

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ
(национальный исследовательский университет)»

На правах рукописи



Савушкина Светлана Вячеславовна

**МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ И СВОЙСТВА КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ И
ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ,
ГАФНИЯ И АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧАЕМЫХ В ПЛАЗМЕННЫХ ПРОЦЕССАХ
СИНТЕЗА В ВАКУУМЕ И ЭЛЕКТРОЛИТАХ**

Специальность 2.6.5 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертация
на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный консультант
д.ф.-м.н., профессор
А.М. Борисов

Москва – 2022 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. МОДИФИЦИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ, ГАФНИЯ И АЛЮМИНИЯ.....	13
1.1. Перспективные высокотемпературные оксидные системы.....	14
1.1.1. Система $ZrO_2-Y_2O_3$	14
1.1.2. Система $HfO_2-Y_2O_3$	17
1.1.3. Система $ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3$	20
1.1.4. Другие перспективные оксидные системы.....	22
1.1.5. Высокоэнтропийные оксиды.....	24
1.2. Методы улучшения функциональных свойств покрытий.....	26
1.2.1. Формирование многослойной структуры.....	27
1.2.2. Градиентная структура покрытий.....	29
1.2.3. Наноструктурирование.....	32
1.2.4. Метод кластеризации дефектов в покрытиях.....	35
1.2.5. Среднеэнтропийные и высокоэнтропийные покрытия.....	37
1.3. Метод плазменного электролитического оксидирования.....	39
1.3.1. Покрытия на основе оксида алюминия.....	40
1.3.2. Покрытия из диоксида циркония.....	41
1.3.3. Улучшение функциональных характеристик ПЭО-покрытий.....	43
1.3.4. Механизмы инкорпорирования частиц при ПЭО в электролитах-суспензиях..	45
1.3.5. Структурно-наследственная связь покрытие-основа при ПЭО.....	48
Выводы по Главе 1.....	49
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	51
2.1. Экспериментальное оборудование для формирования ПЭО-покрытий.....	51
2.2. Режимы формирования ПЭО-покрытий на цирконии.....	52
2.3. Режимы формирования ПЭО-покрытий на алюминиевых композиционных материалах.....	56
2.4. Методы и режимы формирования плазменных нанокompозитных покрытий.....	57
2.4.1. Оборудование и режимы плазменного напыления.....	57
2.4.2. Метод формирования наноструктурных покрытий.....	63
2.5. Методы исследования структуры и свойств покрытий.....	64
2.5.1. Исследование состава по глубине и оценка общей пористости покрытий с	

помощью спектрометрии ЯОР.....	66
2.5.2. Методы и режимы тепловых испытаний.....	71
Выводы по главе 2.....	74
ГЛАВА 3. ПЛАЗМЕННОЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ	
ЦИРКОНИЯ И ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА.....	
3.1. Формирование ПЭО-покрытий различной толщины на цирконии.....	76
3.2. Исследования особенностей процесса ПЭО циркония и циркониевого сплава Э110.....	79
3.3. Структура ПЭО-покрытий на цирконии и сплаве Э110.....	81
3.4. Сравнение структуры и свойств покрытий на сплаве Э110, формируемых в силикатно-щелочном и силикатно-гипофосфитном электролитах.....	85
3.5. Формирование ПЭО-покрытий на сплаве Э110 в алюминатном электролите...	90
3.6. Тепловые испытания диоксид циркониевых ПЭО-покрытий.....	92
Выводы по главе 3.....	97
ГЛАВА 4. ПЛАЗМЕННОЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ	
ЦИРКОНИЕВО-НИОБИЕВОГО СПЛАВА В ЭЛЕКТРОЛИТАХ-СУСПЕНЗИЯХ...	
4.1. Формирование ПЭО-покрытий в силикатно-гипофосфитном электролите- суспензии с добавками наночастиц оксида иттрия.....	98
4.1.1. Структура поверхности.....	99
4.1.2. Структура слоев покрытий.....	101
4.1.3. Фазовый состав ПЭО-покрытий.....	104
4.1.4. Модель слоистой структуры ПЭО-покрытия.....	107
4.1.5. Процессы инкорпорирования наночастиц в ПЭО-покрытия.....	109
4.1.6. Микротвердость и критическая нагрузка разрушения.....	110
4.2. Структура и фазовый состав покрытий, полученных в силикатно- алюминатно-щелочном электролите с добавками наночастиц оксида иттрия.....	112
4.3. Формирование ПЭО-покрытий в силикатно-гипофосфитном электролите с добавками субмикронных частиц оксида иттрия.....	113
4.3.1. Структура поверхности ПЭО-покрытий.....	114
4.3.2. Основные слои ПЭО-покрытий.....	116
4.3.3. Основные процессы инкорпорирования субмикронных частиц в покрытия....	119
4.3.4. Рентгенофазовый анализ.....	120
4.3.5. Электрохимические поляризационные исследования в коррозионной среде 0.5% LiOH.....	122

4.3.6. Электрохимические поляризационные исследования в коррозионной среде 10% HCl.....	124
Выводы по главе 4.....	128
ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ ПЭО-ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИЕВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ.....	130
5.1. Особенности ПЭО-процесса алюминиевых композиционных материалов.....	130
5.2. Характеристики структуры покрытий.....	131
5.3. Элементный состав покрытий.....	134
5.4. Исследования состава покрытий по глубине с помощью спектрометрии ЯОР...	136
5.5. Рентгенофазовый анализ покрытий.....	138
5.6. Электрохимические исследования композитов с покрытиями.....	140
5.7. Структура и фазовый состав покрытий после электрохимических исследований.....	143
5.8. Твердость и критическая нагрузка разрушения ПЭО-покрытий.....	147
Выводы по главе 5.....	149
ГЛАВА 6. ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИТНЫХ СЛОЕВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ.....	150
6.1. Экспериментальные исследования формирования наноструктурных пленок на основе диоксида циркония.....	150
6.2. Результаты моделирования условий формирования наноструктурных покрытий на основе оксида гафния.....	152
6.2.1. Определение углов Прандтля-Майера.....	153
6.2.2. Определение геометрических параметров сопла.....	154
6.2.3 Экспериментальные исследования формирования наноструктурной пленки из оксида гафния с использованием сопла с разворачивающим насадком.....	156
6.3. Результаты исследования наноструктурных и нанокomпозитных пленок на основе оксидов циркония и гафния.....	160
6.3.1. Структура слоев.....	161
6.3.2. Термическая стабильность наноструктурных и нанокomпозитных слоев.....	163
6.3.3. Фазовый состав наноструктурных и нанокomпозитных слоев.....	167
Выводы по главе 6.....	171
ГЛАВА 7. ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МНОГОСЛОЙНОГО ТЕПЛОЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ С ВЕРХНИМ СЛОЕМ ОКСИДА ГАФНИЯ....	172
7.1. Разработка многослойной структуры покрытия.....	172

7.2 Формирование трехслойного теплозащитного покрытия NiCoCrAlY + ZrO ₂ -7% Y ₂ O ₃ + HfO ₂ -9% Y ₂ O ₃	173
7.2.1. Структура трехслойного теплозащитного покрытия.....	174
7.2.2. Нанесение трехслойных покрытий на макеты камер сгорания ЖРД.....	177
7.2.3. Оценка термических напряжений в трехслойном покрытии.....	178
7.3. Формирование и исследование пятислойных теплозащитных покрытий различной толщины.....	180
7.3.1. Структура пятислойных покрытий.....	181
7.3.2. Исследование адгезионной прочности многослойных покрытий.....	184
7.4. Анализ по глубине пятислойного покрытия с помощью метода рентгеновской дифракции.....	188
7.5. Исследование шероховатости пятислойных покрытий.....	190
7.6. Исследования теплофизических свойств и термоциклические испытания нанокompозитного пятислойного покрытия.....	192
7.6.1. Результаты тепловых испытаний.....	192
7.6.2. Структура покрытий после термоциклических испытаний.....	195
7.6.3. Исследования критической нагрузки разрушения после термоциклических испытаний.....	198
7.6.4. Оценка пористости керамического слоя ТЗП с помощью метода БЭТ.....	198
7.7. Термическая обработка пятислойных покрытий и ее влияние на их адгезионную прочность.....	201
7.7.1. Режимы термической обработки.....	201
7.7.2. Структура покрытий после термической обработки.....	202
7.7.3. Критическая нагрузка разрушения покрытий после термической обработки...	203
Выводы по главе 7.....	205
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	207
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	212
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	213
ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Акт об использовании результатов диссертационной работы АО ГНЦ «Центр Келдыша».....	242
ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Акт об апробации результатов диссертационной работы НПО Энергомаш.....	243
ПРИЛОЖЕНИЕ 3. Акт об использовании результатов диссертационной работы в учебном процессе МАИ(НИУ).....	245

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Формирование защитных покрытий на основе таких высокотемпературных материалов, как оксиды циркония, гафния и алюминия является актуальным как для задач атомной энергетики, так и для ракетно-космической техники [1-8]. В атомной энергетике важной задачей является создание покрытий для циркониевых оболочек ТВЭЛов, которые должны защищать их от электрохимической и газовой коррозии и усилить безопасность эксплуатации реакторных установок при повышении температуры. Эта необходимость особенно стала актуальной после аварии на АЭС «Фукусима» в Японии. Теплозащитное покрытие (ТЗП) на основе диоксидов циркония и гафния является перспективным для защиты камер сгорания разрабатываемых жидкостных ракетных двигателей, в том числе двигателя, реализующего беззавесное детонационное горение. Применение диоксида гафния в теплозащитном покрытии, обладающего более высокими температурами плавления и фазовых переходов, по сравнению с диоксидом циркония, позволит снизить тепловую нагрузку на систему охлаждения камер сгорания. Алюминиевые композиционные материалы могут применяться для изготовления различных деталей турбонасосных агрегатов ракетных двигателей, таких как, например, рабочие колеса, втулки, распорки, защелки, упорные пластины. Проблема увеличения их коррозионной стойкости также требует изучения процессов формирования на них защитных керамикоподобных покрытий.

Наноструктурирование обычно способствует улучшению функциональных свойств покрытий [1-5]. Наноструктурированные покрытия характеризуются более однородным распределением пор, поэтому их влияние на структуру покрытия является менее разрушительным, что способствует большей трещиностойкости меньшей теплопроводности. Одной из проблем использования наноструктурированных материалов является их низкая термическая стабильность. При увеличении рабочей температуры происходит рост зерна, и структура становится более «грубой», что нивелирует эффект улучшения функциональных свойств. Кроме того, недостатком материалов на основе стабилизированных оксидов циркония и гафния является частичное или полное испарение оксидов редкоземельных элементов, которые стабилизируют кубическую решетку при высоких температурах [9-11]. Нанокompозитная и комплексно легированная структуры покрытий улучшают их термическую и химическую стабильность, механическую прочность, уменьшают теплопроводность [12-13]. Энтропийная стабилизация многокомпонентных оксидных твёрдых растворов также способствует повышению эксплуатационных характеристик материалов, в том числе, в условиях высоких температур

[10, 14-15]. Использование тройных среднеэнтропийных и высокоэнтропийных систем в покрытиях позволит расширить температурно-концентрационный диапазон стабильности флюоритоподобных твердых растворов на основе диоксидов циркония и гафния. Другим направлением улучшения функциональных свойств покрытий на основе высокотемпературных оксидов является формирование в них градиентной структуры с введением металлокерамических слоев [16-17]. Состав и морфология этих видов покрытий постепенно изменяются от основы к поверхности. Покрытия с градиентом химического состава позволят лучше выдерживать механические нагрузки и изменения объема при тепловых нагрузках.

Исследования по созданию защитных слоев с нанокompозитной и градиентной структурой являются крайне актуальными и входят в число важнейших научно-технологических российских и мировых приоритетов.

Целью работы являлась разработка механизмов формирования нанокompозитных слоев и получение функциональных керамикоподобных покрытий на основе оксидов циркония, гафния и алюминия при плазменных воздействиях в вакууме и электролитах.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Исследовать структуру и термическую стабильность керамикоподобных оксидных покрытий на цирконии, получаемых плазменным электролитическим оксидированием (ПЭО), исследовать влияние легирования циркония ниобием на ПЭО-процесс.

2. Исследовать механизмы инкорпорирования мелкодисперсных частиц Y_2O_3 различного размера из электролита в покрытие при ПЭО и разработать режимы формирования твердого раствора $ZrO_2-Y_2O_3$ в покрытиях при плазменном электролитическом оксидировании циркониево-ниобиевого сплава.

3. Определить закономерности структуры формируемых ПЭО-покрытий на циркониево-ниобиевом сплаве в электролитах–суспензиях с добавками наночастиц и субмикронных частиц Y_2O_3 .

4. Провести механические и электрохимические исследования в различных средах композитных $ZrO_2-Y_2O_3$ покрытий.

5. Исследовать особенности процесса плазменного электролитического оксидирования алюминиевых композиционных материалов, влияние легирующих добавок (Cu, Zr) на характеристики ПЭО-процесса.

6. Исследовать влияние структурной неоднородности спеченных сплавов на структуру, коррозионную стойкость и механические характеристики ПЭО-покрытий на алюминиевых спеченных материалах.

7. Разработать метод формирования наноструктурных и нанокомпозитных керамических и металлокерамических слоев на основе оксидов циркония и гафния при плазменном напылении и исследовать их структуру и термическую стабильность.

8. Разработать композицию градиентного теплозащитного покрытия с переходными нанокомпозитными слоями и провести анализ теплоизолирующих, термоциклических и механических характеристик покрытий.

Научная новизна работы

1. Найдено, что наличие 1% ниобия в цирконии способствует более быстрому (в 3-4 раза) формированию барьерного слоя при плазменном электролитическом оксидировании, что приводит к большей толщине покрытия, чем на цирконии без добавок и ~~большей~~ структурной неоднородности барьерного слоя, что связано с микровключениями β -Nb, обладающими большей теплопроводностью и меньшим удельным сопротивлением.

2. Предложены механизмы формирования покрытия при плазменном электролитическом оксидировании циркониевого сплава в электролите-суспензии с добавками наночастиц Y_2O_3 , преимущественно состоящего из твердого раствора $ZrO_2-Y_2O_3$ и тройной системы $ZrO_2-Y_2O_3-SiO_2$ во внешнем слое покрытий, что доказывает стабилизацию тетрагональной модификации оксида циркония, возрастание микротвердости и критической нагрузки разрушения, и эффект увеличения содержания высокотемпературных фаз ZrO_2 в ПЭО-покрытии с ростом толщины и концентрации нанопорошка оксида иттрия в электролите.

3. Показано, что основным механизмом, способствующим инкорпорированию наночастиц оксида иттрия в формируемый слой, является заполнение электролитом пор и функционирование микропор, а для субмикронных частиц – их попадание в зоны действия микропор со стороны поверхностного слоя, обогащенного оксидом иттрия.

4. Найдены закономерности структурно-наследственной связи «спеченный сплав-покрытие» при формировании коррозионностойкого покрытия плазменным электролитическим оксидированием композиционных материалов на основе алюминия, заключающиеся в замедлении роста напряжения на начальном этапе ПЭО, более позднем формировании $\alpha-Al_2O_3$, наличии градиентной структуры покрытий с металлокерамическими слоями, что подтверждено ядерно-физическими методами.

5. Предложены механизмы формирования наноструктурных и нанокомпозитных слоев на основе оксидов циркония и гафния сверхзвуковым соплом с разворачивающимся насадком, реализующим эффекты течения Прандтля-Майера, в котором интенсивное падение температуры и давления значительно повышает эффективность конденсации наночастиц из паровой фазы напыляемого материала.

6. Установлено, что напыление смеси порошков $ZrO_2-7\% Y_2O_3 + HfO_2-9\% Y_2O_3$ методом плазменного напыления сверхзвуковой струей с разрежением способствует формированию в керамическом слое теплозащитного покрытия областей смешенного состава, обладающих свойствами среднеэнтропийных оксидов, что повышает их термическую стабильность при температуре до 1600 °С по сравнению с покрытиями $ZrO_2-7\% Y_2O_3$ и $HfO_2-9\% Y_2O_3$.

7. С использованием ядерно-физических методов доказано, что добавление нанокомпозитных промежуточных слоев $ZrO_2-7\% Y_2O_3+NiCoCrAlY$ и $ZrO_2-7\% Y_2O_3+HfO_2-9\% Y_2O_3$ в трехслойное теплозащитное покрытие $NiCoCrAlY/ZrO_2-7\% Y_2O_3/HfO_2-9\% Y_2O_3$ создает в нем градиентную структуру, что способствует большей стойкости при механических воздействиях и термоциклических нагрузках.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Теоретически обоснованы механизмы инкорпорирования мелкодисперсных частиц на примере нано и субмикронных частиц оксида иттрия в оксидное покрытие, формируемое при плазменном электролитическом оксидировании циркониевого сплава.

2. Разработаны механизмы формирования на циркониевых сплавах при плазменном электролитическом оксидировании покрытий, преимущественно состоящих из твердого раствора $ZrO_2-Y_2O_3$, что обеспечивает улучшение их функциональных характеристик.

3. Найдены режимы формирования на алюминиевых композиционных материалах коррозионностойких покрытий методом плазменного электролитического оксидирования, позволяющие получать как оксидные покрытия, так и покрытия с переходными металлокерамическими слоями.

4. Разработан способ плазменного напыления в динамическом вакууме, позволяющий наносить теплозащитные покрытия на тонкостенные элементы камер сгорания ЖРД с толщиной стенки ~1 мм.

5. Разработан способ получения градиентного теплозащитного покрытия, имеющего целостную (не слоистую) нанокомпозитную структуру, характеризующуюся плавным переходом (градиентом) химического состава между основными зонами, сформированными при нанесении порошков сплава на основе никеля, диоксида циркония,

стабилизированного оксидом иттрия, и диоксида гафния, стабилизированного оксидом иттрия.

6. Экспериментально обоснован механизм формирования наноструктурных и нанокompозитных покрытий при плазменном напылении сверхзвуковой струей с разрежением, отличающийся тем, что на срезе сверхзвукового сопла плазмотрона устанавливается конический разворачивающийся насадок, внутренняя поверхность которого образует с внутренней поверхностью сопла излом, угол которого обеспечивает условия разворота плазмы и образования наночастиц в пристеночном слое насадка из паровой фазы напыляемого материала.

7. Разработан и используется в АО ГНЦ «Центр Келдыша» метод проведения термоциклических испытаний и анализа теплопроводности ТЗП при повышенных (2200÷2500 К) температурах на основе использования плазмотрона (мощность дугового разряда до 20 кВт), работающего в условиях динамического вакуума (давление в рабочей камере $\sim 10^2$ Па) и в атмосфере.

8. Результаты работы используются в учебном процессе МАИ (НИУ) для подготовки магистров по направлению 24.04.05 «Двигатели летательных аппаратов» и специалистов по направлению 24.05.02 «Проектирование авиационных и ракетных двигателей» в курсах «Технологические исследования и испытания» и «Качество поверхностного слоя».

Достоверность основных положений и научных выводов обеспечивается большим экспериментальным материалом, полученным с использованием современной аппаратуры, надежных и независимых методов исследования, включающих электронную микроскопию, рентгеновский микроанализ, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, рентгеновский структурный анализ, спектрометрию ядерного обратного рассеяния, термический анализ, скретч-тестирование, метод динамического рассеяния света, потенциостатический метод исследования, сравнением и согласием экспериментальных результатов с литературными данными, полученными при сопоставимых условиях.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Закономерности процессов формирования и структуры керамикоподобных покрытий, получаемых плазменным электролитическим оксидированием на циркониево-ниобиевом сплаве и цирконии в широком диапазоне толщин, заключающиеся во влиянии легирования Nb на скорость роста и структурную однородность барьерного слоя ПЭО-покрытия.
2. Закономерности стабилизации высокотемпературных фаз в оксидном покрытии на циркониевом сплаве при плазменном электролитическом оксидировании при инкорпорировании наночастиц и субмикронных частиц оксида иттрия из электролита,

приводящие к улучшению функциональных свойств покрытий за счет формирования твердых растворов $ZrO_2-Y_2O_3$ и $ZrO_2-Y_2O_3-SiO_2$.

3. Механизмы инкорпорирования частиц Y_2O_3 субмикронного и наноразмеров в оксидный слой при ПЭО, приводящие к изменениям структуры ПЭО-покрытия, заключающиеся в формировании поверхностного композитного слоя и градиентной структуры срединного слоя.

4. Закономерности и механизмы синтеза оксидного слоя при плазменном электролитическом оксидировании алюминиевого композиционного материала, заключающиеся в замедлении процесса роста и сохранении в структуре модифицированного слоя металлических включений, в том числе, в результате структурно-наследственной связи алюминиевый композит - оксидное покрытие.

5. Закономерности формирования нанокompозитных покрытий из оксидов циркония и гафния при плазменном напылении с помощью сверхзвуковых сопел с разворотом, создающим течение Прандтля-Майера, в котором интенсивное падение температуры значительно повышает эффективность конденсации наночастиц из паровой фазы напыляемого материала.

6. Закономерности структуры нанокompозитного слоя, в котором при плазменном напылении сверхзвуковой струей с разрежением происходит формирование областей твердого раствора $ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3$ с дефектной структурой флюорита, имеющего свойства среднеэнтропийных оксидов и повышающего термическую стабильность при температуре до 1600 °С.

7. Закономерности формирования градиентной структуры теплозащитного покрытия с верхним слоем оксида гафния, содержащей основные слои и нанокompозитные слои смешанного состава, приводящие к улучшению функциональных свойств покрытия.

Апробация работы

Основные результаты по теме диссертации представлены в 97 работах, в том числе в 33 статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК РФ и в зарубежных изданиях, включенных в базы данных Web of Science и Scopus, в 7 патентах РФ на изобретение и в 45 статьях в трудах конференций. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на 57 отечественных и международных научных конференциях, совещаниях и семинарах с 2010 по 2021 г., среди которых 42 - 48 Международные конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (Москва, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018), XIX - XXIV Международные конференции "Взаимодействие ионов с поверхностью" (Москва, 2011, Ярославль, 2013, Москва, 2015, 2017), 11-15 Международные конференции «Пленки и

покрытия» (Санкт-Петербург, 2013, 2015, 2017, 2019, 2021), 10-12 Всероссийские смеждународным участием научно-технические конференции «Быстрозакаленные материалы и покрытия» (Москва, 2011, 2012, 2013), 14 - 18 Международные научно-технические конференции «Быстрозакаленные материалы и покрытия» (Москва, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021), Международная Звенигородская конференция по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу (Звенигород, 2016), Международная объединенная конференция V конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» и IV конференция «Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации поверхностей» (Иваново, 2013), 14th International Conference on Plasma Surface Engineering (PSE 2014) (Garmisch-Partenkirchen, Germany, 2014), XX научно-техническая конференция молодых ученых и специалистов РКК «Энергия» имени С.П. Королева, (Королев, 2014), 2-7 Международные конференции «Плазменные, лазерные исследования и технологии» (Москва, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021), 11th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering, (Jeju Island, the Republic of Korea, 2017), Международная конференция «Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей» (Кострома, 2016), XXXIII International Conference on Equations of State for Matter (Elbrus and Tegenekli, 2018), 24-25 Всероссийские научно-технические конференции с международным участием «Вакуумная техника и технологии» (Санкт-Петербург, 2017, 2018), XXI конференция «Взаимодействие плазмы с поверхностью» (Москва, 2018), 9th International Conference On Technological Advances Of Thin Films and Surface Coatings (Shenzhen, China, 2018), Пятый междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии", (Москва, 2019).

