	9000				
~	9	1.8712		And a second sec	and the state of the second seco	-1.809 / 13
R	c7	1.8220		- 1.819 / 11	- 1.740 / 44	
-	11	1.6906	1.687 / 44	A DESCRIPTION OF A DESC		
80	13	1.6727		- 1.673 / 3		
c	13	1 6763	. 624 1 13	-1.660 / 2		
4	:	1.0200	AL 2 130/1		- 1.601 / 85	
5	2	1.6431		-1542/8	1.547 / 2	* 521 / 50
3	D	1.5083			-1.511 / 8	1001
2	2	1.4797	1.4795 / 6		AND ADDRESS OF TAXABLE PARTY.	- 1.4778 / 16
8	:	1,4536	1.4524 / 6	1.4536 / 1		
5	3	1.4234	1.4236 / 1		1 4045 / 31	
				-1.3828 / 5	12 1 2005	
				-1.3726 / 6	1.3738 / 47	

Results of X-ray phase studies: a - starting

фазы

- microcomposites composed of SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>,

*q* 

N1);

processed in a plasma flow (table 2, N 2); c – coatings from microcomposites composed of SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> (table 2,  $\widetilde{N3}$ ); d coatings from microcomposites composed of SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (table 2, N4); e – is a coating containing high-baryonic

phases



41 Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя фізіка-тэхнічных навук. 2019. Т. 64, № 1. С. 35-43

Заключение. Представлены результаты исследований плазменных износо-, коррозионностойких и антифрикционных керамических покрытий с аморфно-кристаллической структурой, упрочненных ультрадисперсными высокобарными фазами в виде стишовита и характеризующихся пористостью менее 1 %.

Реализованные в данной работе режимы нанесения покрытий позволили обеспечить термомеханическое воздействие на микрокомпозиты, в результате которого SiO<sub>2</sub>-кварц модифицировался в высокоплотную фазу – стишовит.

Показано, что при переходе от порошков к покрытиям и по высоте слоевого композита изменяются полиморфные формы TiO<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub>: анатаз обнаружен и в порошках, и в покрытиях; ускоренное охлаждение сфероидов приводит к росту его содержания в микрокомпозитах; стишовит обнаружен только в покрытиях, содержащих ZrO<sub>2</sub>; наряду с цирконом ZrSiO<sub>4</sub> установлено образование фазы ZrTiO<sub>4</sub> – титаната циркония.

Установлено влияние дисперсности и состава исходных микрокомпозитов, мощности плазменного генератора на фазовый состав напыленных слоев.

В условиях низкотемпературной плазмы при атмосферном давлении стишовит-содержащие материалы получены впервые.

### Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства образования Республики Беларусь по гранту 05.01.08 (программа «Высокоэнергетические, ядерные и радиационные технологии»), № 20113784

## Acknowledgements

This work was supported by the Ministry of Education of the Republic of Belarus under Grant 05.01.08 (Program "High energy, nuclear and radiation technologies"), no. 20113784.

## Список использованных источников

1. Демиденко, Л. М. Высоко-огнеупорные композиционные покрытия / Л. М. Демиденко. – М.: Металлургия, 1979. – 216 с.

2. Стеклокерамические покрытия для волокон, применяемых при конструировании армированных волокнистых материалов / Д. М. Карпинос [и др.] // Неорганические и органосиликатные покрытия: тр. VI Всесоюз. совещ. по жаростойким покрытиям. Ленинград, 20–23 марта 1973 г. – Л.: Наука, 1975. – С. 265–273.

3. Износостойкие покрытия с аморфно-кристаллической структурой / Н.А. Руденская [и др.] // Труды 6-й Международной конференции «Пленки и покрытия 2001». – СПб.: Изд. С.-Петерб. гос. ун-та, 2001. – с. 371–373.

4. Новые плазменные керамические покрытия / Н.А. Руденская [и др.] // Доклады Акад. наук. – 2013. – Т. 449, №2. – С. 180–184. http://dx.doi.org/10.7868/S0869565213080148

 Руденская, Н. А. Полидисперсные микрокомпозиты на основе тугоплавких соединений – новые материалы для газотермических покрытий / Н. А. Руденская, Г.П. Швейкин // Доклады Акад. наук. – 2007. – Т. 416, № 2. – С. 222–225.
Стишов, С.М. Высокое давление / С.М. Стишов // Химия и жизнь. – 1991. – № 4. – С. 41–49.