Основные результаты диссертации с достаточной полнотой отражены в следующих статьях и патентах на изобретение [18-78].

Публикации и личный вклад автора

Основные научные результаты диссертации получены автором лично или при определяющем вкладе со стороны автора. Все экспериментальные исследования планировались и выполнялись при непосредственном участии автора, под её руководством, или в сотрудничестве с научным консультантом, профессором Борисовым А.М., в том числе под руководством автора в Центре коллективного пользования АО ГНЦ «Центр Келдыша». Автор принимала непосредственное участие в постановке задач работы обработке полученных результатов, их анализе и обобщении, формулировке выводов и научных положений.

ГЛАВА 1. МОДИФИЦИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ, ГАФНИЯ И АЛЮМИНИЯ

Нанокompозитная и комплексно легированная структуры теплозащитных и коррозионностойких покрытий способствует улучшению их термической и химической стабильности, механической прочности, уменьшению теплопроводности [1]. Основным недостатком материалов на основе стабилизированных оксидов циркония и гафния является частичное или полное испарение оксидов редкоземельных элементов, которые стабилизируют кубическую решетку при высоких температурах. Новыми перспективными классами материалов являются высокоэнтропийные и среднеэнтропийные оксиды [10, 15]. Обычно это однофазные оксидные системы, содержащие 3-5 или более катионов. Энтропийная стабилизация многокомпонентных оксидных твердых растворов способствует повышению эксплуатационных характеристик материалов, в том числе, в условиях высоких температур. Использование тройных и высокоэнтропийных систем в покрытиях позволит расширить температурно-концентрационный диапазон стабильности флюоритоподобных твердых растворов на основе диоксидов циркония и гафния.

В настоящее время методы газотермического напыления (ГТН), электронно-лучевого напыления (ЭЛО), а также комбинированные методы ГТН и ЭЛО, магнетронное распыление, а также эпитаксиальные методы наиболее часто используются для формирования теплозащитных покрытий на основе оксидов циркония, гафния и алюминия [1-6]. Метод плазменного электролитического оксидирования перспективен для получения коррозионностойких покрытий из оксида алюминия и диоксида циркония [7-8]. При этом наноструктурные и нанокompозитные покрытия все чаще формируются комбинированными методами нанесения покрытий, например, объединенным методом плазменного напыления и физического осаждения их газовой фазы, плазменным электролитическим оксидированием - электрофоретическим осаждением, реализуемым при формировании покрытий в электролитах-суспензиях.

В Главе 1 рассмотрены свойства высокотемпературных оксидных систем, основные методы формирования покрытий на их основе и методы улучшения их функциональных характеристик.

1.1. Перспективные высокотемпературные оксидные системы

1.1.1. Система ZrO_2 - Y_2O_3

Оксид циркония имеет структуру типа «флюорит», в которой катионы формируют гранецентрированную кубическую структуру с анионами, занимающими тетраэдрические позиции. Флюоритовая кристаллическая решетка может быть устойчивой при определенном соотношении между радиусом катиона и радиусом аниона ($r_k/r_a \geq 0.73$). При меньшем значении соотношения расстояние между ионами кислорода будет мало, и в результате электростатического отталкивания будет происходить искажение структуры. В случае диоксида циркония ионный радиус Zr^{4+} слишком мал (соотношение $\approx 0,66$), чтобы поддерживать кубическую структуру при низких температурах, и происходит фазовый переход в моноклинную фазу. До $1170^\circ C$ для диоксида циркония характерна моноклинная модификация m ($\rho = 5,68$ г/см³), в интервале температур $1170 - 2370^\circ C$ – тетрагональная t ($\rho = 6,10$ г/см³), а при температурах более $2370^\circ C$ – кубическая c ($\rho = 6,27$ г/см³). Переход из t в m сопровождается значительным увеличением объема (3 - 5%) выше предела упругости, в результате чего происходит растрескивание материала, поэтому чистый диоксид циркония имеет ограниченную применимость [79 - 82].

Для стабилизации кубической структуры диоксида циркония, катионы Zr^{4+} необходимо частично заменить катионами большего размера, что позволит увеличить расстояние между ионами кислорода. Это возможно также при образовании вакансий в анионной подрешетке. Предотвратить разрушающий фазовый переход в диоксиде циркония возможно добавками оксидов, к примеру, катионы которых имеют меньшую валентность. Наиболее часто используют CaO , MgO , Y_2O_3 , Sc_2O_3 , CeO_2 [83-85].

Наиболее широкое применение получила система ZrO_2 - Y_2O_3 (YSZ) в связи с высокой химической стабильностью, инертностью, твердостью и высокой ионной проводимостью при повышенных температурах [86- 89]. Ее используют в качестве верхних термобарьерных слоев теплозащитных покрытий [90-93], в качестве электролита в твердооксидных топливных элементах [94-96], в химических сенсорах [97], в качестве подзатворного диэлектрика полевых транзисторов [98], в медицине [99-100] и д.р.

Система ZrO_2 - Y_2O_3 представляет собой твердый раствор замещения, в котором катионы Y^{3+} замещают Zr^{4+} , в результате чего происходит формирование кислородных вакансий в анионной подрешетке, образующиеся из-за необходимости зарядовой компенсации (рис. 1.1). Ионы Y^{3+} имеют радиус больше ($0,96 \text{ \AA}$), чем у Zr^{4+} ($0,78 \text{ \AA}$), что создает искажения кристаллической решетки и удлиняет связи с кислородом в результате смещения ионов кислорода в сторону положительно заряженной вакансии: параметр a

увеличивается, а параметр c уменьшается. Для двух замещающих катионов иттрия создается одна кислородная вакансия. Кислород-ионная проводимость твердых растворов на основе диоксида циркония обусловлена как раз наличием в их анионной подрешетке кислородных вакансий. Эта способность значительно возрастает с повышением температуры.

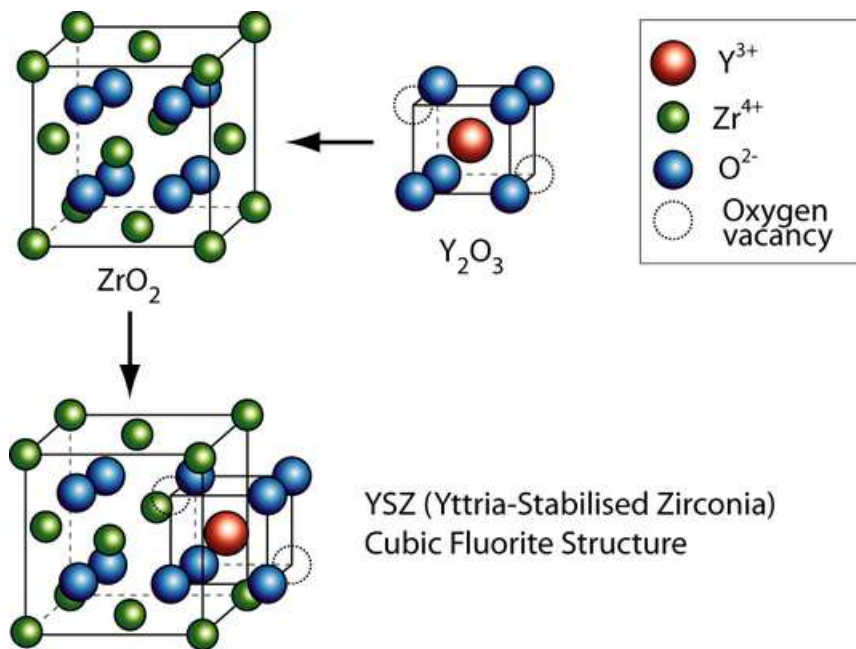


Рисунок 1.1 - Формирование оксидной системы ZrO_2 - Y_2O_3 [83].

В кубических твердых растворах параметр решетки кристаллов практически линейно увеличивался с ростом концентрации стабилизирующего оксида [101-102]. При недостаточном количестве стабилизирующей добавки возможно формирование смеси фаз m и t , трансформируемой t (подвержена мартенситному переходу) и нетрансформируемой t' фаз (рис. 1.2).

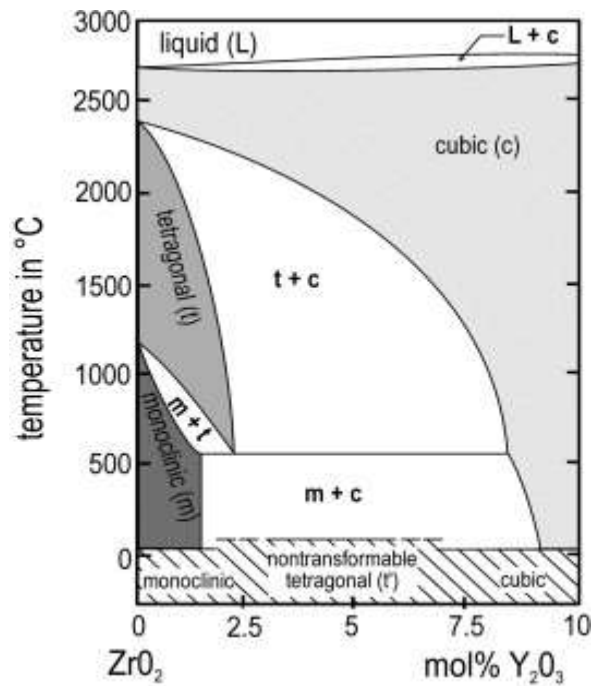


Рисунок 1.2. - Диаграмма состояния ZrO_2 - Y_2O_3 при молярной доле оксида иттрия до 10% [83].

Концентрация стабилизатора в нетрансформируемой t' фазе выше, она характеризуется меньшим параметром тетрагональности $c/\sqrt{2}a$. Зависимость параметра тетрагональности $c/\sqrt{2}a$ от содержания оксида иттрия в твердом растворе по данным [102] показана на рис. 1.3. Обычно для трансформируемой t фазы это соотношение выше 1.014, она превращается в моноклинную фазу, в том числе, при механических напряжениях. Частично стабилизированный диоксид циркония показывает высокую термостойкость, высокое сопротивление разрушению и термоциклическую стойкость, поэтому наиболее часто применяется в ТЗП, а в связи с высокой твердостью в качестве структурной керамики в зубном протезировании и реактивных двигателях [88, 103].

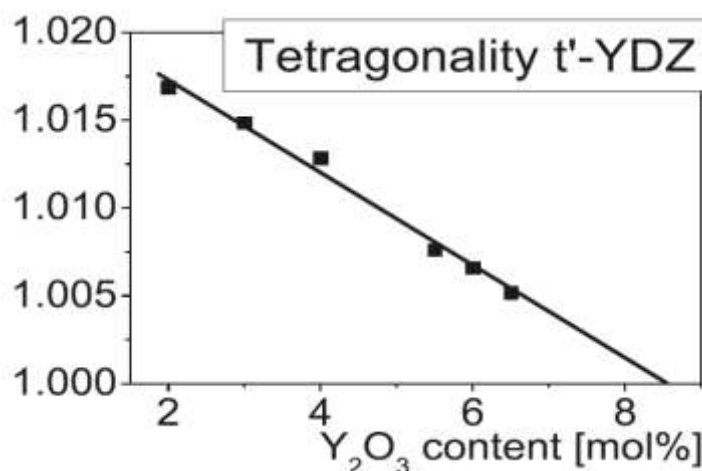


Рисунок 1.3 – Зависимость параметра тетрагональности $c/\sqrt{2}a$ от содержания оксида иттрия в твердом растворе [102].

При дальнейшем увеличении концентрации Y_2O_3 образуется двухфазная область твердого раствора нетрансформируемой тетрагональной фазы t' и кубической c -фазы. При содержании оксида иттрия более 7 % возможна стабилизация c -фазы и формирование однофазных кубических растворов со структурой флюорита. При дальнейшем увеличении содержания оксида иттрия происходит формирование фазы $Zr_3Y_4O_{12}$, имеющей гексагональную структуру [86].

Известен также механизм стабилизации t - и c -фаз диоксида циркония при комнатной температуре без добавок оксидов формированием наноразмерного зерна [83, 104-105]. Для стабилизации t и c фаз при комнатной температуре размер зерна не должен превышать 10-17 нм, поскольку внутри зерна должно быть достаточное гидростатическое давление.

1.1.2 Система HfO_2 - Y_2O_3

Диоксид гафния обладает высокой температурой плавления, высокой химической стабильностью при нагревании, кроме того, является технологически важным материалом в ядерной промышленности, что связано с его большим сечением поглощения нейтронов [106-108]. Керамика на основе HfO_2 может служить высокоэффективным огнеупором для футеровки печей и комплектующих высокотемпературного термического анализа [109]. Оксид гафния термически стабилен в контакте с Si и его рассматривают в качестве материала для нового подзатворного диэлектрика полевых транзисторов, поскольку его основное преимущество перед кремниевым предшественником - значительно более высокая диэлектрическая проницаемость [110-112]. Температура плавления и фазовых переходов диоксида гафния выше, чем для диоксида циркония, а теплопроводность ниже, что делает его перспективным материалом верхнего теплозащитного слоя ТЗП [107-108, 113-115]. Сравнение свойств оксида циркония и оксида гафния приведено в табл. 1.1. Для оксида гафния переход из моноклинной в тетрагональную фазу происходит при температуре более 1650 °C (на ~ 480° C выше, чем для оксида циркония), а при ~ 2550 °C, соответственно, в кубическую модификацию (на ~ 180 ° C выше, чем для диоксида циркония). Изготовление из него термобарьерных слоев ТЗП может позволить повысить температуру на внешней границе покрытия, увеличить его термическое сопротивление и трещиностойкость.

Изменение плотности оксида гафния при переходе из тетрагональной фазы в моноклинную составляет ~ 3 %, что ниже, чем в случае диоксида циркония, поэтому объемные изменения оксида гафния при температурах более 1500 ° C должны быть менее

разрушительными. Меньшее тепловое расширение может создавать дополнительное сопротивление к быстрым изменениям температуры по сравнению с диоксидом циркония.

Таблица 1.1 — Сравнение свойств диоксида циркония и диоксида гафния [106-114]

Характеристика	Оксид циркония	Оксид гафния
Температура плавления, °С	2710	2800
Температуры фазовых переходов, °С		
моноклинная — тетрагональная	1170	1650
тетрагональная — кубическая	2370	2550
Изменение объема материала при фазовом переходе моноклинная — тетрагональная фаза, %	5.7	3.4
Усредненный температурный коэффициент линейного расширения, 10^{-6} K^{-1} (25 – 1000 °С)	9	5

Температура $t-t$ перехода оксида гафния может быть определена с большой точностью из-за его мартенситного характера (30°С ~ для HfO_2 , а для ZrO_2 ~ 100°С). Однако, чтобы предотвратить этот фазовый переход оксид гафния, подобно оксиду циркония, может быть стабилизирован оксидными добавками. Стабилизация высокотемпературных фаз может быть проведена катионами с валентностью ниже, чем у Hf^{+4} , к примеру, путем добавления CaO , MgO , Y_2O_3 [106, 116-117]. HfO_2 , стабилизированный Y_2O_3 (YSH), больше устойчив к дестабилизации при высоких температурах, чем CaO - или MgO - стабилизированный HfO_2 [115]. При добавках Y_2O_3 <2 мол.% для оксида гафния характерна моноклинная модификация, при добавках <3 мол.% Y_2O_3 - тетрагональный твердый раствор (при 1600 ° С). Кубический твердый раствор формируется при добавках 15-50 % Y_2O_3 при 1500 ° С и 10-55 % Y_2O_3 при 1800° С (рис. 1.4). При увеличении содержания оксида иттрия можно получить упорядоченную структуру $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ типа «пирохлор», которая также является перспективной для высокотемпературных применений [118]. Температура разложения эвтектоида ~1350 ° С, что значительно выше, чем в системе ZrO_2 - Y_2O_3 .

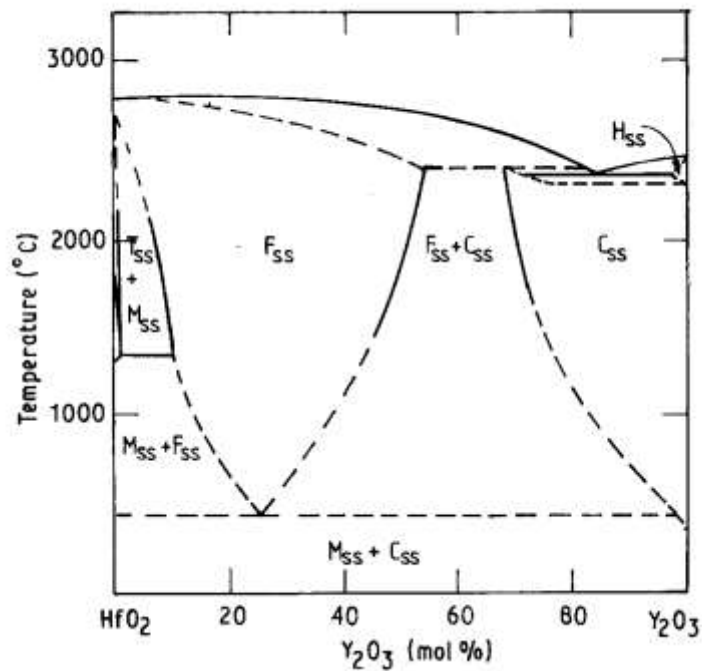


Рисунок 1.4 – Диаграмма состояния HfO₂-Y₂O₃ [106].

HfO₂ имеет также два полиморфных превращения при высоком давлении, оба из которых имеют орторомбическую симметрию и обозначаются как I и II, соответственно [119]. Группа I имеет искаженную структуру флюорита, подобную моноклинной фазе. Фазовый переход сопровождается уменьшением объема на 3,5% объема. II фаза обладает орторомбической структурой, в которой ионы гафния находятся в девятикратной симметрии. При комнатной температуре II формируется при давлении выше 30 ГПа. При сжатии HfO₂ при высоком давлении и высокой температуре возможно получение обеих фаз. I переходит в II при давлении выше 14,5 ГПа, давление перехода почти не зависит от температуры. II стабильна до 1800 ° C при 21 ГПа. I-II-переход сопровождается уменьшением на 8% объема. Фаза II является перспективным кандидатом для получения сверхтвердых материалов.

Результаты исследования проницаемости кислорода для оксида гафния очень схожи с результатами, полученными для диоксида циркония [120]. Кислород диффундирует в оксиде гафния за счет миграции по вакансиям ионов кислорода [121]. Было показано, что подвижность кислородных вакансий (и, следовательно, коэффициент диффузии) имеет более высокую энергию активации при более высоких концентрациях легирующей примеси.

В работе [122] исследовали теплопроводности слоев $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ с содержанием оксида иттрия 5, 10, 15, 20 и 25 мол.% при высоких температурах с целью дальнейшего применения в качестве ТЗП. Покрyтия $\text{HfO}_2\text{-5\% Y}_2\text{O}_3$ содержали тетрагональную фазу диоксида гафния с небольшими примесями моноклинной фазы (2-3 мол.%), а $\text{HfO}_2\text{-15\% Y}_2\text{O}_3$ и $\text{HfO}_2\text{-25\% Y}_2\text{O}_3$ характеризовались кубической фазой. Материалы показали снижение теплопроводности с ростом температуры и с увеличением содержания оксида иттрия: наименьшая теплопроводность получена для материала $\text{HfO}_2\text{-25\% Y}_2\text{O}_3$.

Оксид гафния менее подвержен спеканию, чем диоксид циркония. К примеру, спекание покрyтия $\text{HfO}_2\text{-7,5\% Y}_2\text{O}_3$, полученного методом электронно-лучевого напыления, начинается при 1400 °С, что проявляется в соединении колоннообразных кристаллов и выше минимум на 100 °С по сравнению с 8YSZ покрyтием [6]. Также оксид гафния обладает более длительной стойкостью при термоциклических испытаниях, выдерживает испытания при 2600 °С, как было показано в [107]. В работе [123] слои $\text{HfO}_2\text{-27\% Y}_2\text{O}_3$ также показали лучшее сопротивление спеканию по сравнению со стандартным $\text{ZrO}_2\text{-8\% Y}_2\text{O}_3$. Поскольку для керамического спекания требуется транспортировка катионов, стабильность керамических материалов (как примесей, так и основного керамического материала) прежде всего влияет на скорость спекания. Существует тесная взаимосвязь между химическим составом оксидов, фазовой стабильностью и скоростью спекания. Оксиды на основе гафния обладают более высокой химической стабильностью и более низкими парциальными давлениями кислорода для перехода ионной проводимости в электронную проводимость по сравнению с оксидом циркония, поэтому слои из оксида гафния показывают более низкие скорости спекания.

1.1.3 Система $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$

Отличия кристаллических решеток ZrO_2 и HfO_2 очень малы в связи с эквивалентной валентностью и почти одинаковыми ионными радиусами Zr^{+4} и Hf^{+4} . По этой причине в системе $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2$ могут образовываться непрерывные твердые растворы замещения [124]. Введение диоксида гафния в материалы на основе ZrO_2 увеличивает температуру плавления, температуры фазовых переходов (рис. 1.5), уменьшая объемные эффекты этих переходов. Кроме того, параметры моноклинной решетки a , b и c уменьшаются при увеличении концентрации оксида гафния в твердом растворе [125]. Добавки оксида гафния вызывают небольшое снижение проводимости флюоритоподобного твердого раствора по сравнению с $\text{ZrO}_2\text{-8Y}_2\text{O}_3$.

Для дальнейшего расширения температурного диапазона системы ZrO_2-HfO_2 проводят стабилизацию высокотемпературных фаз добавками оксидов, аналогично стабилизации оксидов циркония и гафния, формируя тройные системы. Использование тройных систем в покрытиях позволит расширить температурно-концентрационный диапазон стабильности флюоритоподобных твердых растворов на основе диоксида циркония и гафния. Перспективной тройной системой является $ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3$ [9, 126-130]. Установлено, что частичная замена катионов циркония гафнием в кристаллической решетке системы $ZrO_2 - 7-15\text{мол.}\%HfO_2$ препятствует росту зерен [130], а частичная замена ионами Y^{+3} , имеющими радиус больше, чем у Hf^{+4}/Zr^{+4} , создает искажения кристаллической решетки и усиливает удлинение связи с кислородом в тройной системе $ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3$ [1, 131]. При невысоком содержании оксида гафния в твердом растворе (менее 15 мол%) и высоком содержании оксида иттрия в системе $ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3$ возможно формирование фазы $(Zr,Hf)_3Y_4O_{12}$. Фаза формируется из дефектной структуры типа «флюорит» путем упорядочения кислородных вакансий с образованием ромбоэдрической ячейки [126].

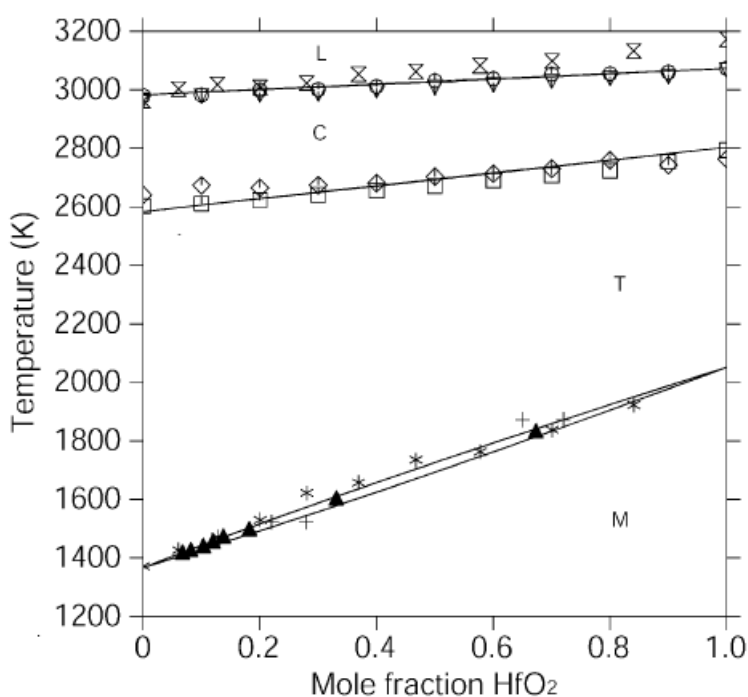


Рисунок 1.5 – Фазовая диаграмма системы ZrO_2-HfO_2 [124]. М- моноклинная фаза, Т – тетрагональная фаза, С – кубическая фаза, L – жидкая фаза.

В [128] найдено, что для системы $ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3$ флюоритоподобная фаза стабильна вплоть до 1500 °С при содержании оксида гафния до 20 мол.%. В [9] было показано, что при мольном соотношении 0,15: 0,60: 0,25 компонентов $HfO_2 -ZrO_2 -Y_2O_3$ в

диапазоне температур 1100-2800 К материал не разлагается, не претерпевает деструктивный полиморфный переход при низких температурах и сохраняет физико-химические свойства, что перспективно для разработки передовых высокотемпературных материалов. Начало селективного испарения данной системы замечено при 2925 К [129]. Таким образом, тройная система перспективна как и для получения теплозащитных покрытий [1, 132-133], так и в качестве твердых электролитов, способных работать в широком температурном интервале 500-1500 °С [128].

1.1.4 Другие перспективные оксидные системы

В последнее время большое внимание уделяется оксидным материалам с кубической структурой пироклора ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Pr}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и др.) [134-143]. Наиболее хорошо исследован $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, кристаллическая структура которого состоит из угловых октаэдров ZrO_6 и ионов La^{3+} , заполняющих отверстия, которые образованы октаэдрами 6ZrO_6 . Материал может в значительной степени выдерживать наличие вакансий La^{3+} , Zr^{4+} и O^{2-} без фазовых превращений. La^{3+} и Zr^{4+} могут быть заменены множеством других элементов с подобными ионными радиусами. Во многих работах рассматривают $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ в качестве термобарьерных слоев ТЗП [122, 134-141]. Материалы являются фазоустойчивыми вплоть до плавления и часто имеют еще более низкую теплопроводность, чем YSZ, однако температуры их плавления в основном ниже, чем у ZrO_2 и HfO_2 . Теплопроводность $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ниже, чем у YSZ, однако, как было показано в работе [122], в случае плазменного покрытия увеличивается почти в 2 раза при испытаниях при температуре 1575 °С, что связано с процессом спекания [75]. Кроме того, покрытия $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ не показывают более продолжительный срок службы при термоциклировании, чем YSZ, что может быть объяснено его относительно низким КТР [134]. Один из успешных способов увеличения термоциклической стойкости покрытий со слоями на основе $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ - создание слоистых или градиентных покрытий с YSZ, где оксидный материал со структурой пироклора является верхним слоем [122, 135-136]. Исследование $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ показало его более высокую устойчивость к проникновению кислорода по сравнению с YSZ благодаря наличию стабильных пар Френкеля в его структуре, которые требуют более высокой энергии активации для переноса кислорода [144].

Оксид алюминия часто используют в качестве огнеупорных керамических материалов, а также для создания твердых, износостойких и коррозионностойких покрытий. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ является наиболее термодинамически стабильной фазой среди всех

оксидов алюминия, имеющей очень высокую твердость и химическую инертность. Кроме того, Al_2O_3 может существовать в ряде метастабильных низкотемпературных фаз: η , γ , δ , θ , β , κ , χ [145-149] (рис. 1.6). γ - Al_2O_3 также представляет интерес и используется в качестве катализаторов, носителей катализаторов, покрытий и адсорбентов [149-150].

Плазменное покрытие из оксида алюминия может содержать также нестабильные фазы, как γ - и δ - Al_2O_3 , которые переходят в α - Al_2O_3 во время термоциклических испытаний, что сопровождается значительным изменением объема (~15%) [151]. Легирование оксидами переходных металлов, таких как Cr_2O_3 , Fe_2O_3 и TiO_2 , может только частично стабилизировать α -фазу [134]. Оксид алюминия имеет относительно высокую теплопроводность и низкий коэффициент теплового расширения по сравнению с YSZ. Добавление определенного количества оксида алюминия в YSZ увеличивает твердость и прочность сцепления покрытия.

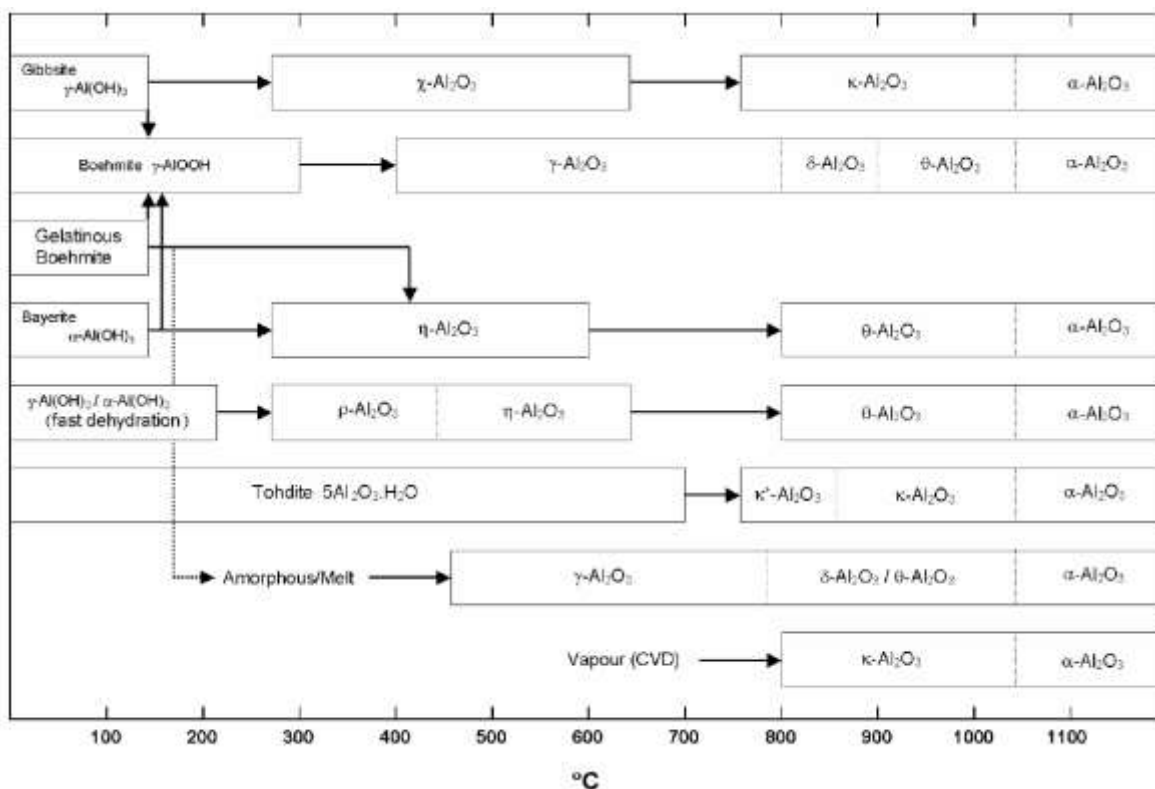


Рисунок 1.6 - Последовательность фазовых переходов оксида алюминия из гидроксидов в корунд при термообработке [149].

Смешанный оксид алюминия и кремния - муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) характеризуется низкой плотностью, высокой термической стабильностью, химической стойкостью, низкой теплопроводностью, удовлетворительной прочностью и невысокой ползучестью. По сравнению с YSZ, муллит имеет значительно более низкий коэффициент теплового расширения и более высокую теплопроводность, однако, является намного более

кислородостойким, чем YSZ. Испытания, имитирующие работу газотурбинного двигателя, показали, что долговечность покрытия из муллита значительно длиннее, чем YSZ, до температуры 1000 °С, а при более высоких температурах срок службы муллитового покрытия значительно меньше срока службы YSZ. Это связано с кристаллизацией муллита, сопровождающейся уменьшением объема и приводящим к растрескиванию и разуплотнению [134, 152]. В работе [122] муллит использовали в качестве промежуточного слоя в покрытии с верхним слоем $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Редкоземельные оксиды (La_2O_3 , CeO_2 , Pr_2O_3 и Nb_2O_5) часто используют для стабилизации диоксида циркония, а также для комплексного легирования YSZ. Большинство оксидов редкоземельных элементов обладают полиморфизмом при повышенных температурах.

1.1.5 Высокоэнтропийные оксиды

Новым перспективным классом материалов являются высокоэнтропийные оксиды [10, 15, 153-158]. Обычно это однофазные оксидные системы, содержащие 4-5 или более катионов, конфигурационная энтропия которых S_{config} выше $1.5R$ (R – универсальная газовая постоянная). Конфигурационная энтропия оксидной системы может быть вычислена с помощью следующего выражения:

$$S_{\text{config}} = -R \left[\left(\sum_{i=1}^N x_i \ln x_i \right)_{\text{cation-site}} + \left(\sum_{j=1}^M x_j \ln x_j \right)_{\text{anion-site}} \right]$$

где x_i и x_j мольные доли присутствующих элементов в катионных и анионных узлах, соответственно, R – универсальная газовая постоянная.

Максимальное значение S (для данного состава) может быть достигнуто, когда все элементы присутствуют в эквимольной пропорции.

Материалы с $S_{\text{config}} \geq 1,5 R$ классифицируют как «высокоэнтропийные», материалы с $1,5 R > S_{\text{config}} \geq 1 R$ как «среднеэнтропийные», и материалы с $S_{\text{config}} < 1 R$ как системы с «низкой энтропией» [15, 155-156]. Энтропийная стабилизация многокомпонентных оксидных твёрдых растворов позволяет получать материалы с высокими эксплуатационными характеристиками, в том числе, в условиях высоких температур. В настоящее время известны высокоэнтропийные оксиды со следующими типами структур: каменной соли, флюорита, биксбиита, пирохлора, магнетоплюмбита, перовскита, шпинели [153].

В [15] на примере системы $(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$ показано, что энтропийная стабилизация влияет не только на фазовую стабильность, но и на другие свойства материалов, например, теплопроводность. Индуцированный зарядовый беспорядок в высокоэнтропийных оксидах способствует уменьшению теплопроводности. Это открывает новые возможности улучшения характеристик термоэлектрических и теплозащитных материалов. В [153] найдено, что теплопроводность многих высокоэнтропийных систем ниже, чем для YSZ. Это связано с рассеянием фононов в многокомпонентной структуре, отличающийся массовой разупорядоченностью и искажениями решетки. Твердость высокоэнтропийных систем обычно выше, чем для индивидуальных компонентов. В работе [154] исследованы различные флюоритовые высокоэнтропийные системы. Например, высокие плотность и твердость (13.6 ГПа) при искровом плазменном спекании показала система $(\text{Hf}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Ce}_{0.25})(\text{Y}_{0.25})\text{O}_{2-\delta}$, а низкую теплопроводность (1.1 Вт/м·К) – система $(\text{Hf}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Ce}_{0.25})(\text{Y}_{0.125}\text{Ca}_{0.125})$. Замечено значительное уменьшение размера зерна при переходе от YSZ к высокоэнтропийной системе $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ce}_{0.2})(\text{Y}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})\text{O}_{2-\delta}$.

Одной из проблем использования наноструктурированных материалов является их низкая термическая стабильность. При увеличении температуры происходит рост зерна, и структура становится более «грубой», что часто нивелирует эффект улучшения функциональных свойств. Создание высокоэнтропийной структуры может позволить расширить температурный диапазон работы наноструктурных материалов. В последнее время большое внимание уделяется совмещению эффектов легирования и наноструктурирования (рис. 1.7). Высокоэнтропийные оксиды обычно характеризуются слабой диффузией, сильным искажением кристаллической решетки, эффектами «коктейля» [10]. Данные особенности приводят к замедлению роста зерна, сохранению наноразмерности зерна в покрытии, а также однофазности, стабилизации фазы, улучшению термической стабильности, уменьшению теплопроводности, сохранению уровня твердости даже при легировании более мягкими компонентами.

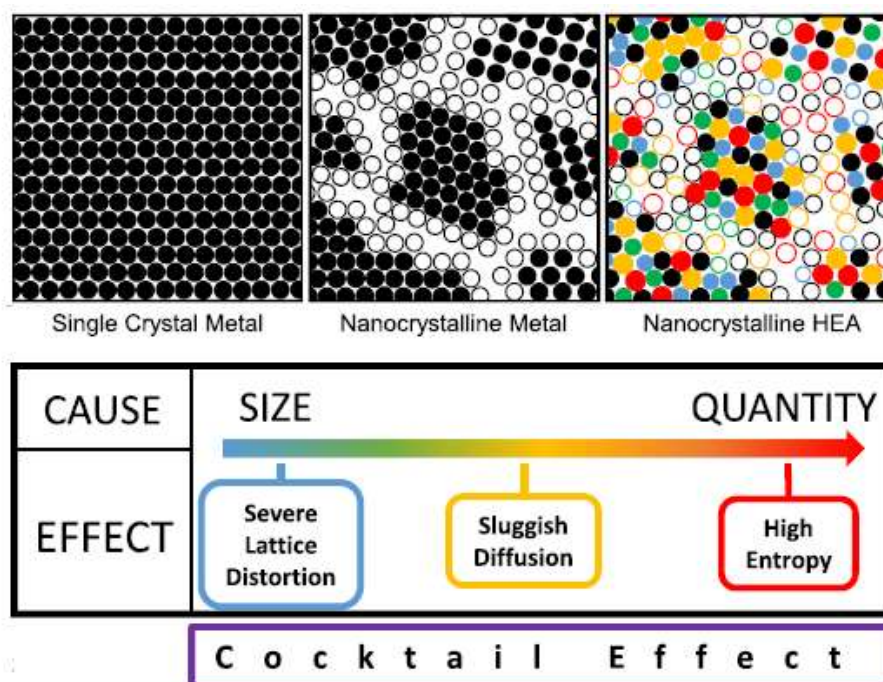


Рисунок 1.7 - Возможный путь улучшения характеристик оксидных систем [10].

Высокие температуры благоприятны для образования высокоэнтропийных систем или систем со средней энтропией (однофазные). Однако, в качестве методов формирования высокоэнтропийных и среднеэнтропийных материалов рассматривают широкий ряд методов, в том числе механическое легирование, искровое плазменное спекание, газотермическое напыление, электроосаждение, методы интенсивного деформационного воздействия, физического осаждения из газовой фазы, магнетронное распыление и др. [10].

1.2 МЕТОДЫ УЛУЧШЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ

В настоящее время методы газотермического напыления (ГТН) (в том числе плазменное напыление в разреженной атмосфере, суспензионное плазменное напыление, плазменное напыление-физическое осаждение из газовой фазы), электронно-лучевого напыления (ЭЛО), комбинированные методы ГТН и ЭЛО, магнетронное распыление, а также эпитаксиальные методы часто используются для формирования пленок и покрытий на основе оксидов циркония, гафния и алюминия. Для формирования покрытий в широком диапазоне толщин наиболее часто используют методы ЭЛО, ГТН и ПЭО. Для улучшения функциональных свойств теплозащитных покрытий используют следующие механизмы: формирование многослойной или градиентной структуры, наноструктурирование, кластеризация дефектов в покрытии за счет формирования многокомпонентной структуры

и др. (рис. 1.8). При этом, для формирования покрытия часто используют несколько технологий нанесения, что связано с различной функциональностью наносимых слоев одного покрытия, возможностью получения пористой, слоистой, столбчатой, пористой, плотной и других типов структуры. Метод плазменного электролитического оксидирования часто используют для получения коррозионностойких, износостойких, биосовместимых, антифрикционных покрытий из оксида алюминия и диоксида циркония.



Рисунок 1.8 - Методы улучшения функциональных свойств ТЗП на основе YSZ.

1.2.1. Формирование многослойной структуры

Многими исследованиями показано, что термоциклическая стойкость покрытия заметно возрастает при переходе к многослойности [9-11]. В теплозащитных покрытиях слоистая периодичность в покрытии может уменьшить фонный транспорт, что приводит к уменьшению теплопроводности. Кроме того, возможно формирование покрытий, различные слои которых выполняют различные функции: теплозащита, коррозионная стойкость, эрозионная стойкость и др. Теплоизоляционные свойства покрытий, получаемых плазменным напылением, обычно выше, чем в случае электронно-лучевого осаждения. Это определяется тем, что в получаемой слоистой структуре поры преимущественно расположены параллельно поверхности и сопровождаются микротрещинами и тонкими границами зерен.

Один из методов, позволяющих получить слоистое покрытие при ЭЛО, это периодическое прерывание непрерывного потока пара путем перевода образца вдаль от облака пара в течение короткого периода времени (30-60 с), а затем повторное введение образца в облако паров. Из-за этого разрыва и тепловых флуктуаций происходит новое

зернообразование. Другой вариант состоит в том, чтобы периодически прерывать непрерывный поток облака пара с использованием механизма "затвора" [159].

Усовершенствованной разновидностью ЭЛО является способ направленного осаждения, где струя газа истекает из сопла в вакуумную камеру и движется над поверхностью материала, испаряемого электронным лучом. Для таких покрытий увеличивается сопротивление к скалыванию за счет увеличением площади контакта столбчатых кристаллитов с нижележащим слоем, уменьшается газопроницаемость и теплопроводность (до 0,8 Вт/(м·К) для YSZ) [160]. В работе [161] получено покрытие YSZ, которое состоит из нескольких слоев, кристаллиты в которых расположены под углом относительно друг друга («зиг-заг»). Такая структура достигалась изменением угла наклона подложки к паровому потоку (45° и -45°) и позволила снизить теплопроводность покрытия.

В большинстве структур многослойных ТЗП материалы слоев, соединяющих керамические слои, выбирают таким образом, чтобы материал, имеющий меньший коэффициент теплового расширения, располагался в зоне действия более высоких температур, а материал, имеющий больший коэффициент теплового расширения, находился в зоне действия меньших температур. В качестве верхнего слоя многослойных ТЗП в настоящее время часто выбирают $Gd_2Zr_2O_7$ и $La_2Zr_2O_7$, а в качестве внутреннего промежуточного используют YSZ [162-167]. Трехслойные покрытия показывают более длительный термоциклический срок службы по сравнению со стандартным покрытием на основе YSZ. Также в качестве верхнего слоя в трехслойном ТЗП рассматривают другие материалы со структурой пироклора, как $Sm_2Zr_2O_7$ [168], $Gd_x(Zr_xHf_y)O_z$ [169] и $La_2(Zr_{0.7}Ce_{0.3})O_7$ [170]. В трехслойном ТЗП, предложенном в [171], между связующим и верхним керамическим слоем на основе YSH наносят слой керметной композиции из оксида гафния и плакированного никелем вольфрама с содержанием никеля 6÷10 мас.%. В работе [172] предложена 4-х слойная структура ТЗП, где термобарьерный слой включает 3 подслоя: 8YSZ, $Gd_2Zr_2O_7$ и $Y_3Al_5O_{12}$, каждый из которых предназначен для обеспечения различных функций - улучшенной вязкости разрушения, низкой теплопроводности и высокой эрозионной стойкости. В четырехслойном покрытии, предложенном в [173], присутствуют металлокерамический слой из смеси никелевого сплава и оксидов алюминия и иттрия, и их соединений, внутренний керамический из YSZ и верхний керамический слой, полученный из порошка, содержащего YSZ и муллит. Наличие компоненты смешанного оксида позволило уменьшить плотность теплозащитного покрытия и его теплопроводность. В [174] предложены четырёхслойные структуры покрытий с плотным верхним слоем $Gd_2Zr_2O_7$, и промежуточными плотным YSZ и пористым YSZ или $Gd_2Zr_2O_7$ для уменьшения теплопроводности. В [175] найдено, что покрытие с верхним слоем $Gd_2Zr_2O_7$ имеет

меньшую эрозионную стойкость, по сравнению с YSZ. Поэтому верхний дополнительный слой многослойного покрытия часто выполняет функцию увеличения эрозионной стойкости или коррозионной стойкости. К примеру, в [176] формировали верхний слой Al на поверхности слоя YSZ методом магнетронного напыления. В работе [177] исследовали теплопроводящие свойства многослойных ТЗП, верхний керамический слой которых состоял из тонких чередующихся слоев YSZ и Al_2O_3 , формируемых ЭЛО (до 810 слоев толщиной ~120 нм). Однако такая слоистая периодичность не привела к уменьшению теплопроводности по сравнению с целостным слоем YSZ, что связано с более высокой теплопроводностью оксида алюминия.