6. Стипов, с. м. Бисокос давление / С.м. Стипов // Анмия и жизно. 1991. - 1911. - С. н. 19.
7. Бенделиани, Н. А. Гидротермальное выращивание стишовита (SiO<sub>2</sub>) / Н. А. Бенделиани // Успехи физ. наук. –

2002. – T. 172, №4. – C. 485–486. https://doi.org/10.3367/UFNr.0172.200204h.0485

8. Модули упругости и механические свойства монокристаллов стишовита / В.В. Бражкин [и др.] // Успехи физ. наук. – 2002. – Т. 172, №4. – С. 488–489. https://doi.org/10.3367/UFNr.0172.200204j.0488

9. Швейкин, Г.П. Плазменные аморфно-кристаллические покрытия на основе оксидов TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> / Г.П. Швейкин, Н.А. Руденская, М.В. Руденская // Доклады Акад. наук. – 2015. – Т. 464, № 5. – С. 578–583. https://doi. org/10.7868/S0869565215290150

#### References

1. Demidenko L. M. Highly-Fire-Resistant Composite Coatings. Moscow, Metallurgija Publ., 1979. 216 p. (in Rusian).

2. Karpinos D. M., Borisenko A. I., Listovnichnaja S. I. [et al.] Glass-ceramic coatings for fibers used in the construction of reinforced fibrous materials. *Neorganicheskie i organosilikatnye pokrytiia: trudy VI Vsesoiuznogo soveshchaniia po zharostoikim pokrytiiam. Leningrad, 20–23 marta 1973 g.* [Inorganic and Organosilicate Coatings: Proceedings of the 6<sup>th</sup> All-Union Conference on Heat-Resistant Coatings. Leningrad, March 20–23, 1973]. Leningrad, Nauka Publ., 1975, pp. 265–273 (in Russian).

3. Rudenskaja N. A., Shveikin G. P., Kopysov V. A., Grigorov I. G. Wear-resistant coating with amorphous-crystalline structure. *Trudy 6-i Mezhdunarodnoi konferentsii "Plenki i pokrytiia 2001"* [Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Conference "Films and Coatings 2001"]. St. Petersburg, Publishing House of St. Petersburg State University, 2001, pp. 371– 373 (in Russian). 4. Rudenskaja N. A., Shveikin G. P., Sokolova N. V., Rudenskaja M. V., Novoselov A. V. New plasma ceramic coating. *Doklady Chemistry*, 2013, vol. 449, iss. 1, pp. 107–110. https://doi.org/10.1134/S0012500813030063

5. Rudenskaja N. A., Shveikin G. P. Polydisperse microcomposites based on refractory compounds as new materials for thermal spray coatings. *Doklady Chemistry*, 2007, vol. 416, iss. 1, pp. 230–233. https://doi.org/10.1134/S001250080709008X

6. Stishov S. M. High pressure. *Himija i zhizn'* [Chemistry and Life], 1991, no. 4, pp. 41–49 (in Russian).

7. Bendeliani N. A. Hydrothermal growth of stishovite (SiO<sub>2</sub>). *Physics-Uspekhi (Advances in Physical Sciences)*, 2002, vol. 45, iss. 4, pp. 444–445. https://doi.org/10.1070/PU2002v045n04ABEH001160

8. Brazhkin V. V., Grimsditch M., Guedes I., Bendeliani N. A., Dyuzheva T. I., Lityagina L. M. Elastic moduli and the mechanical properties of stishovite single crystals. *Physics-Uspekhi (Advances in Physical Sciences)*, 2002, vol. 45, iss. 4, pp. 447–448. https://doi.org/10.1070/PU2002v045n04ABEH001162

9. Shvejkin G. P., Rudenskaja N. A., Rudenskaja M. V. Plasma-sprayed amorphous – crystalline coatings based on TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and ZrO<sub>2</sub> oxides. *Doklady Chemistry*, 2015, vol. 464, iss. 2, pp. 246–251. https://doi.org/10.1134/S0012500815100031

#### Информация об авторах

Руденская Наталия Александровна – доктор технических наук, главный научный сотрудник, Филиал Белорусского национального технического университета «ИПКиПК» (Партизанский пр., 77, 220107, Минск, Республика Беларусь). Е-mail: rugraf2000@mail.ru

Швейкин Геннадий Петрович – академик Российской академии наук, доктор технических наук, главный научный сотрудник, Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (ул. Первомайская, 91, 620990, Екатеринбург, Российская Федерация). E-mail: shveikin@ihim.uran.ru

Руденская Мария Владимировна – инженер, Санкт-Петербургское открытое акционерное общество «Красный Октябрь» (ул. Политехническая, 13-15, 194100, Санкт-Петербург, Российская Федерация). E-mail: rudenskaya90@mail.ru

#### Information about the authors

Natalia A. Rudenskaya – D. Sc. (Engineer), Chief Researcher, Branch of the Belarusian National Technical University "IPK and PC" (77, Partizansky Ave., 220107, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: rugraf2000@mail.ru

Gennadii P. Shveykin – Academician of the Russian Academy of Sciences, D. Sc. (Engineer), Chief Researcher, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (91, Pervomayskaya Str., 620990, Yekaterinburg, Russian Federation). E-mail: shveikin@ihim.uran.ru

Maria V. Rudenskaya – Engineer, "Krasny Octiabr" St.-Petersburg Open Joint-Stock Company (13-15, Polytechnicheskaya Str., Saint Petersburg, 194100, Russian Federation). E-mail: rudenskaya 90@mail.ru