В качестве технологий нанесения высокотемпературных оксидных материалов в большинстве работ использовали плазменное напыление в атмосфере для формирования пористых покрытий и суспензионное плазменное напыление для формирования плотных слоев, что во многом связано с более низкой теплопроводностью получаемых покрытий, чем при ЭЛО.

1.2.2. Градиентная структура покрытий

В многослойном покрытии возможно расслаивание по границам слоев, особенно при периодических тепловых нагрузках. Решением данной проблемы может быть формирование градиентного покрытия. Покрытия с градиентом химического состава, в которых состав плавно изменяется от основы к поверхности, позволяют лучше выдерживать изменения объема при термоциклических нагрузках и предотвратить растрескивание, что также способствует улучшению износостойкости и коррозионной стойкости. Плавный градиент химического состава и структуры защитного слоя по толщине также обеспечивает лучшее согласование теплофизических характеристик и структурных составляющих теплозащитного покрытия. В [17] термоциклические испытания показали, что градиентные ТЗП $(Gd_{0.9}Yb_{0.1})_2Zr_2O_7-8YSZ$, полученные осаждением ЭЛО мишеней из GYbZ и YSZ имеют более протяженный срок службы, чем покрытия с двойным керамическим слоем. В [178] градиентное ТЗП получали электронно-лучевым осаждением мишени, имеющей неоднородный состав в продольном направлении, содержащей оксид циркония и оксиды никеля, кобальта, железа, иттрия, гафния, церия, лантана, тантала, ниобия, скандия, самария, гадолиния, диспрозия, иттербия или алюминия. В [179] градиентные ТЗП были получены путем совместного осаждения мишеней $Al - Al_2O_3 - ZrO_2 - 8 \text{ мас. \% } Y_2O_3$ и $ZrO_2 - 8 \text{ мас. \% } Y_2O_3$ на связующее покрытие NiCoCrAlY методом ЭЛО, а в [180] электронно-лучевым осаждением многокомпонентных смесей $AlAl_2O_3ZrO_2$,

$\text{AlSiYAl}_2\text{O}_3\text{ZrO}_2$, $\text{AlCrNiAl}_2\text{O}_3\text{YZrO}_2$, $\text{AlCr}(\text{Ni},\text{Co})\text{Al}_2\text{O}_3\text{YPtZrO}_2$. Метод формирования градиентных покрытий основан на том, что испарение двухкомпонентных расплавов всегда начинается с испарения компонента, имеющего более высокое давление пара, а затем, по мере увеличения количества испарившегося расплава, начинается испарение компонента с низким давлением пара. Внутренние слои покрытия обогащены более легколетучим компонентом (алюминий и хром), а во внешних слоях преобладают компоненты с более низким давлением пара и более высокой температурой плавления (кремний, оксиды алюминия, церия, иттрия и платина); затем происходит преимущественная конденсация веществ с максимально высокой температурой плавления: оксида иттрия и диоксида циркония, а верхние слои YSZ конденсируются непрерывно.

Градиентные покрытия возможно формировать и при плазменном напылении. Для этого возможно использовать как смеси порошков в определенном соотношении, так и специальные порошковые питатели, содержащие несколько контейнеров для порошков. В [181] подложки из нержавеющей стали 304L были покрыты функциональными покрытиями, состоящими из связующего слоя NiCrAl, слоев 70% NiCrAl + 30% MgZrO₃, 50% NiCrAl + 50% MgZrO₃, 30% NiCrAl + 70% MgZrO₃ и верхнего слоя 100% MgZrO₃ с использованием плазменного напыления. Результаты показали, что покрытие имеет градиентную структуру - отсутствуют четкие границы переходов между связующим слоем, слоем металлокерамики и керамическим слоем. В [182] напылением порошков 70%NiCrAlY + 30% YSZ, 50% NiCrAlY + 50% YSZ, 30%NiCrAlY + 70% YSZ + 100% YSZ формировали покрытия, в структуре которых также не было четких границ между слоями. Градиентные покрытия имели лучшую адгезию по сравнению с двухслойным ТЗП. С использованием двух независимых порошковых питателей в [183] плазменным напылением в атмосфере проводили нанесение покрытия 100% 8YSZ, 75%8YSZ + 25%La₂(Zr_{0.7}Ce_{0.3})₂O₇, 50%8YSZ + 50%La₂(Zr_{0.7}Ce_{0.3})₂O₇, 25%8YSZ + 75%La₂(Zr_{0.7}Ce_{0.3})₂O₇ + 100%La₂(Zr_{0.7}Ce_{0.3})₂O₇. Коэффициент теплового расширения покрытия плавно изменяется от верхнего слоя покрытия к нижнему, что улучшает термоциклическую стойкость.

На рис. 1.9 приведена возможная конструкция порошкового питателя для плазменного напыления в разреженной атмосфере градиентного покрытия. Питатель содержит 4 контейнера для различных порошков. Основным контролируемым рабочим параметром питателя является число оборотов его электродвигателей, которые вращают валы питателя, поднимающие в одном из контейнеров или в нескольких одновременно контейнерах порошок на определенную высоту, который сбрасывается в магистраль плазмообразующего газа. Увеличение числа оборотов электродвигателя приводит к увеличению расхода порошка в определенном контейнере. При этом возможно постепенное

уменьшение расхода одного порошка с увеличением подачи другого для получения градиентного покрытия. Боковая подача несущего газа предотвращает оседание порошков на стенках камеры выхода питателя.

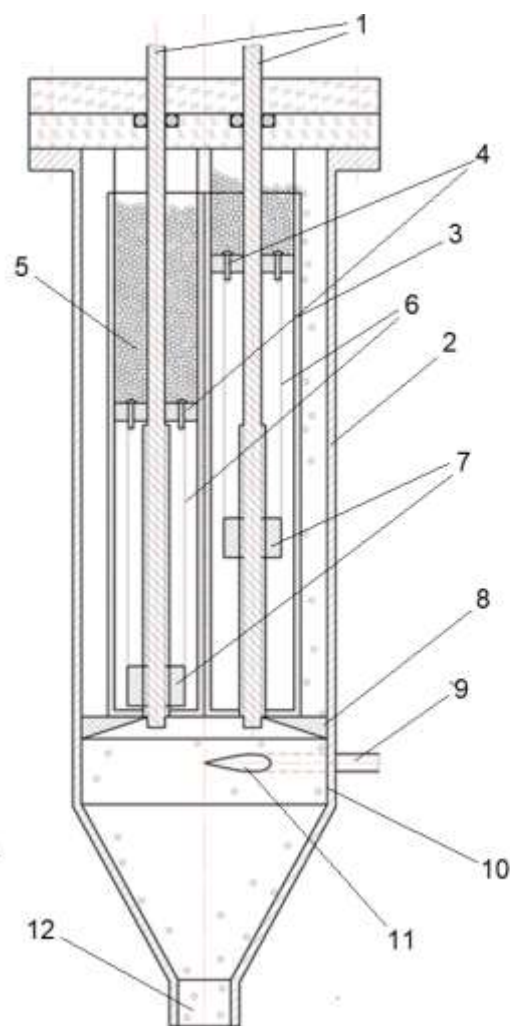


Рисунок 1.9 - Схема порошкового питателя для плазменного напыления градиентного покрытия, содержащая 4 контейнера для порошков. 1 – валы питателя, 2 – внешний корпус, 3 – внутренний корпус, 4 – поршни, 5 – порошок, 6 – толкатели поршней, 7 – гайки толкателей поршней, 8 – упор внутреннего корпуса, 9 – трубка подачи несущего газа, 10 – камера выхода порошка из питателя, 11 – выходное отверстие трубки подачи несущего газа, 12 – выходное отверстие из питателя.

Боковая подача несущего газа предотвращает оседание порошков на стенках камеры выхода питателя и способствует смешению порошков в камере выхода порошков. Затем смесь порошков транспортируется в плазмотрон.

1.2.3. Наноструктурирование

Наноструктурные покрытия могут характеризоваться нанокристаллической или нанопористой структурой, многослойной структурой, состоящей из слоев нанометрового размера, нанокомпозитной структурой. Наноструктуру в покрытии возможно формировать как непосредственно в процессе нанесения, например, получением наночастиц или нанослоев, так и при использовании исходных наноматериалов, например, нанопорошков. Срок службы при термоциклических нагрузках существенно зависит от микроструктуры покрытия. Наноструктурирование может способствовать улучшению функциональных свойств покрытий, в случае ТЗП – уменьшению теплопроводности и улучшению термоциклической стойкости. В [2, 5] было показано, что наноструктурированные YSZ покрытия имеют более высокие теплоизоляционные свойства, чем обычные YSZ. Теплоизоляционный эффект полученного сверхзвуковым напылением покрытия с YSZ слоем толщиной ~ 250 мкм со структурой, характеризующейся субмикро-/нанозернами (15% содержание нанозерен), составил 140 °С. Структура покрытия показала фазовую стабильность при температуре 1270 °С [184]. Кроме того, наличие нанопор способствует эффективному демпфированию изменения объема в покрытии при изменении рабочей температуры [185]. В [186] покрытия YSZ, при напылении которых использовали, как микронные частицы, так и конгломераты наночастиц, показали гораздо меньшее увеличение температуропроводности и значения модуля упругости по сравнению с обычным покрытием YSZ при нагреве до 1400 °С. Авторы связывают эти эффекты с разной скоростью спекания матрицы и нанозон, которые образуют наноструктурированное покрытие. Нанозоны из-за их более высокой площади поверхности демонстрируют более высокую движущую силу для спекания, тем самым сокращаясь с гораздо большей скоростью, чем матрица, что создает пустоты в структуре покрытия при высокотемпературном воздействии. В работе [3] получено, что при содержании нанофракции около 39%, напыленное покрытие YSZ имеет высокую микротвердость, но низкий ресурс; когда содержание нанофракции было относительно высоким (~60%), покрытие показало более низкую микротвердость, но увеличенную термоциклическую стойкость. В [187] наноструктурированное ТЗП высокой чистоты показало более низкую пористость и более высокий модуль упругости по сравнению со стандартным ТЗП. В [4] ТЗП на основе YSZ, полученные из порошка из более мелких наночастиц, демонстрируют лучшую стойкость при термоциклических воздействиях по сравнению с другими аналогами из-за более низкого модуля упругости и меньших остаточных напряжений. В [188]

наноструктурированное ЭЛО-покрытие показало способность структуры сохраняться при дифференциальном спекании при 1400 °С: при усадке крупных пор, вызванной эффектами спекания, при утолщении ламелей, росте столбчатых зерен. В статье [189] агломерированный порошок YSZ, который не подвергался прокаливанию, был использован для газотермического напыления при давлении в камере 100–150 Па, а в [190] при напылении в атмосфере. В наноструктурных покрытиях найдена только t' фаза, а их прочность сцепления выше, чем у YSZ покрытия, полученного из порошка с микронным размером частиц. Возможным методом получения высокотемпературных наноструктурных покрытий является плазменное напыление из раствора прекурсора [191]. Капли прекурсора подвергаются быстрому испарению в плазме, образуются различные типы частиц и, достигая подложки, формируют покрытие.

Одним из основных методов формирования наночастиц является конденсация из газовой фазы в результате создания пересыщенного пара и его быстрого охлаждения [192]. Возможным способом нанесения наноструктурных покрытий является формирование наночастиц в процессе плазменного напыления в вакуумной камере с помощью сверхзвукового сопла при использовании исходного микронного порошка. Обычно при плазменном напылении большая часть паровой фазы по линиям тока обтекает образец и не вносит вклад в структуру покрытия. Использование эффектов течения Прандтля-Майера, при котором происходит увеличение скорости падения температур, позволяет усилить конденсацию наночастиц из паровой фазы напыляемого материала. Течение Прандтля-Майера - это сверхзвуковое течение газа с непрерывным увеличением скорости [193-196]. При обтекании препятствия с острой кромкой свободно расширяющейся струей газа, истекающей в область с пониженным давлением, сверхзвуковой поток с числом Маха M_1 разворачивается на угол β и течет вдоль пластины 1 со скоростью, соответствующей числу Маха M_2 ($M_2 > M_1$) (рис. 1.10). При развороте потока от M_1 до M_2 происходит образование веера волн разряжения [196]. В течении Прандтля-Майера в окрестности точки разворота охлаждение паровой фазы напыляемого вещества происходит быстрее, чем вдоль сопла, и статическое давление при этом также падает быстрее, чем внутри сопла. В работе [24] показано, что отрицательные производные от давления и температуры по времени в окрестности передней кромки пластины достигают величины $\sim 10^8$ [Па/с] и 10^8 [К/с]. Аналогично методу получения нанопорошков конденсацией из газовой фазы в результате создания пересыщенного пара и его быстрого охлаждения, можно ожидать, что паровая фаза напыляемого вещества при таком резком охлаждении и падении давления будет образовывать кластеры [197-199]. Данным методом в [24] получены наноструктурные

пленки из меди, причем размер частиц покрытия уменьшается с увеличением угла разворота потока.

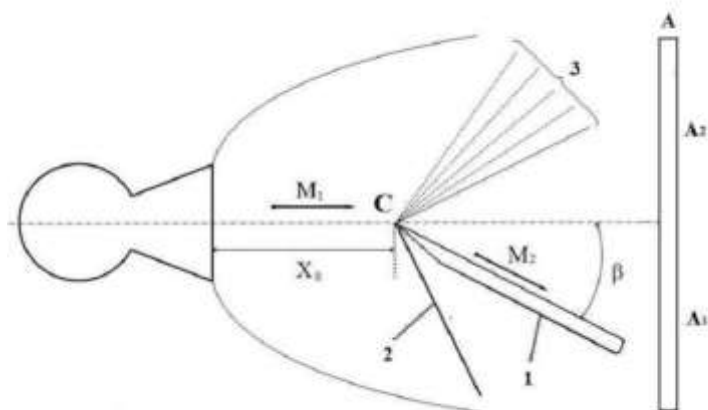


Рисунок 1.10 - Обтекание пластины, расположенной под углом β к оси свободно расширяющейся струи газа. 1- пластина; 2- головной скачок уплотнения; 3- веер волн разряжения. X_0 - расстояние между выходным сечением сопла и передней кромкой пластины; А — подложка для нанесения покрытия.

В работах [24, 27] предложен метод наноструктурирования плазменного покрытия при нанесении его через маску с отверстиями и перемычками между ними, который заключается в разбиении в продольном направлении покрытия YSZ на небольшие участки, между которыми формируются при использовании эффектов течения Прандтля-Майера зоны из мелких частиц (субмикронные и наночастицы) этого же вещества (рис. 1.11, а, б). Участки из мелких частиц могут блокировать распространение трещин, возникающих на участках с обычным покрытием в результате термоциклических нагрузок (рис. 1.11, в).

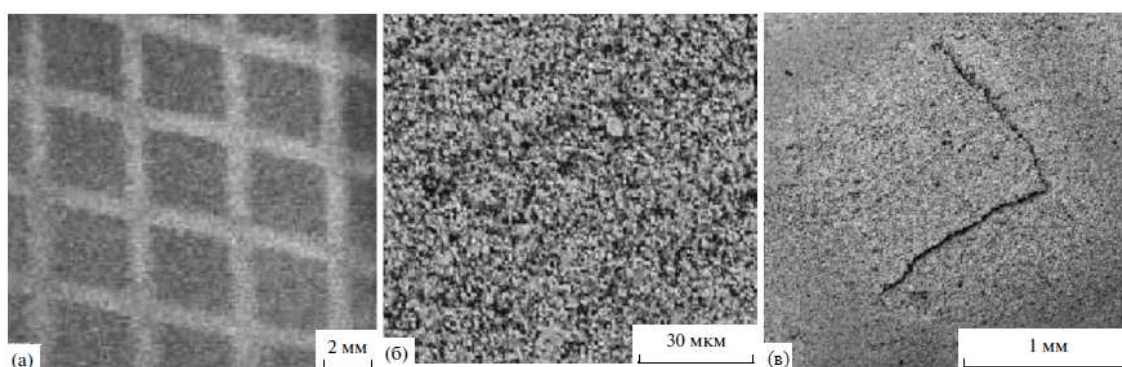


Рисунок 1.11 - Морфология продольно наноструктурированного покрытия 7YSZ (а), структура «затененных» при напылении участков покрытия (б), блокировка трещин в результате термоциклических испытаний (в).

Набирающим популярность методом формирования наноструктурных покрытий при плазменном напылении, не требующим использования исходных наноматериалов, является объединенный метод плазменного напыления и физического осаждения их газовой фазы [200-205]. Метод основан на плазменном напылении в низком вакууме (давление в камере 100 – 200 Па) и использовании плазмотронов высокой мощности (50 - 130 кВт). В процессе напыления происходит формирование паровой фазы напыляемого материала и рост столбчатого покрытия со структурой, схожей с покрытиями, получаемыми при ЭЛО. При этом исходный размер частиц порошка не должен превышать 25 мкм. В работах [205] показано, что такие покрытия YSZ обладают в 2 раза большей термоциклической стойкостью, по сравнению с обычными YSZ, полученными при напылении в атмосфере. Однако, как было показано в [206], в структуре YSZ покрытий может присутствовать моноклинная модификация, содержание которой увеличивается при длительной выдержке при температуре 1550 °С, происходит спекание структуры покрытия с исчезновением нанозерен.

1.2.4 Метод кластеризации дефектов в покрытиях

Одним из недостатков YSZ слоев остается ограниченная работа в случае длительной выдержки при температуре более 1200 °С. Керамическое спекание и ползучесть при высокой температуре может приводить к усадке покрытия и растрескиванию его по толщине во время охлаждения, тем самым дополнительно ускоряя процесс разрушения покрытия. Одним из способов решения проблемы спекания покрытия и улучшения его теплоизоляционных свойств является нарушение колебаний решетки дополнительными рассеивающими центрами, например, путем частичной замены иона Zr^{4+} ионом Hf^{4+} , приблизительно того же размера, но почти вдвое превышающего его по массе [6, 115, 207]. В работе [115] проводили структурные и термомеханические исследования плазменных покрытий системы $ZrO_2 + xHfO_2$ ($x = 0, 25, 50$ и 100%), частично стабилизированных 4,5 мол.% Y_2O_3 . Тетрагональный твердый раствор является единственной фазой покрытия, которая кристаллографически эквивалентна t' -фазе стандартного YSZ. Однако, при температуре более 1200 °С при высоком содержании оксида гафния ($x \geq 50$) может происходить превращение $t' - t + c + m$. t' - характеризуется особыми дефектными микроструктурными признаками, такими как двойниковые зерна и антифазные границы. Эти микроструктурные элементы, отсутствующие в стандартном YSZ, будут действовать как места девиации трещин и, таким образом, улучшают прочность покрытия.

Предположено, что HfO_2 является единственным оксидом, растворение которого индуцирует повышение температур фазовых превращений диоксида циркония. Таким образом, возникает интерес к системе $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, поскольку она не уступает по механическим свойствам YSZ. Модуль Юнга таких покрытий также увеличивается монотонно с увеличением содержания оксида гафния [208].

Метод кластеризации дефектов заключается в инкорпорировании кластерных добавок в YSZ, тем самым достигая низкой теплопроводности и устойчивости к спеканию. Легирующие оксиды выбираются с учетом их межатомных и химических потенциалов, энергии упругой деформации решетки (эффект ионного размера), поляризации, а также электронейтральности в пределах оксида [208]. Добавление оксидных примесей способствует созданию термодинамически стабильной, высокодефектной структуры с неподвижными кластерами дефектов, а также упорядоченными фазами в нанометровом масштабе, тем самым улучшая сопротивление спеканию. Кластеры дефектов могут эффективно ослаблять и рассеивать решеточные фононные волны, а также излучательные фотонные волны в широком спектре частот. В отличие от улучшения теплоизоляционных свойств наличием микротрещин и микропор в керамических покрытиях, достигаемый эффект может сохраняться длительное время при высоких температурах.

Кроме HfO_2 покрытия YSZ могут быть модифицированы такими добавками, как CeO_2 , La_2O_3 , Al_2O_3 , NiO , Nd_2O_3 , Sc_2O_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3 , Sm_2O_3 и Gd_2O_3 [209-211]. Добавление небольшого количества La_2O_3 улучшает сопротивление спеканию и снижает теплопроводность покрытий YSZ, получаемых методами ЭЛО и плазменного напыления, а совместное легирование редкоземельными оксидами, такими как Nd_2O_3 , Gd_2O_3 , Yb_2O_3 и Sc_2O_3 способствует созданию термодинамически стабильной структуры с неподвижными кластерами дефектов, приводящей к уменьшению теплопроводности и скорости спекания покрытий на основе YSZ. В [134] предполагается, что добавление CeO_2 в покрытие YSZ эффективно для улучшения срока службы при термоциклировании. Легированное оксидом церия покрытие обладает лучшим сопротивлением термическому удару в связи с замедлением процесса фазового превращения между моноклинной и тетрагональной фазами в покрытии $\text{CeO}_2 + \text{YSZ}$ и уменьшением окисления связующего покрытия из-за лучшей теплоизоляции. КТР покрытия $\text{CeO}_2 + \text{YSZ}$ выше, чем YSZ. Однако добавление CeO_2 приводит к уменьшению твердости YSZ и изменению стехиометрии из-за испарения CeO_2 , что увеличивает скорость спекания покрытия. Перспективными стабилизаторами для ZrO_2 также являются Ta_2O_5 и Nb_2O_5 [91]. Оба оксида вместе с Y_2O_3 стабилизируют в YSZ тетрагональную фазу, кубическую фазу или смеси этих фаз. Плазменное покрытие $\text{ZrO}_2\text{-}$

13,5%(Y, Nd, Yb)₂O₃ показало теплопроводность значительно ниже по сравнению с ZrO₂-4,5% Y₂O₃ и лучшую циклическую долговечность [209].

Во многих работах замечено, что легирование оксид циркониевой керамики оксидами редкоземельных металлов (РЗО) позволяет избежать увеличения размера зерна из-за сегрегации поверхности раздела, что, в тоже время, увеличивает его ионную проводимость и спекаемость. В работе [212] были получены порошки ZrO₂ легированные 8% РЗО (La, Gd, Y, Nd, Gd и Yb), а затем методом ЭЛО нанесены покрытия толщиной ~ 12 мкм. Термоциклические испытания показали, что стойкость полученного покрытия при температуре 1200-1300 °С соизмерима с YSZ покрытием толщиной 100 мкм. Порошки соответствовали однофазному тетрагональному твердому раствору ZrO₂, состоящему из зернистых агрегатов размерами до десятков микрон. Использование смешанных РЗО может увеличивать рабочую температуру ТЗП из-за образования тетрагональных и кубических твердых растворов с более высокими температурами плавления, предотвращающие укрупнения зерна из-за сегрегации границ раздела фаз. Термическая стабильность покрытий может быть дополнительно улучшена за счет использования цирконатов редкоземельных элементов со структурой перовскита или пироклора.

1.2.5 Среднеэнтропийные и высокоэнтропийные покрытия

Новым подходом улучшения термической стабильности и уменьшения теплопроводности высокотемпературных покрытий является создание в них среднеэнтропийной или высокоэнтропийной структуры, аналогичной по свойствам высокоэнтропийным сплавам [213-220]. Свойства среднеэнтропийных оксидов можно получить в трехкомпонентных и более покрытиях, а высокоэнтропийные в системах из 5 и более компонентов. К примеру, для улучшения функциональных свойств YSZ возможно следующее модифицирование структуры покрытия, приведенное на рис. 1.12.

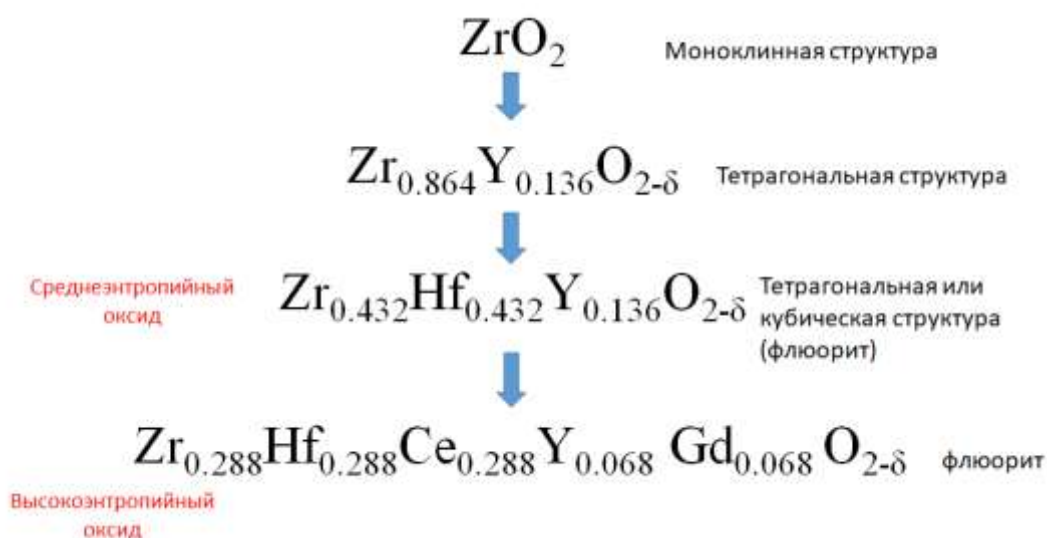


Рисунок 1.12 - Возможная схема улучшения функциональных свойств ZrO_2 керамики.

Газотермическое напыление, лазерную наплавку и физическое осаждение из газовой фазы рассматривают как основные методы формирования как высокоэнтропийных сплавов, так и покрытий. Самым простым путем формирования покрытия является применение исходного высокоэнтропийного порошка. Для формирования исходного сырья используют несколько методов: смешение, дуговая плавка с последующим механическим измельчением, механическое легирование и атомизацию в инертном газе [213]. При напылении вероятно формирование областей, в которых состав покрытия будет достаточно сильно отличаться, а также локализация и формирование кластеров отдельных компонентов. В тоже время, наличие даже отдельных областей, обладающих свойствами средне- и высокоэнтропийных оксидов могут позволить улучшить их температурную и фазовую стабильность. Обычно среднеэнтропийные и высокоэнтропийные покрытия содержат несколько типов твердых растворов, а создание однородного однофазного покрытия достаточно затруднительно и требует проведения дополнительной термической обработки. Лазерная обработка может также использоваться как дополнительная операция для улучшения однородности покрытия. Перспективным методом для формирования таких покрытий является комбинированный метод плазменное напыление-физическое осаждение из газовой фазы. Применение его может позволить улучшить однородность структуры покрытия, а также формировать высокоэнтропийное наноструктурированное покрытие.

Среди тройных высокотемпературных систем, как уже отмечалось, перспективна система $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$. В работе [214] найдено, что также система $\text{ZrO}_2\text{-YO}_{1.5}\text{-TaO}_{2.5}$ демонстрируют низкие и не зависящие от температуры теплопроводности (1,4 – 2,0 Вт/м·К). Однако область стабильности тетрагональной фазы на фазовой диаграмме узкая, что

может ограничивать высокотемпературные применения. Также для создания ТЗП представляют интерес тройные системы $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$, $ZrO_2-Y_2O_3-La_2O_3$, $ZrO_2-Y_2O_3-Sm_2O_3$ [215-216] и др. Среднеэнтропийные покрытия могут содержать и более 3 компонентов. В работе [217] получали оксидные материалы тетрагональной модификации $Zr-Y-Yb-Ta-Nb-O$, составы которых соответствовали среднеэнтропийным и высокоэнтропийным системам, для дальнейшего применения в ТЗП. В работе найдено, что составы, соответствующие среднеэнтропийным, больше подходят для применения в ТЗП в связи с высоким КТР ($\sim 11.3 \times 10^{-6} K^{-1}$ при $1000^\circ C$) и термической стабильностью при $1600^\circ C$. Высокоэнтропийные составы показали меньшую теплопроводность.

В работе [218] атмосферным газотермическим напылением формировали высокоэнтропийные верхние слои ТЗП со структурой флюорита $La_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2})_2Zr_2O_7$. Для напыления использовали порошок высокоэнтропийного оксида со структурой пироклора. По сравнению с покрытием из цирконата лантана они обладают более высокой термоциклической стойкостью, что связано с меньшей усадкой, меньшей диффузией, более высоким коэффициентом теплового расширения. Покрытие сохраняет структуру флюорита во время испытаний в связи с медленной диффузией катионов и кислородных вакансий. В [219] в качестве материалов для ТЗП исследовали высокоэнтропийную систему $(Sm_{0.2}Eu_{0.2}Tb_{0.2}Dy_{0.2}Lu_{0.2})_2Zr_2O_7$ и среднеэнтропийную систему $(Sm_{1/3}Eu_{1/3}Dy_{1/3})_2Zr_2O_7$ со структурой пироклора, полученные искровым плазменным спеканием. Высокоэнтропийный состав показал более низкую теплопроводность и выше КТР, а также отсутствие фазовых переходов при выдержке при температуре $1873 K$.

1.3 МЕТОД ПЛАЗМЕННОГО ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

Перспективный метод плазменного электролитического оксидирования (ПЭО), позволяющий формировать многофункциональные защитные покрытия, в последнее время все шире применяется для получения керамикоподобных покрытий, в том числе коррозионностойких покрытий на основе диоксида циркония и оксида алюминия. Толщина ПЭО-покрытий может достигать $300 \mu m$ и более, при этом они характеризуются слоистой структурой. Тонкий переходный слой на границе с металлической основой отвечает за коррозионно-защитные свойства. Наличие переходного слоя, химически связывающего подложку и покрытие, является важным преимуществом, поскольку он обеспечивает высокую прочность сцепления ПЭО-покрытия с металлической основой и препятствует образованию трещин [8].

Толщина, состав и структура формируемых покрытий зависят от параметров режима ПЭО (частота, амплитуда и форма импульсов напряжения, анодная и катодная плотности токов, продолжительность обработки), состава и температуры электролита. Отдельные составляющие компонентов электролита и продукты их термолитизации могут инкорпорироваться в ПЭО-покрытие с образованием собственных нерастворимых оксидов и различных соединений с продуктами оксидирования металлической основы.

1.3.1 Покрытия на основе оксида алюминия

Наиболее отработана технология ПЭО на алюминиевых сплавах. ПЭО-слои на алюминии характеризуются слоистой структурой, при этом тонкий переходный слой на границе с подложкой отвечает за коррозионно-защитные свойства, а основной слой обладает высокой микротвердостью и износостойкостью и, как правило, включает в себя фазы α - Al_2O_3 и γ - Al_2O_3 [221-226]. α - Al_2O_3 характеризуется наибольшей износостойкостью. Замечено, что количество α -фазы увеличивается с продолжительностью ПЭО-обработки, что значительно увеличивает плотность ПЭО-слоя и его механические свойства. Микротвердость ПЭО-покрытия более чем в 10 раз больше значений для материала основы. Одним из направлений разработки ПЭО-покрытий из оксида алюминия является исследование их износостойкости при скольжении в парах трения [227-234]. Коэффициент трения ПЭО-слоёв изменяется от 0,2 до 0,6 в зависимости от пары трения и условий. Однако стабильную работу с низким коэффициентом трения ПЭО-слои показывают в условиях смазки, а верхняя граница характерна для работы ПЭО-слоя в условиях сухого трения. Для уменьшения скорости изнашивания ПЭО-слоёв также делали попытки применения различных наполнителей в порах керамического слоя, например, фторполимеров и частиц SiO_2 , нанесенных золь-гель методом, а также путем добавления Ni и Cr [231].

Развитие промышленности и новых технологий требует разработки конструкционных материалов, а большие возможности в этом открывают исследования в области создания композиционных материалов с алюминиевой матрицей. Обработка поверхности спеченных композиционных материалов на основе алюминия методом плазменного электролитического оксидирования является новым перспективным направлением улучшения их эксплуатационных свойств [235-240]. Наличие ПЭО-покрытий позволяет значительно повышать их коррозионную стойкость. При этом на модифицируемой поверхности формируются керамикоподобные покрытия, способствующие также повышению износостойкости и термостойкости. Спеченные алюминиевые композиты с ПЭО-покрытиями найдут применение для повышения эффективности и ресурса работы узлов различных агрегатов в машиностроении

(крыльчатки двигателей, зубчатые колеса, втулки, распорки и т.п.), в том числе в сложных коррозионных условиях. Однако, структура ПЭО-покрытий на композитах может отличаться от структуры на компактных сплавах. К примеру, в [241-242] отмечено отрицательное влияние упрочняющих интерметаллидных фаз в алюминиево-медных композитах на защитные свойства покрытий, формируемых на них, из-за уменьшения толщины и увеличения пористости ПЭО-покрытий.

1.3.2 Покрытия из диоксида циркония

В последнее время увеличилось количество работ, посвященных исследованиям коррозионно-защитной способности ПЭО-покрытий на циркониевых сплавах, в том числе и для защиты оболочек тепловыделяющих элементов, что прежде всего связано с аварией на АЭС «Фукусима» в Японии. Такие покрытия должны защищать циркониевые сплавы от электрохимической и газовой коррозии, поглощения кислорода и водорода в агрессивных водно-химических средах, в том числе и при значительном повышении температуры, обладать коррозионно-защитными и теплозащитными свойствами. В качестве методов нанесения защитных покрытий в настоящее время чаще всего применяют газотермическое напыление, методы PVD и CVD. Большое количество исследований в данной области связано с нанесением металлических покрытий [243–248], высокую эффективность показывают также металлокерамические многослойные покрытия [249–254]. Однако существует ряд ограничений. Так, при использовании металлических слоев возникает риск образования эвтектик, например, цирконий-хромовой при температуре 1332 °С, что приводит к деградации защитных свойств покрытий. В работе [255] было показано, что для эффективной защиты толщина керамических слоев должна составлять не менее 10 мкм. При нанесении покрытий должен соблюдаться такой тепловой режим, чтобы предотвратить фазовое превращение α -Zr в β -Zr, протекающее при температуре 863 °С. Перспективный метод ПЭО в последнее время все шире применяется для циркониевых сплавов. Использование плазменного электролитического оксидирования для обработки циркониевых сплавов является перспективным, в том числе, с точки зрения экономических и экологических преимуществ [256].

В работе [257] коррозионно-защитную способность ПЭО-покрытий толщиной ~6 мкм, сформированных в силикатно-щелочном электролите на сплаве Zr-2.5Nb (2,5% Nb), исследовали в 0,125 и 0,5% растворах гидроксида лития. Было показано, что ПЭО-обработка снижает токи коррозии на два порядка, в том числе при испытаниях в автоклаве при температуре 300 °С и давлении 10 МПа.

В качестве модельной коррозионной среды для образцов с ПЭО-покрытиями чаще всего используют LiOH, поскольку это очень агрессивная среда для циркониевого сплава, особенно, когда содержание в растворе Li^+ более 350 ppm (соответствует 0.05M). В растворе LiOH в оксидной пленке на цирконии происходит растворение ионов Li с образованием твердых растворов замещения, в результате чего происходит увеличение числа кислородных вакансий, что увеличивает проникновение OH групп и возникновению растягивающих напряжений, а также способствует фазовому переходу из t в m [258]. Кроме того, исследования проводят и в таких средах, как 3.5% NaCl и 10% HCl для увеличения токов коррозии за счет присутствия ионов H^+ в качестве деполяризаторов.

В работе [259] исследовали ПЭО-покрытия на сплаве Zr-1.5%Sn (Zircaloy-2), полученные в силикатном и алюминатном электролитах. Было показано, что формирование в алюминатном электролите тетрагональной фазы диоксида циркония t-ZrO₂ в покрытии придает ему большую износостойкость и приводит к меньшему растрескиванию в процессе ПЭО-обработки. В [260] было показано, что для сплава Zr-1%Nb после ПЭО-обработки в фосфатном электролите ток коррозии в 0,125% LiOH снижается примерно на 3 порядка. Сформированные покрытия содержали моноклинную m-ZrO₂ и тетрагональную t-ZrO₂ фазы диоксида циркония при преобладании моноклинной. При исследованиях покрытий, сформированных в силикатно-щелочном электролите, было отмечено, что их коррозионно-защитная способность в растворе NaCl увеличивалась с возрастанием продолжительности ПЭО-обработки до 10 минут, но затем уменьшалась, что может быть связано с увеличением пористости [261]. При этом покрытия содержали преимущественно фазу m-ZrO₂, а содержание фазы t-ZrO₂ росло при увеличении содержания силиката в электролите. В [262] было показано, что ПЭО-обработка сплава Zr-702 (99.5% Zr и Hf, 1.8% Hf) в течение 3, 5 и 90 минут повышала как его сопротивление изнашиванию, так и коррозионную стойкость в 3,5% NaCl и 10% HCl. При этом было отмечено, что сокращение продолжительности обработки приводило к увеличению коррозионной стойкости в 10% HCl, в то время как в 3,5% NaCl токи коррозии были близки. В работе [263] на сплаве Zircaloy-4 (1.50% Sn) формировали ПЭО-покрытия в силикатном, фосфатном, пирофосфатном электролитах и их комбинациях. Образцы с покрытиями, полученными в пирофосфатном и силикатно-пирофосфатном электролитах, показали наибольшую коррозионную стойкость. В работе [264] сравнивали электрохимическое поведение в 0,25% LiOH ПЭО-покрытий на сплаве Zr-1%Nb, сформированных в течение 10 минут в силикатно-щелочном, пирофосфатно-щелочном и силикатно-пирофосфатно-щелочном электролитах. Все покрытия повышали коррозионную стойкость сплава более чем на порядок. Наименьшие токи коррозии и пассивации были отмечены для покрытий, сформированных в силикатно-пирофосфатно-

щелочном электролите. В работе [265] исследовали влияние частоты следования импульсов напряжения при ПЭО на характеристики покрытий, формируемых на цирконии в течение 10 минут. Повышение частоты приводило к снижению пористости и уменьшению токов коррозии, что объяснялось более однородным распределением микрозарядов по обрабатываемой поверхности в процессе ПЭО. Было также отмечено появление фазы $t\text{-ZrO}_2$ в покрытии. В работе [266] исследовалась возможность повышения стойкости к окислению сплава Zr-4 (1.4% Sn) в среде перегретого водяного пара с температурой 1000 °С с помощью двухслойных покрытий, состоящих из ПЭО-слоя, сформированного на сплаве в течение 20 минут в алюминатно-фосфатно-щелочном электролите, и осажденного на нем слоя FeCrAl. При использовании однослойного покрытия FeCrAl в результате взаимной диффузии циркония и кислорода формировался внутренний оксидный слой ZrO_2 , что приводило к разрушению покрытия. Для двухслойного покрытия таких дефектов не наблюдалось.

Полученные результаты нанесения покрытий в различных электролитах показали возможность получения покрытий в широком диапазоне толщин, а также наличие в них как m , так и $t\text{-ZrO}_2$ в небольших количествах. ПЭО-обработка приводила к уменьшению токов коррозии на несколько порядков на цирконии и циркониевых сплавах.

1.3.3 Улучшение функциональных характеристик ПЭО-покрытий

Функциональные свойства ПЭО-покрытий возможно улучшить как методом введения различных добавок в электролит, так и последующей обработкой. К примеру, использование специальных пропиток позволяет значительно снизить пористость покрытий. Улучшение коррозионной стойкости модифицированных ПЭО-покрытиями материалов возможно также наполнением покрытий ингибиторами коррозии. К примеру, с использованием данного метода в [223] получено улучшение коррозионной стойкости покрытий на основе оксида алюминия, что авторы связывают с увеличением вклада гидрофобизации в повышение их защитных свойств.

В последние годы было опубликовано значительное количество работ, посвященных улучшению функциональных характеристик покрытий на циркониевых, алюминиевых и других сплавах путем инкорпорирования при ПЭО-обработке в их структуру мелкодисперсных частиц, входящих в состав электролитов–суспензий [267–274]. Введение различных добавок в электролит, например, нанопорошков позволяет получить более плотную микроструктуру, улучшить коррозионные, трибологические свойства, а также износостойкость и теплостойкость ПЭО-покрытий. Во многих работах считают, что ответственным за включение мелкодисперсных частиц в покрытия является

электрофоретическое осаждение (ЭФО) и метод формирования покрытий в электролитах-суспензиях часто называют ПЭО-ЭФО. При этом для приготовления электролитов используют порошки от нано- до микронного размера. Дзета-потенциалы наночастиц в электролитах могут достигать несколько десятков мВ, в связи с чем инкорпорирование наночастиц в результате электрофоретических процессов можно считать вполне возможным, однако, эта вероятность сильно уменьшается в случае микронных частиц.

Достаточно много работ посвящено обработке алюминиевых сплавов в электролитах-суспензиях для улучшения трибологических характеристик ПЭО-покрытий. К примеру, в работе [232] NiSO_4 добавляли в электролит для повышения коррозионной стойкости и износостойкости ПЭО-слёв на алюминиевом сплаве 1010, а также наночастицы Si_3N_4 для получения нанокompозитной структуры, что уменьшало коэффициент трения и скорость изнашивания покрытий. Добавки MoS_2 , Na_2SiF_6 , углеродных нанотрубок, частиц углерода и BN также показали положительное влияние на трибологические свойства композиционных ПЭО-покрытий [233, 269-272]. К примеру, в [269] уменьшение коэффициента трения ПЭО-слоя на алюминиевом сплаве А356 обеспечивали электрофоретически осажденными частицами MoS_2 , что позволило в условиях смазки получить коэффициент трения 0,18-0,28 и уменьшить скорость изнашивания. В работе [270] покрытия на основе оксида алюминия с нанопластинками графена показали высокую износостойкость. В работе [271] обнаружили, что наночастицы графита абсорбируются на поверхности покрытия и внедряются в поры. В [272] алюминиевый сплав Д16Т модифицирован в силикатном электролите с различной концентрацией графена. В покрытии, полученном в электролите с добавками 2 г/л графена, частицы проникали в покрытие через поры и распределялись по поверхности покрытия.

В [276] найдено, что добавки в щелочной электролит наночастиц таких оксидов, как Al_2O_3 , ZrO_2 и CeO_2 при формировании ПЭО-покрытий на цирконии способствуют повышению их коррозионно-защитной способности в 3,5% NaCl . При введении в электролит добавок наночастиц CeO_2 токи коррозии для образцов с ПЭО-покрытием снижались на 4 порядка по сравнению с необработанным цирконием. Кроме того, добавки в электролит наночастиц диоксида церия и оксида алюминия способствовали формированию фазы $t\text{-ZrO}_2$ в ПЭО-покрытиях. В работе [277] исследовалось влияние размера частиц графита, вводимых в электролит-суспензию, на характеристики ПЭО-покрытий. Было установлено, что введение наночастиц приводит к уменьшению коэффициента трения и улучшению гидрофобных свойств ПЭО-покрытий на цирконии. Добавки наночастиц графита в электролит снижали токи коррозии в 0,25% LiOH на 4 порядка, добавки частиц графита микронного размера – на 3 порядка, в то время как ПЭО-

покрытие, сформированное в электролите без добавок, снижало токи коррозии на 2 порядка по сравнению с необработанным цирконием. В работах [19, 30] исследовали возможности стабилизации высокотемпературных (тетрагональной $t\text{-ZrO}_2$ и кубической $c\text{-ZrO}_2$) фаз диоксида циркония в ПЭО-покрытиях путем введения добавок наночастиц оксида иттрия в электролит. В работах [20, 28] были отмечены высокая термостойкость и хорошие термобарьерные свойства ПЭО-покрытий на цирконии и его сплавах.

1.3.4 Механизмы инкорпорирования частиц при ПЭО в электролитах-суспензиях

В результате ПЭО-обработки в электролитах-суспензиях получают композитные покрытия с улучшенными функциональными характеристиками. Это может быть, как уменьшение пористости, улучшение коррозионной стойкости, так и антифрикционных свойств, теплостойкости и др. При добавках в электролит наночастиц возможно формирование нанокомпозитной структуры покрытий за счет их инкорпорирования в неизменном виде, а также при твердофазном спекании, что приводит к слиянию границ частиц с окружающей оксидной матрицей. Частицы также могут расплавиться в результате высокоэнергетических разрядов в процессе ПЭО и вступить в реакцию с материалом основы и компонентами электролита [278-289]. При взаимодействии с материалом частиц в покрытии в них возможно формирование областей по свойствам относящихся к среднеэнтропийным и высокоэнтропийным оксидным системам.

Процессы инкорпорирования частиц в покрытиях зависят от свойств частиц (размер, температура плавления, химическая стабильность), от состава и температуры электролита, электрических параметров режима ПЭО, определяющих энергию микрозарядов, времени обработки. В [278] указано, что помимо таких электрических параметров, как плотность тока и напряжение, коэффициент заполнения и частота влияют на инкорпорирование частиц при ПЭО. Более низкая частота и более высокий коэффициент заполнения позволяют большему количеству частиц инкорпорироваться в покрытие. Дзета-потенциал частиц в основном зависит от pH электролита. Частицы с более высоким значением дзета-потенциала более стабильны, что позволяет избежать их агломерации в электролите. Для включения частиц в покрытие они должны иметь высокий дзета-потенциал противоположной полярности электроду. Отрицательное значение дзета-потенциала упрощает инкорпорирование частиц в ПЭО-покрытие. Поверхность часто используемых

частиц, как оксиды, силикаты, карбиды и нитриды, покрыта гидроксильными группами, что приводит к отрицательному дзета-потенциалу [279].

Основными процессами, определяющими инкорпорирование частиц при ПЭО, являются электрофоретическое осаждение и функционирование микроразрядов. Значительную роль играет и механическое перемешивание электролита [280]. Вклад процессов электрофоретического осаждения определяется в первую очередь размером используемых частиц в суспензии. Дзета-потенциалы наночастиц в электролитах для ПЭО могут достигать несколько десятков мВ, что способствует их инкорпорированию. К примеру, для частиц оксида иттрия размером 40 нм величина дзета-потенциала в электролите (20 г/л $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 4 г/л KOH, 2 г/л $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, 10 мл/л глицерин) составляла -23,6 мВ [281]. Таким образом, отрицательный поверхностный заряд наночастиц позволял им мигрировать к аноду (подложке) где они могут быть включены в покрытия в процессе ПЭО. Процесс инкорпорирования частиц можно разделить на 2 стадии: формирование слоя на поверхности и их спекание, и вхождение в структуру покрытия в результате локального плавления при горении микроразрядов. Однако, электрофоретические процессы не являются основной причиной инкорпорирования частиц в покрытие. В работе [280] проведены оценки, что при частоте 50 Гц, период, в течение которого действует значительное поле, составляет всего около 5 мс. Расстояние, на которое может переместиться отдельная частица в этот период из-за электрофоретических сил, таким образом, небольшая и составляет доли микрона. Более значительный эффект может вносить конвективное движение в результате перемешивания электролита и движение из-за быстрого расширения и сжатия газового пузыря во время каждого цикла разряда.

Основными путями захвата частиц являются поры в покрытии, а основными процессами, способствующими инкорпорированию наночастиц - заполнение формируемых пор электролитом и функционирование микроразрядов. Накопление наночастиц вблизи и внутри пор происходит интенсивнее, чем в других зонах. Поры заполняются электролитом с мелкими частицами. Из-за сильного электрического поля в процессе ПЭО (10^6 - 10^8 В/м) компоненты электролита ионизированы. Происходит зажигание микроразрядов, их угасание и последующие «схлопывание» плазменного пузыря (рис. 1.13). Зажигание микроразряда внутри «кратерной» полости вызывает распространение ударной волны, которая толкает расплавленный оксид через выходное отверстие кратера, и он образует полую сферу и быстро затвердевает. Выход расплавленного оксида на поверхность при микроразрядах приводит к тому, что часть накопленных на поверхности наночастиц захватывается покрытием [280]. В разрядных каналах температура достигает несколько тысяч градусов, в результате чего может происходить плавление наночастиц и

формирование паровой фазы, приводящих к образованию твердых растворов и соединений с оксидом основного металла. В результате быстрого охлаждения (до $\sim 10^7$ К/с) при угасании микроразряда в покрытии сохраняются нанокompозитные области.

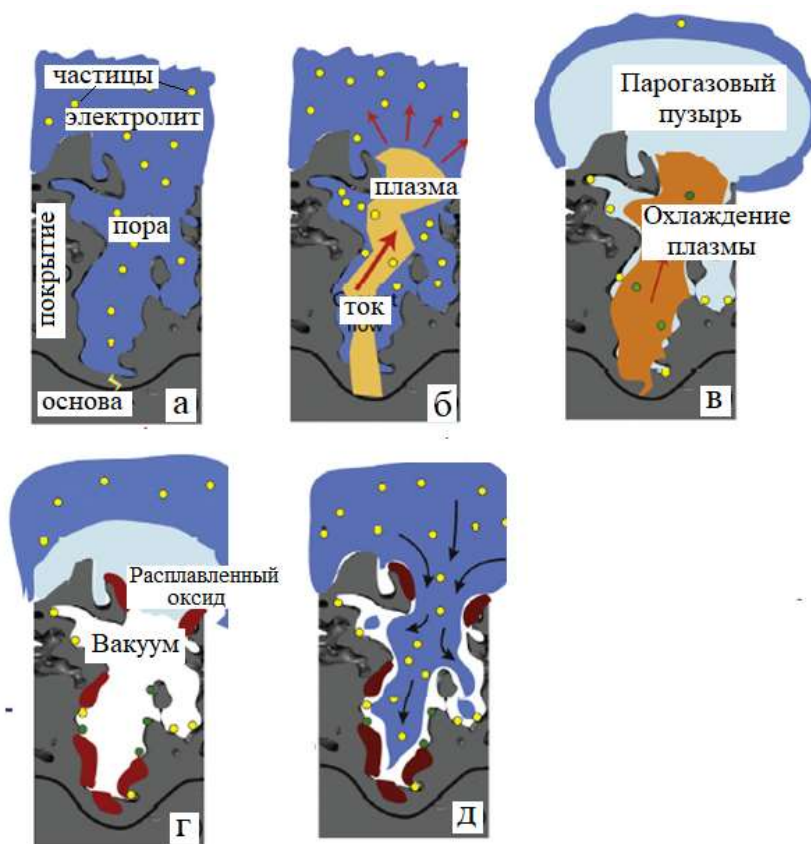


Рисунок 1.13 - Процесс инкорпорирования наночастиц во время единичного разрядного цикла [280]. а - заполнение поры электролитом, содержащем мелкодисперсные частицы, б - зажигание микроразряда при диэлектрическом пробое, и протекание тока через расширяющуюся плазму и выделение тепла, в - рост пузырьков, приводящий к увеличению сопротивления, уменьшению тока, охлаждению плазмы и захвату частиц в исходной форме, г - угасание микроразряда и конденсация водяного пара (нагрев электролита), конденсация оксидов из плазмы и образование новых фаз при участии паровой фазы захваченных частиц, д - заполнение канала электролитом.

Большее количество частиц может быть включено на более поздних этапах ПЭО, когда покрытие становится толще, а пора глубже. Кроме того, энергия каждого единичного разряда становится выше при более долгой обработке. Во время последующих циклов разрядов инкорпорированные частицы нагреваются, что приводит к химической реакции и фазовым переходам. Однако, на поздних стадиях ПЭО-процесса плотность микроразрядов на поверхности уменьшается, что уменьшает и внедрение наночастиц. Они могут формировать поверхностный более толстый слой. В [282] отмечен ограниченный внутри

ПЭО-покрытия массоперенос наночастиц (диоксид циркония) - на глубину до 50% промежуточного слоя. Частицы могут переноситься на границу раздела между срединным и внешним слоями через пути короткого замыкания во внешнем слое.

1.3.5 Структурно-наследственная связь покрытие-основа при ПЭО

Структура формируемых керамикоподобных ПЭО-покрытий может сильно зависеть как от структуры основы, так и от качества ее поверхности, определяющейся предварительной обработкой. К примеру, в работе [224] был найден эффект наследования ПЭО-покрытием исходной структуры алюминиево-кремниевого сплава, заключающийся в химической неоднородности распределения соединений кремния в оксидном слое.

При формировании оксида в ПЭО-процессе области дна пор, где функционируют микропоры, остаются в структуре оксидного слоя в виде глобулярных образований. При перемещении границы раздела металл-оксид в глубь материала, они постепенно срастаются и отделяют металлические включения, которые затем сохраняются в структуре покрытия (рис. 1.14) [8]. В отличие от объемных материалов в спеченных композиционных материалах этот эффект может усиливаться. Металлические включения могут сохраняться в структуре более длительное время, и на большей толщине покрытия.

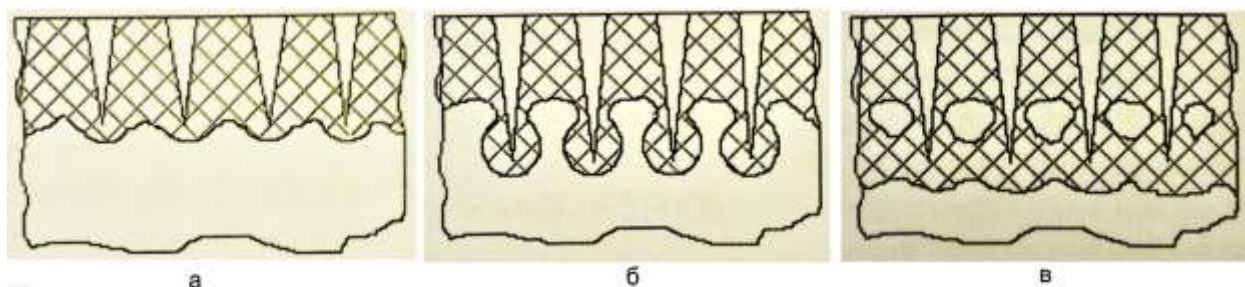


Рисунок 1.14 - Структурная модель переходного слоя на различных этапах обработки [8]. а – функционирование микропор при ПЭО, б – сохранение областей дна пор в виде глобулярных включений после функционирования микропор, в – перемещение границы металл-оксид в глубь материала и «отделение» металлических включений.

Проблема увеличения коррозионной стойкости и износостойкости разрабатываемых композиционных материалов на основе алюминия требует изучения процессов формирования на них защитных покрытий. Структура и свойства ПЭО-покрытий на композитах могут отличаться от покрытий компактных сплавов. При ПЭО-обработке композиционных материалов наличие легирующих добавок и остаточных оксидных пленок

нанометровой толщины могут приводить к структурно-наследственной связи «композит-покрытие» и увеличивать содержание металлических включений.

В [242] компактные керамические ПЭО-покрытия были получены на поверхности алюминиевого композита SiC/A356. Результаты показали, что SiC фаза препятствует росту покрытия, но не нарушает его целостность. Начиная с 30 мин общая толщина покрытий постепенно увеличивается, но общая скорость роста резко падает. На этом этапе внешний рост постепенно замедляется, а внутренний остается устойчивым. Оксидное покрытие в основном состоит из γ -Al₂O₃ на начальной стадии ПЭО, а после обработки в течение 20 мин содержит γ -Al₂O₃, α -Al₂O₃ и муллит. Керамическое покрытие показало хорошие результаты по износостойкости и высокую коррозионную стойкость. В [241] упрочняющая фаза SiC оказала негативное влияние на коррозионную стойкость и износостойкость сформированных оксидных ПЭО-покрытий на магниевых композитах (9.15 Al, 0.20 Mn, 0.59 Zn). В [243] ПЭО-покрытия получали в силикатно-щелочном электролите на алюминиевых композитах (3.8 % Cu, 1.2 % Mg, 0.6 % Mn, 0.4 % Pb, 0.2 % Fe, 0.2 % Zn), упрочненных частицами SiC и Al₂O₃. Было показано, что компактность и толщина покрытий не ухудшились при включении термодинамически стабильных частиц оксида алюминия. Упрочнение частицами SiC композитов приводило к увеличению пористости ПЭО-покрытия. Таким образом, защитная способность покрытий во многом определяется типом легирующих добавок в композитах. Несмотря на некоторое уменьшение защитных свойств ПЭО-покрытий, они все равно заметно улучшают коррозионную стойкость и износостойкость композиционных материалов.

Структура формируемых керамикоподобных ПЭО-покрытий может сильно зависеть и от качества ее поверхности, например, предварительной обработки поверхности. При формировании ПЭО-покрытия на алюминии с оксидной пленкой, полученной анодированием, найдено уменьшение напряжения на начальном этапе процесса, а фрагменты анодной пленки замечены в структуре покрытия [226].

Таким образом, есть много неисследованных вопросов, связанных с плазменным электролитическим окислением алюминиевых композитов и структурно-наследственной связью основа-покрытие. Использование данных эффектов позволит формировать покрытия изменяющегося состава, включающие металло-керамические слои, что может усилить влияние на адгезионные свойства т.н. «анкерного эффекта».

Выводы по Главе 1.

1. Плазменные методы формирования покрытий в вакууме (плазменное напыление) и электролитах (плазменное электролитическое окисление) позволяют получать

теплозащитные и коррозионностойкие покрытия на основе оксидов гафния, циркония и алюминия. При решении задач по разработке теплозащитных и коррозионностойких покрытий для изделий ракетно-космической техники, атомной энергетики, машиностроения перспективно разработать и исследовать механизмы формирования в них нанокompозитных, градиентных защитных слоев, средне- или высокоэнтропийных систем, что способствует улучшению термической и химической стабильности, механической прочности, уменьшению теплопроводности.

2. Актуальной задачей является разработка метода формирования теплозащитных градиентных нанокompозитных покрытий основе оксидов циркония и гафния с повышенной рабочей температурой при плазменном напылении. Одним из перспективных подходов к формированию наноструктурного и нанокompозитного теплозащитного покрытия при плазменном напылении в разреженной атмосфере является использование эффектов течения Прандтля-Майера, при котором происходит формирование веера волн разрежения и резкое расширение паровой фазы, способствующее интенсивной конденсации наночастиц напыляемого материала.

3. Одним из подходов к улучшению характеристик коррозионностойких ПЭО-покрытий является их формирование в электролитах-суспензиях с добавками мелкодисперсных частиц, что позволяет получить в них нанокompозитную структуру, уменьшить пористость, улучшить антикоррозионные, трибологические свойства, а также износостойкость и теплостойкость. Исследовать механизмы инкорпорирования мелкодисперсных частиц Y_2O_3 различного размера из электролита в покрытие при ПЭО и разработать режимы формирования твердого раствора $ZrO_2-Y_2O_3$ в покрытиях при плазменном электролитическом оксидировании является актуальным при создании коррозионностойких покрытий циркониевых сплавов.

4. Структура формируемых керамикоподобных ПЭО-покрытий сильно зависит как от структуры основы, так и от качества ее поверхности, определяющегося предварительной обработкой, что требует исследования эффектов структурно-наследственной связи материал-ПЭО-покрытие. Исследовать влияние легирующих добавок и структурной неоднородности материала на ПЭО-процесс алюминиевых композиционных материалов на качество и коррозионно-защитные свойства ПЭО-покрытий является важной задачей.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В Главе 2 приводится описание экспериментальной аппаратуры, стандартных и разработанных методик и оборудования для формирования и исследования коррозионностойких и теплозащитных покрытий на основе оксидов гафния, циркония и алюминия. Покрытия формировали при плазменных воздействиях в вакууме и электролитах с использованием установки плазменного электролитического оксидирования МАИ (НИУ) и плазменного напыления АО ГНЦ «Центр Келдыша». Исследования структуры и свойств покрытий проводили методами растровой электронной микроскопии (РЭМ), рентгеновского микроанализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС), рентгеновского структурного анализа, спектрометрии ядерного обратного рассеяния (ЯОР), термического анализа, скретч-тестирования, потенциостатического метода и других современных методов диагностики.

2.1 Экспериментальное оборудование для формирования ПЭО-покрытий

Коррозионностойкие и теплозащитные покрытия на образцах циркония (99,9%) и циркониевого сплава Э110 Zr-1Nb (Nb - 1%) получали методом плазменного электролитического оксидирования с помощью экспериментальной установки «МДО — 100». Функциональная схема приведена на рис. 2.1. На схеме показаны узлы и блоки системы мониторинга и управления (СМУ), программируемый логический контроллер (ПЛК) А1, панель интерфейса оператора А2, блок управления тиристорами (БУТ) А4, контроллер А5 мониторинга электрических параметров (КМП) технологического процесса и блок А6 мониторинга неэлектрических параметров (БМП) технологического процесса. К СМУ подключены датчики положения (ДП) двери в ограждении электролитной ванны (В), напряжения и тока на входе (ДН1 и ДТ1) и выходе (ДН2 и ДТ2) ТИТ, температуры электролита (Дтр1), температуры воды на входной (Дтр3) и выходной (Дтр2) магистралях рубашки охлаждения ванны и давления (ДД) в ней, расхода газа (ДР1 и ДР2) в вытяжке и барботере (Бр).

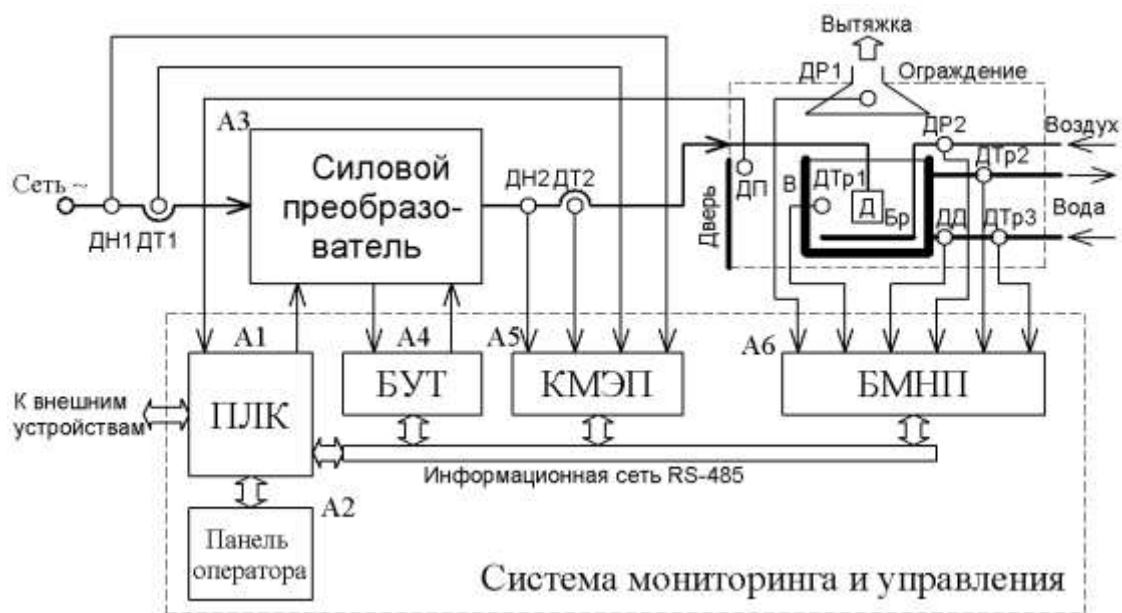


Рисунок 2.1 - Функциональная схема экспериментальной ПЭО-установки: Д – обрабатываемая деталь.

Установка позволяет проводить ПЭО в анодном, катодном, анодно-катодном, комбинированном режимах, а также проводить циклирование. Управление параметрами режима обработки позволяет варьировать напряжение фронтов импульсов, напряжение спада импульсов, напряжение наложения на фронтах импульсов, напряжение наложения на спадах импульсов, поддерживать заданные напряжения, поддерживать и изменять среднее значение тока, соотношение катодного и анодного токов, количество шагов в последовательности циклирования, количество этапов последовательного режима, временные параметры режима. Из возможностей контроля и автоматизации технологического процесса: контроль безопасности проведения процесса, контроль выработки электролита, контроль температуры электролита, корректировка токового режима по температуре электролита и скорости ее роста, контроль срыва детали вместе с токоподводом, контроль срыва детали с токоподвода, контроль состояния микродуговых разрядов, контроль работы вспомогательного оборудования, поддержание технологической базы данных.

2.2. Режимы формирования ПЭО-покрытий на цирконии

В качестве обрабатываемых образцов использовали шайбы с диаметрами 26; 30 мм и толщинами 5; 2 мм из технически чистого циркония (99.9% Zr) и сплава Э110 (Zr — не менее 98,54%, Nb — не менее 1,1%), и трубки из сплава Э110 с толщиной стенки 0,7 мм диаметром 9,1 и длиной 60 мм.

ПЭО-обработку проводили в силикатно-щелочных (2 г/л KOH+ 9 г/л Na₂SiO₃ · 5H₂O), силикатно-алюминатно-щелочных (2 г/л KOH+ 6г/л NaAlO₂+ 2г/л Na₂SiO₃ · 5H₂O) и силикатно-гипофосфитных (5 г/л Na (PH₂O₂)+ 9 г/л Na₂SiO₃ · 5H₂O) электролитах в анодно-катодном (50 Гц) режиме при соотношениях анодного и катодного токов 3:1 и равенстве анодного и катодного токов при суммарных плотностях тока 10; 20; 30 и 40 А/дм² и различной продолжительности процесса (до 150 мин) (Табл. 2.1). Для увеличения скорости роста покрытий исследовали возможности режима наложения дополнительных импульсов анодного напряжения (импульс 3) на базовые (импульс 2) (рис. 2.2). Под воздействием базовых импульсов в открытых порах модифицируемого слоя зажигаются микродуговые разряды, а после наложения вспомогательных импульсов – и в частично закрытых порах. За счет трех–шестикратного повышения мгновенной мощности электрического тока в системе металл–оксид–электролит интенсифицируются микродуговые разряды и процессы формирования модифицированного слоя [23]. Дополнительные импульсы анодного напряжения накладывали, когда напряжение между образцом и ванной достигало заданного значения (напряжение наложения U_s). Значения суммарного напряжения в экспериментах составляли 100, 200, 400, 600 и 800 В. Данные условия обеспечивали достаточно высокую скорость роста покрытия (~2 мкм/мин).

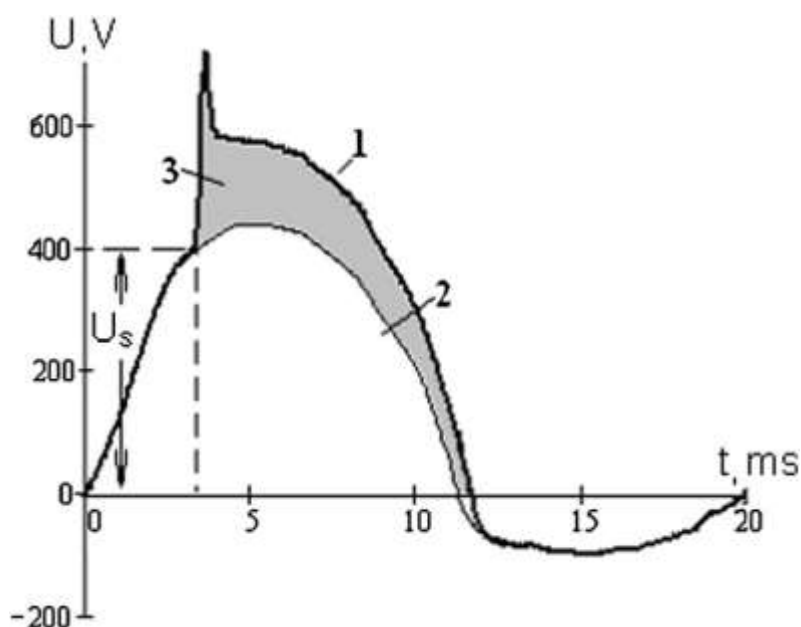


Рисунок 2.2 - Режим суперпозиции (1) базового (2) и вспомогательного (3) импульсов анодного напряжения [20].

После ПЭО-обработки образцы сразу извлекали из электролита, промывали проточной водой и высушивали на воздухе.

Таблица 2.1 – Режимы формирования ПЭО-покрытий на цирконии и сплаве Э110.

Основа	Электролит	Добавки в электролит	Суммарная плотность тока, А/дм ²	I_a/I_k	Продолжительность, мин.
Э110	2 г/л KOH+ 9 г/л Na ₂ SiO ₃ · 5H ₂ O	-	22	1:1	60
Zr, 99,9%	5 г/л Na (PH ₂ O ₂)+ 9 г/л Na ₂ SiO ₃ · 5H ₂ O	-	22	1:3	90, 100, 110, 120, 130, 140, 150
Э110	5 г/л Na (PH ₂ O ₂)+ 9 г/л Na ₂ SiO ₃ · 5H ₂ O	-	22	1:3	100
Э110	2 г/л KOH+ 6г/л NaAlO ₂ + 2г/л Na ₂ SiO ₃ · 5H ₂ O	-	10	1:1	60
Э110	5 г/л Na (PH ₂ O ₂)+ 9 г/л Na ₂ SiO ₃ · 5H ₂ O	4; 6 г/л Y ₂ O ₃ (нанопорошок), 70 мл/л - глицерин, 2 мл/л - олеиновая кислота	20, 30	1:1	30, 60
Э110	5 г/л Na (PH ₂ O ₂)+ 9 г/л Na ₂ SiO ₃ · 5H ₂ O	6 г/л Y ₂ O ₃ (субмикронный порошок)	20, 30, 40	1:1	60
Э110	2 г/л KOH+ 6г/л NaAlO ₂ + 2г/л Na ₂ SiO ₃ · 5H ₂ O	2, 5, 8, 10 г/л Y ₂ O ₃ (нанопорошок)	10	1:1	60

Коррозионностойкие нанокompозитные покрытия формировали в электролитах–суспензиях с добавками до 10 г/л наночастиц Y₂O₃ (средний размер ~40 нм) и 6 г/л субмикронных частиц (средний размер частиц ~280 нм) оксида иттрия, глицерина и олеиновой кислоты. Для стабилизации суспензии электролиты обрабатывали в гомогенизаторе при частоте ультразвуковых колебаний 40 кГц.

Размер частиц Y_2O_3 в электролите до и после ПЭО-обработки отслеживали с помощью метода динамического рассеяния света, используя анализатор Malvern. Рабочий диапазон определения размера частиц составлял от 0,6 нм до 6 мкм. Измерения были проведены при температуре 20 °С. На рис. 2.3 показано распределение по размерам конгломератов наночастиц оксида иттрия в силикатно-гипофосфитном электролите. Видно, что средний размер конгломератов составляет около 250 нм. Анализ электролита после ПЭО-процесса показал незначительное увеличение среднего размера конгломератов.

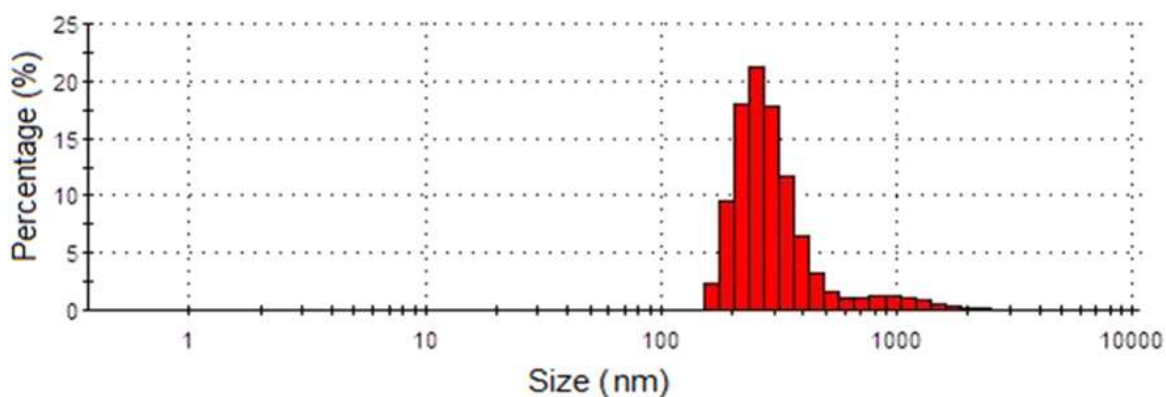


Рисунок 2.3 - Распределение конгломератов наночастиц оксида иттрия в силикатно-гипофосфитном электролите до ПЭО.

Исследование состояния субмикронных частиц в силикатно-гипофосфитном электролите показало, что средний размер исследуемых частиц в электролите (22%) составляет ~280 нм (рис. 2.4, а) и соответствует их исходному среднему размеру, что свидетельствует об отсутствии конгломератов частиц Y_2O_3 в электролите–суспензии до начала ПЭО-обработки. После ПЭО-обработки в течение 60 минут средний размер частиц в электролите вырос и составил ~625 нм (рис. 2.4, б), что должно быть связано с коагуляцией частиц оксида иттрия в процессе плазменного электролитического оксидирования.

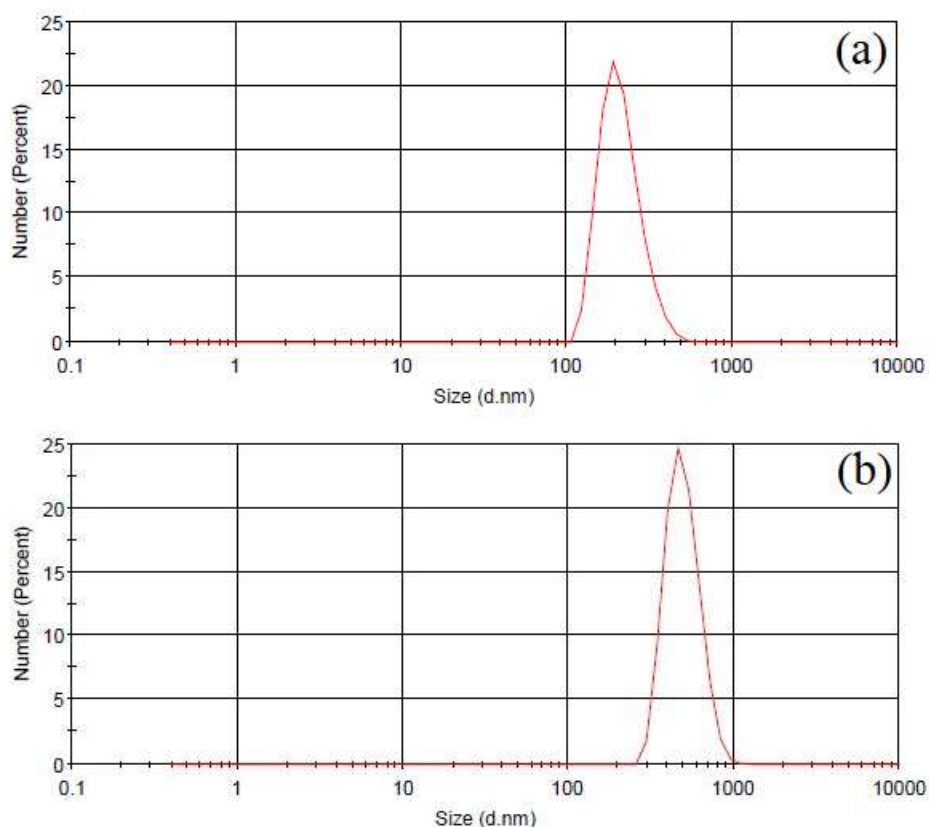


Рисунок 2.4 - Распределение по размерам частиц субмикронного порошка Y_2O_3 в силикатно-гипофосфитном электролите до (а) и после ПЭО-обработки (б) в течение 60 минут при плотности тока 30 A/дм^2 .

2.3. Режимы формирования ПЭО-покрытий на алюминиевых композиционных материалах

Для исследования процессов формирования коррозионностойких ПЭО-покрытий на композиционных материалах использовали образцы спеченного Al и Al композиты, легированные медью (Al + 1%; 2%; 3%; 4%; 4,5% Cu) и цирконием (Al + 0,2; 0,5; 1%Zr), полученные с помощью методов порошковой металлургии (холодное прессование и спекание в форвакууме). Образцы формировали из порошка алюминия со средним размером частиц 4 мкм (АСД-4, ТУ 48-5-226 87) и порошков меди и циркония со средним размером частиц 2 мкм при спекании в низковакуумной печи при температуре $650 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 180 мин. Общая пористость материалов составляла 5-8% соответственно. ПЭО-покрытия получали в силикатно-щелочном электролите (2 г/л KOH+ 9 г/л $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$) в анодно-катодном режиме при суммарных плотностях тока обработки 10 и 12 A/дм^2 (Табл. 2.2). Рост покрытий проводили при равенстве анодного и катодного токов. Продолжительность процесса ПЭО составляла 60 мин для композитов, легированных металлами (медь, цирконий), и 60, 90 и 180 мин. для спеченного алюминия.

Таблица 2.2. Режимы формирования ПЭО-покрытий на алюминиевых композиционных материалах

Основа	Электролит	Суммарная плотность тока, А/дм ²	I_a/I_k	Продолжительность, мин.
Спеченный Al	2 г/л КОН+ 9 г/л Na ₂ SiO ₃ · 5H ₂ O	12	1:1	60, 90, 180
Al + 1%; 2%; 3%; 4%; 4,5% Cu	2 г/л КОН+ 9 г/л Na ₂ SiO ₃ · 5H ₂ O	12	1:1	60
Al + 0,2; 0,5; 1 %Zr	2 г/л КОН+ 9 г/л Na ₂ SiO ₃ · 5H ₂ O	10	1:1	60

2.4 Методы и режимы формирования плазменных нанокompозитных покрытий

2.4.1 Оборудование и режимы плазменного напыления

Плазменное напыление проводили на установке ВС-2 АО ГНЦ «Центр Келдыша» в условиях динамического вакуума в камере (давление ~ 100÷150 Па). Схема установки плазменного напыления приведена на рис. 2.5. Истечение плазменной струи происходит в вакуумную камеру, из которой происходит непрерывная откачка с помощью форвакуумного насоса ВН-6 с производительностью 120 л/с.

В качестве материалов подложек для напыления использовали медь М1(99,90 % Cu) и сплав БрХ1 (99% Cu, 1%Cr). Размеры образцов: диаметр 3 см, толщина 2 мм. Для напыления также использовали цилиндрические макеты камер сгорания ЖРД из сплава БрХ08 (рис. 2.6).

Однослойные и многослойные теплозащитные покрытия на основе оксидов циркония и гафния получали с помощью плазмотрона мощностью до 10 кВт. Для напыления использовали порошки NiCoCrAlY (АО «Полема»), ZrO₂-7% Y₂O₃ (7YSZ), HfO₂-9% Y₂O₃ (9YSH) (АО «Чепецкий механический завод») с размером частиц 10÷40 мкм, а также смеси порошков 50%NiCoCrAlY+50%(ZrO₂-7% Y₂O₃) и 50%(ZrO₂-7% Y₂O₃)+50%(HfO₂-9% Y₂O₃), полученные в шаровой мельнице. Подача порошка осуществлялась порошковым питателем (рис. 2.7). Основным контролируемым рабочим параметром питателя является число оборотов его электродвигателя, который вращает вал питателя и поднимает в контейнере порошок на определенную высоту, который сбрасывается в магистраль плазмообразующего газа. Увеличение числа оборотов электродвигателя приводит к увеличению расхода порошка. Затем порошок транспортируется в плазмотрон, где проходит вместе с плазмообразующим газом

(азотом) через дугу, и происходит нагревание, плавление и частичное испарение напыляемого порошка. Режимы формирования трехслойных покрытий $\text{NiCoCrAlY} + \text{ZrO}_2\text{-7\%Y}_2\text{O}_3 + \text{HfO}_2\text{-9\%Y}_2\text{O}_3$ на образцах БрХ1 приведены в табл. 2.3. Покрытия получали в 3 этапа при полной замене напыляемого порошка в контейнере питателя.

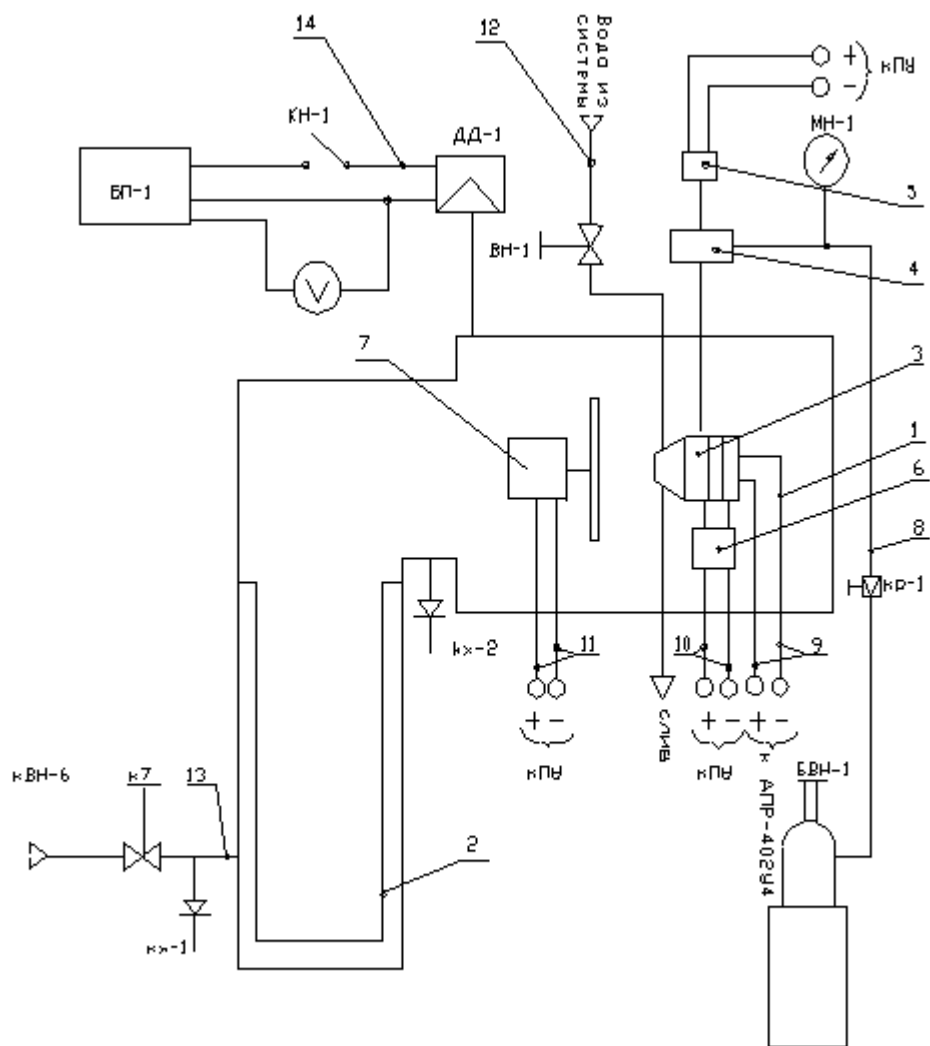


Рисунок 2.5 - Схема установки плазменного напыления покрытий - 1 — вакуумная камера, 2 — матерчатый фильтр, 3 — плазмотрон; 4 — порошковый питатель, 5 — привод питателя порошка, 6 — механизм перемещения плазмотрона, 7 — механизм вращения образцов, 8 — линия подачи плазмообразующего газа, 9 — линия электропитания плазмотрона, 10 — линия электропитания механизма плазмотрона, 11 — линия электропитания вращения образцов, 12 — линия водяного охлаждения, 13 — измерительная линия.

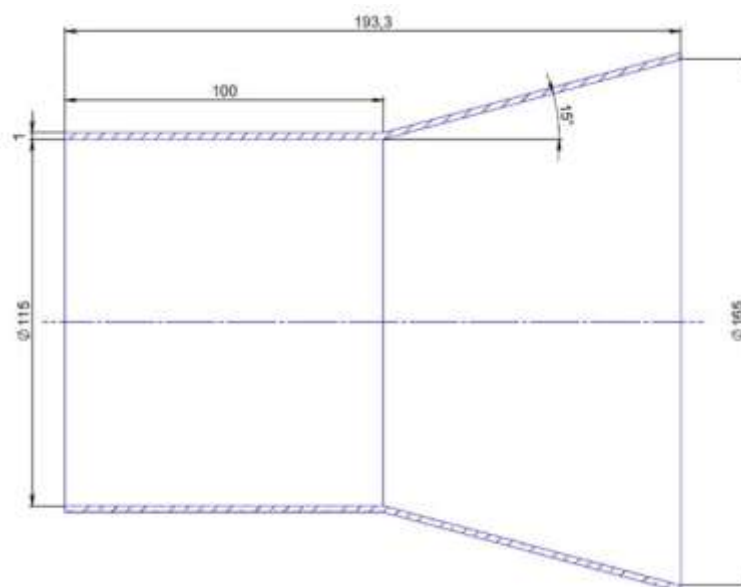


Рисунок 2.6 – Макет наружного корпуса перспективного ЖРД.

Таблица 2.3 - Режимы напыления трехслойных покрытий.

№ п/п	Мощность, кВт	Количество проходов плазмотрона	Толщина, мкм
1	7	15	30±5
2	7,2	21	45±5
3	7,2	30	70±5
4	7,5	48	110±5

Для улучшения когезии слоев и получения градиентной структуры формирование пятислойных теплозащитных покрытий проводили в непрерывном цикле напыления. Для этого порошки различного состава засыпали в дозатор послойно (рис. 2.7, Табл. 2.4). Расход плазмообразующего газа (N_2) составлял $\sim 0,9$ г/с, расход порошка $\sim 0,2$ г/с. Процесс напыления осуществлялся возвратно-поступательным перемещением плазмотрона вдоль вращающегося держателя с напыляемой основой.

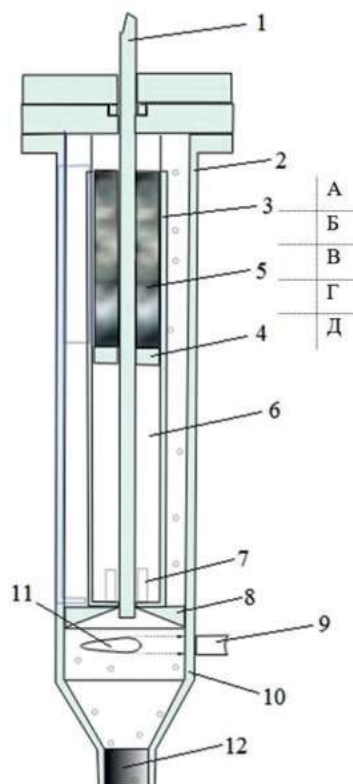


Рисунок 2.7 – Схема порошкового питателя для плазменного напыления с засыпанными слоями порошков для формирования многослойного теплозащитного покрытия: А – NiCoCrAlY, Б – $ZrO_2-7\% Y_2O_3+NiCoCrAlY$, В – $ZrO_2-7\% Y_2O_3$, Г – $ZrO_2-7\% Y_2O_3 + HfO_2-9\% Y_2O_3$, Д – $HfO_2-9\% Y_2O_3$. 1 – вал питателя, 2 – внешний корпус, 3 – внутренний корпус, 4 – поршень, 5 – порошок, 6 – толкатель поршня, 7 – гайка толкателя поршня, 8 – упор внутреннего корпуса, 9 – трубка подачи несущего газа, 10 – камера выхода порошка из питателя, 11 – выходное отверстие трубки подачи несущего газа, 12 – выходное отверстие из питателя.

Для формирования покрытий на внутренние стенки макета, приведенного на рис. 2.6, на его оси устанавливали плазмотрон, оборудованный соплом, направленным вниз. Макет перемещался возвратно-поступательно относительно плазмотрона и вращался. Фотография процесса напыления приведена на рис. 2.8. В процессе напыления отработанная плазма остается внутри корпуса макета и может приводить к его перегреву. С целью избегания перегрева использовалось синхронное с движением плазмотрона охлаждение атмосферным воздухом.

Таблица 2.4 - Режимы работы порошкового питателя и плазмотрона для получения пятислойных покрытий

№	Напыляемый порошок	Напряжение на электродвигателе питателя, В	Толщина слоя порошка впитателе, мм	Количество проходов плазмотрона	Общая толщина покрытия, мкм
1	NiCoCrAlY	10	10	25	60±5
	ZrO ₂ -7% Y ₂ O ₃ +NiCoCrAlY	8	10		
	ZrO ₂ -7% Y ₂ O ₃	15	10		
	ZrO ₂ -7% Y ₂ O ₃ + HfO ₂ -9% Y ₂ O ₃	15	10		
	HfO ₂ -9% Y ₂ O ₃	15	10		
2	NiCoCrAlY	10	20	50	100±5
	ZrO ₂ -7% Y ₂ O ₃ +NiCoCrAlY	8	20		
	ZrO ₂ -7% Y ₂ O ₃	15	20		
	ZrO ₂ -7% Y ₂ O ₃ + HfO ₂ -9% Y ₂ O ₃	15	20		
	HfO ₂ -9% Y ₂ O ₃	15	20		
3	NiCoCrAlY	10	30	75	150±5
	ZrO ₂ -7% Y ₂ O ₃ +NiCoCrAlY	15	30		
	ZrO ₂ -7% Y ₂ O ₃	15	30		
	ZrO ₂ -7% Y ₂ O ₃ + HfO ₂ -9% Y ₂ O ₃	15	30		
	HfO ₂ -9% Y ₂ O ₃	15	30		



Рисунок 2.8 – Процесс напыления на внутреннюю поверхность макета.

По сравнению с напылением в атмосфере в разреженной среде происходит менее интенсивный теплообмен с окружающей газовой средой вследствие ее пониженной плотности. Кроме того, перегреву детали при напылении покрытия способствует медленное падение температуры торможения вдоль струи, натекающей в разреженное пространство, по сравнению со струей, истекающей в атмосферу. Обе эти причины делают затруднительным плазменное напыление высокотемпературных материалов на тонкостенные детали ракетно-космической и авиационной техники в вакуумной камере. Для предотвращения перегрева макетов из М1 и БрХ с толщинами стенок ~ 1 мм применяли следующий способ нанесения: вращающийся макет в вакуумной камере обдували охлаждающим газом с противоположной стороны потока плазмы, не смешивая потоки охлаждающего газа и плазмы (рис. 2.9). Верхняя часть установленного на вращающемся держателе макета 3 обтекается плазмой с напыляемыми частицами порошка, а нижняя, закрытая от плазмы сторона, обдувается охлаждающим газом. За счет конвективного теплообмена тепло отводится от макета и вместе с охлаждающим газом покидает камеру через систему откачки. Между двумя сталкивающимися потоками - плазмой и охлаждающим газом существует разделяющая поверхность тангенциального разрыва, с обеих сторон от которой статические давления в обоих течениях равны, а тангенциальные составляющие скорости отличаются. Взаимодействие двух струй газа, истекающих в область с пониженным давлением и направленных друг к другу в случае наличия плохо обтекаемого тела (макета) на общей оси между ними, является устойчивым и происходит без пульсаций. При обтекании такого тела газом за ним образуется вихревой след, по которому, высоконапорный охлаждающий газ достигает макета, практически не взаимодействуя с течением плазмы. Взаимодействие двух течений наблюдается только в периферийных зонах с образованием поверхности тангенциального разрыва. Таким образом процессы напыления и охлаждения макета 3 происходят независимо друг от друга [52].

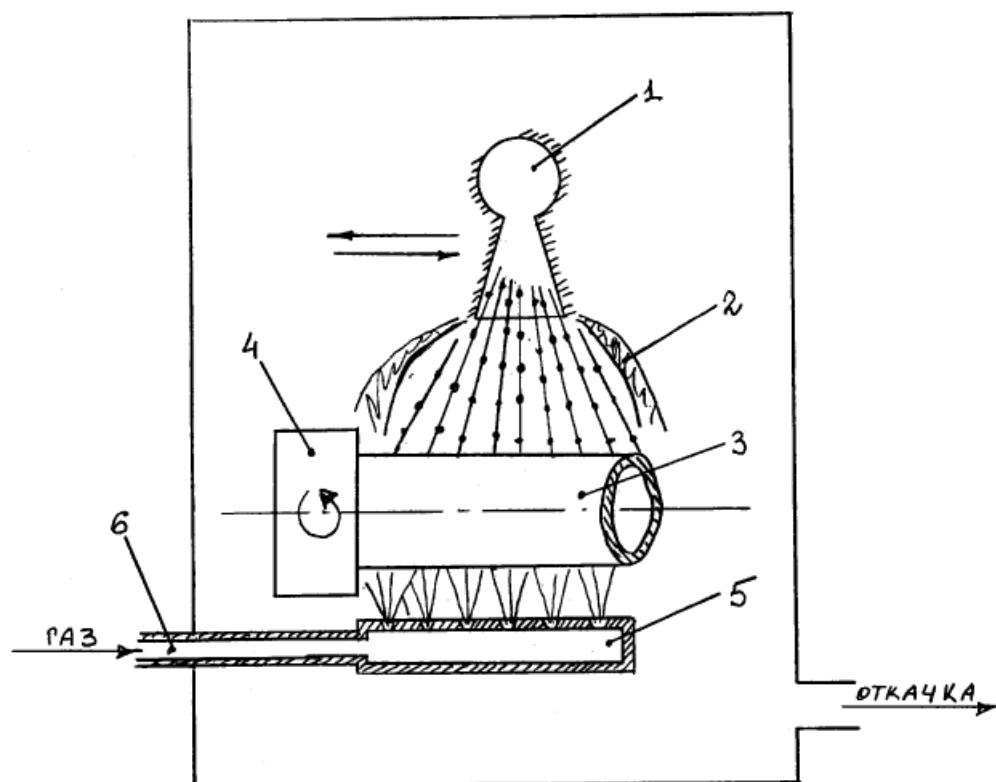


Рисунок 2.9 - Схема нанесения покрытия с синхронным охлаждением. 1 - плазмотрон; 2 - висячий скачок уплотнения; 3 - макет; 4 - держатель, 5 - система отверстий или щелей для обдува охлаждающим газом 6 - вращающаяся деталь газовой магистрали, по которой вводится охлаждающий газ в камеру [52].

Перед нанесением покрытий внутренняя поверхность макета подвергалась пескоструйной обработке для удаления загрязнений пескоструйной обработкой частицами оксида алюминия в соответствии с отраслевым стандартом 92-1406-68 «Покрытия эрозионностойкие неметаллические».

2.5. Метод формирования нанокompозитных и наноструктурных покрытий при плазменном напылении

Для напыления наноструктурных и нанокompозитных покрытий использовали плазмотрон, оснащенный соплом с разворачивающим насадком. Сопло способствует конденсации наночастиц в результате постепенного охлаждения паровой фазы напыляемого материала в окрестностях сечений разворота сопла на 6 и 27 градусов и формированию наноструктурного покрытия (рис. 2.10). При развороте плазменной струи с напыляемым материалом в насадке сопла формируется веер волн разрежения Прандтля-

Майера [24, 34]. Расчеты параметров сопла проводили для оксида гафния, как для наиболее тугоплавкой из используемых в рамках данного исследования компонент теплозащитного покрытия (Глава 6). Критическое сечение сопла составляет 5 мм. Выбор расстояния 40 мм от критического сечения до первого сечения основан на максимальном прогреве плазмообразующего газа электрической дугой плазмотрона.

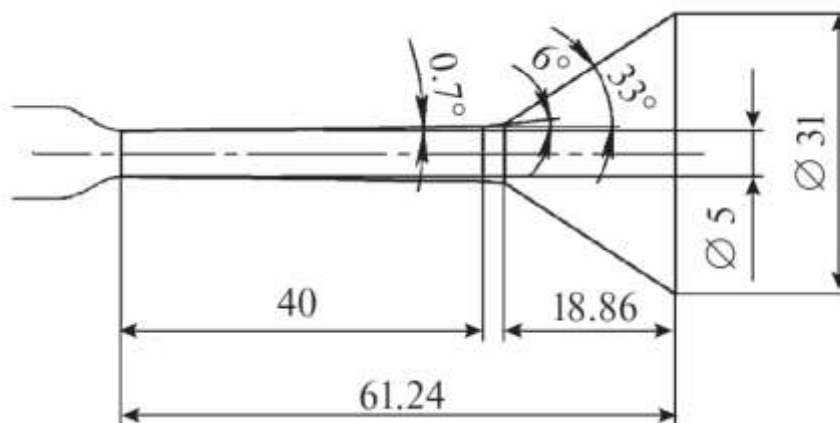


Рисунок 2.10 - Сверхзвуковое сопло плазмотрона, оснащенное двумя разворачивающимися секциями, для получения наноструктурных и нанокompозитных покрытий [34].

Для формирования нанокompозитных слоев покрытий напыление проводили смесями порошков 7YSZ+NiCoCrAlY и 7YSZ+9YSH.

2.6 Методы исследования структуры и свойств покрытий

Структуру плазменных и ПЭО-покрытий исследовали с помощью растровых электронных микроскопов Quanta 600, Versa (РЭМ) и системы TRIDENT XM4 для рентгеновского микроанализа. Фазовый состав определяли методом рентгеновской дифракции в излучении $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ с использованием рентгеновского θ - θ дифрактометра Empyrean PANalytical и на дифрактометре ДРОН-4 в Cu и Co K_{α} -излучении и с помощью аналитического комплекса ARL 9900 Workstation IP3600. Толщины покрытий измеряли с помощью вихретокового толщиномера и на поперечных сечениях с помощью РЭМ. Состав поверхностных слоев покрытий исследовали с помощью рентгеновского фотоэлектронного спектрометра РНІ Quanter. Термическую стабильность полученных слоев оценивали с помощью синхронного термического анализа (NETZSCH STA449F 1 Jupiter) в корундовых тиглях в интервале температур $40 \div 1600$ °C со скоростью 5 °/мин. Защитный и продувочный газы - аргон с расходом 50 мл/мин и воздух с расходом 50 мл/мин.

Для оценки элементного состава по глубине и общей пористости покрытий использовали метод спектрометрии ядерного обратного рассеяния (ЯОР) [290-291]. Спектры ЯОР получали с помощью 120-сантиметрового циклотрона НИИЯФ МГУ при энергии протонов 7.4-7.6 МэВ, диаметре пучка 3 мм и угле рассеяния 160°. ЯОР позволяет проводить профилирование элементного состава по глубине приблизительно до 100 мкм (в зависимости от материала мишени). Для определения однородности толщин слоев покрытий измерения проводили в нескольких областях. Спектры анализировали путем моделирования ЯОР с помощью программы NBS методом сопоставления расчетного и экспериментального спектров.

Измерение шероховатости поверхности покрытий проводили профильным методом с помощью контактного профилометра Surftest SJ-210 178-560-01D (Mitutoyo) и шуповым методом с помощью измерителя шероховатости TR100 в соответствии с «Методикой измерения шероховатости поверхности». Волнистость поверхности оценивалась с использованием профилометра Dektak 150 (Veeco Instruments Inc.).

Измерения площади удельной поверхности проводили с помощью анализатора сорбции газов Quantachrome NOVA. В качестве адсорбентов использовали удаленные с поверхности основ покрытия массой ~ 0.05 г до и после термоциклических испытаний. В качестве адсорбтива использовали азот при $T = 77$ К. Получали изотермы адсорбции и соответствующие им графики БЭТ, по которым определяли константу C , которая характеризует энергию адсорбционного взаимодействия адсорбент-адсорбат, и площадь удельной поверхности образцов. По изменению площади поверхности делали качественную оценку изменения пористости.

Оценку адгезионной прочности на отрыв проводили с помощью адгезиметра «Константа-АЦ», а также с использованием метода скретч-тестирования (скретч-тестер Revetest Xpress (CSM Instruments SA)). Измеряли критическую нагрузку разрушения покрытий при вдавливании алмазного индентора типа «Rockwell S» с радиусом острия 2 мкм при нагрузке от 1 до 200 Н и скорости нагрузки 100 Н/мин.

Электрохимическое поведение непокрытых образцов и образцов с ПЭО-покрытиями на циркониевых сплавах исследовали в двух модельных коррозионных средах: 0,5% растворе LiOH и 10% растворе HCl с помощью потенциостата ПИ-50-1 в стандартной трехэлектродной ячейке с хлорсеребряным электродом сравнения (Ag/AgCl) и платиновым вспомогательным электродом при поляризации из катодной области в анодную со скоростью развертки 1 мВ/с. Поляризационные исследования в 0,5%LiOH проводили при комнатной температуре и при нагреве коррозионной среды до 100 °С. Поляризационные измерения начинали через пять минут после погружения в раствор, которые требовались

для того, чтобы потенциал достиг стационарного значения. В 10% HCl поляризационные кривые снимали также после 1, 7 и 15 суток выдержки.

Электрохимические поляризационные исследования образцов алюминиевых композитов с покрытиями проводили в 3%-ном растворе NaCl. Поляризацию проводили из катодной области в анодную со скоростью развертки потенциала 1 мВ/с.

2.6.1. Исследование состава по глубине и оценка общей пористости покрытий с помощью спектрометрии ЯОР

Спектрометрия ЯОР протонов для исследования покрытий основана на использовании кинематических и статистических закономерностей упругого рассеяния частиц на ядрах атомов, входящих в их состав [292]. Используемая в программе моделирования NBS схема обратного рассеяния частиц представлена на рис. 2.11.

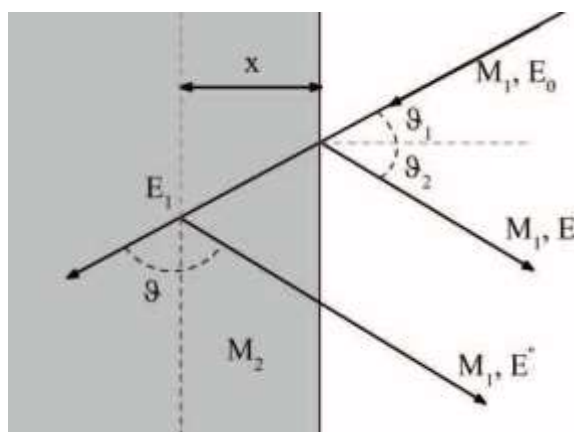


Рисунок 2.11 - Кинематика обратного рассеяния [46]

Если частица с массой M_1 сталкивается с ядром мишени массой M_2 на поверхности, то начальная (E_0) и конечная (E') энергии частицы будут связаны между собой соотношением

$$E' = kE_0 \quad , (1)$$

где

$$k = \left(\frac{M_1}{M_1 + M_2} \right)^2 \left[\cos \theta + \sqrt{\left(\frac{M_2}{M_1} \right)^2 - \sin^2 \theta} \right]^2 \quad (2)$$

Таким образом, используя пучок частиц с известной энергией и измеряя энергию рассеянных частиц под определённым углом θ , можно определить массу ядра M_2 , на котором произошел акт рассеяния на поверхности мишени [46].

При рассеянии частицы на глубине x начальная и конечные энергии протона будут связаны между собой следующим соотношением

$$E' = kE_0 - k \frac{x}{\cos \theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right) - \frac{x}{\cos \theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right), \quad (3)$$

где dE/dx – энергетические потери, связанные с ионизацией среды при прохождении протона через вещество. Обладая информацией, на каком элементе произошло рассеяние протона, из (3) можно определить глубину x , на которой произошел акт рассеяния. Для определения количества атомов в исследуемом поверхностном слое необходимо измерить число протонов dN , рассеянных на определенный угол θ в тонком слое dx_1 на глубине x от поверхности. Если предположить, что протоны испытывают лишь один акт столкновения с ядром, количество протонов dN , рассеянных на угол θ в телесном угле dW ядрами в тонком слое dx_1 , связано с сечением рассеяния $\sigma(E, \theta)$ соотношением

$$dN = N_0 n dW \sigma(E_1, \theta) dx_1, \quad (4)$$

где N_0 — число частиц, падающих на мишень; E_1 — энергия частиц в точке рассеяния; n — число атомов мишени в 1 см^3 .

Спектр ЯОР многокомпонентной мишени представляет собой суперпозицию спектров рассеяния на ядрах отдельных компонентов вещества мишени. Индивидуальность сечения рассеяния для каждого ядра $A(Z)$ обуславливает характерный для данного вещества вид спектра ЯОР [46].

Пример спектра ЯОР для тонкого плазменного покрытия из диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, показан на рис. 2.12. Геометрическая толщина покрытия составляет ~ 15 мкм. По оси x отложены номера каналов, пропорциональные энергии рассеянных протонов, по оси y – число рассеявшихся протонов на канал. Спектр представляет собой суперпозицию спектров от элементов, входящих в состав покрытия (Zr, O, Y), и стальной основы (Fe). Рассеянию на поверхности диоксид циркониевого слоя соответствует ~ 252 канал (Zr) и ~ 210 канал (O). Из-за малой разницы в массах ядер пики Zr и Y в спектре ЯОР не разделялись. Левые части пиков спектра отвечают рассеянию протонов на ядрах атомов в глубине покрытия. Рассеянию на границе внутреннего слоя покрытия соответствуют каналы ~ 230 (Zr) и ~ 236 (O). Ширина каждого из пиков на спектрах характеризует толщину слоя, в котором присутствует данный элемент, что позволяет проводить анализ по глубине. К примеру, моделирование спектра покрытия, приведенного на рис. 2.12, показывает, что кроме слоя диоксида циркония в нем

присутствует переходный слой на границе покрытие-основа толщиной до 5 мкм, содержащий Fe. Необходимо также учитывать, что при анализе методом ЯОР происходит усреднение по сечению пучка протонов диаметром около 3 мм, а толщина слоев определяется без учета пористости (т.н. «массовая» толщина).

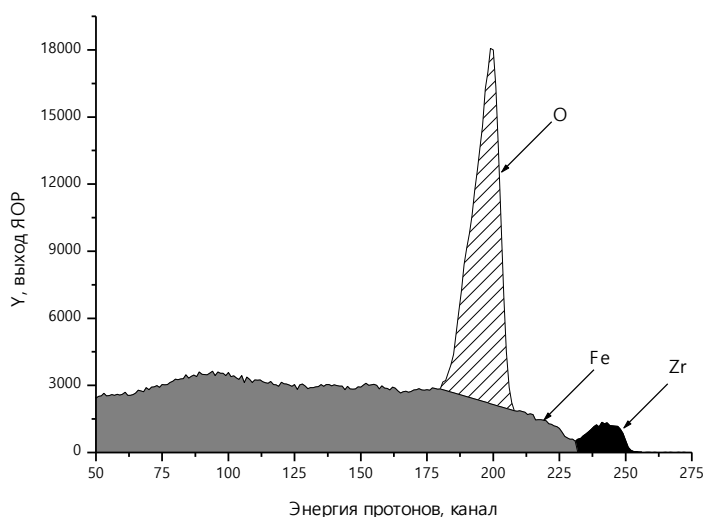


Рисунок 2.12 - Спектр ЯОР для однослойного диоксида циркониевого покрытия толщиной 15 мкм.

На рис. 2.13 показано сравнение спектров ЯОР для плазменных покрытий разной толщины: для многослойного покрытия толщиной ~ 60 мкм (11 чередующихся слоёв на основе никеля и $ZrO_2-7\% Y_2O_3$), и для однослойного покрытия из диоксида циркония толщиной ~20 мкм. Для многослойного покрытия можно было бы предположить появление дискретности пика кислорода, поскольку при прохождении через промежуточные слои никеля энергия протонов дополнительно уменьшается из-за ионизационных потерь. На спектре этот эффект не проявился, что связано с тем, что толщина слоев соизмерима с размером микрочастиц в покрытии.

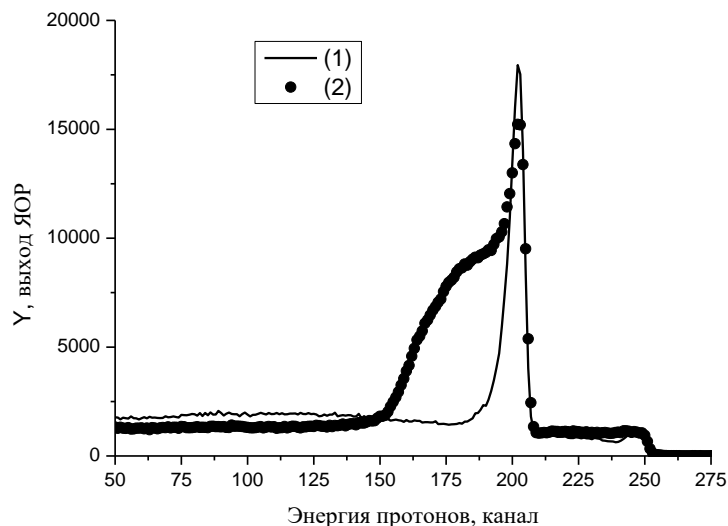


Рисунок 2.13 - Сравнение спектров ЯОР протонов энергии 7.5 МэВ для однослойного диоксид циркониевого покрытия (—) и для многослойного покрытия из 11-ти чередующихся слоёв никеля и диоксида циркония (●) [46].

Возможность определения общей пористости покрытий методом ЯОР основана на том, что наличие пор (пустот) никак не отражается на спектрах, поскольку измерение толщины слоя связано с потерями энергии в веществе. Определяется так называемая массовая, или рентгеновская толщина, а при сравнении ее с геометрической толщиной покрытия становится возможным оценить объёмную пористость исследуемых покрытий:

$$P = 100\% \cdot (h_{\text{геом}} - h_{\text{масс}}) / h_{\text{геом}} \quad (5)$$

Для покрытий на основе диоксида циркония максимальная глубина анализа составляет ~100 мкм при энергии протонов 7.5 МэВ. Для оценки пористости более толстых покрытий требуется повышение энергии пучка протонов. Геометрическая толщина покрытий определялась на поперечных шлифах покрытий с помощью РЭМ. Результаты анализа общей пористости однослойных плазменных слоев на основе диоксида циркония приведены в табл. 2.5. Общая пористость слоев сначала возрастает, а затем уменьшается с увеличением толщины, что может быть связано с высокотемпературным воздействием на нижележащие слои при напылении последующих верхних слоев, приводящим к спеканию структуры и уменьшению пустот.

Таблица 2.5 - Результаты анализа элементного состава диоксид циркониевых плазменных слоев

Тип покрытия	Геометрическая толщина, мкм	Массовая толщина, мкм	Пористость, %
Однослойные $ZrO_2 - Y_2O_3$	15	12	20
	20	14	30
	24	15	28
	27	22	22

Анализ спектров ЯОР позволяет также получить информацию о составе различных слоев покрытия – т.е. распределении состава по глубине. На рис. 2.14 приведен спектр ЯОР ПЭО-покрытия на цирконии с геометрической толщиной ~60 мкм. Моделирование слоистой структуры покрытия проводили с помощью программы NBS. По изменению элементного состава в покрытии можно выделить 2 слоя: внутренний из Zr и O и верхний, состоящий из Zr, O и Si (табл. 2.6). Оценка общей пористости показала значение ~ 6%.

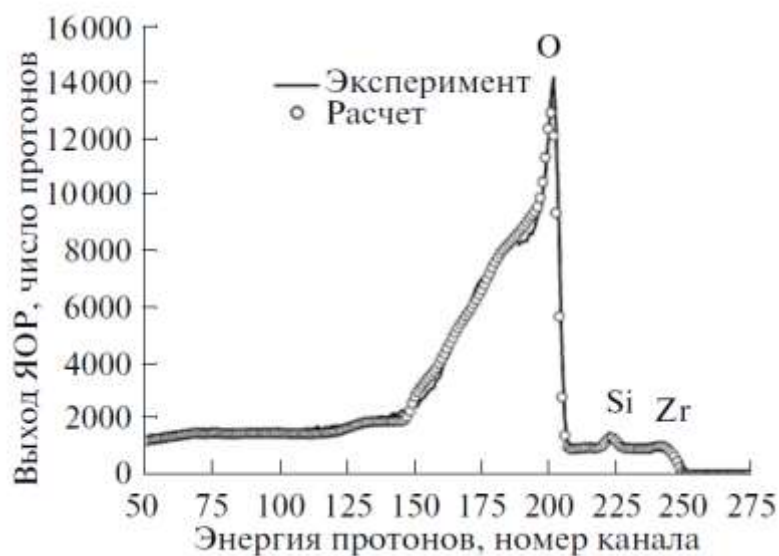


Рисунок 2.14 - Спектр ЯОР протонов с энергией 7.5 МэВ ПЭО-покрытия толщиной 60 мкм.

Таблица 2.6 - Элементный состав по толщине и объемная пористость ПЭО-покрытия.

Геометрическая толщина покрытия, мкм	Элементный состав по глубине, %				Массовая толщина, мкм	Пористость, %
	№слоя	Zr	O	Si		
60	1	22	68	10	4.1	6
	2	38	62	-	52.5	

Кроме того, метод ЯОР позволяет проводить анализ неоднородных по толщине слоев. В этом случае, области меньшей толщины вносят вклад только в высокоэнергетическую часть спектров. К примеру, в [46], используя эти закономерности проведен анализ продольно наноструктурированного покрытия из стабилизированного диоксида циркония, и установлена периодически изменяющаяся по поверхности толщина покрытия.

2.8 Проведение тепловых испытаний

Тепловые испытания теплозащитных и коррозионностойких покрытий, полученных при плазменных воздействиях в вакууме и электролитах, проводили по схеме, разработанной в АО ГНЦ «Центр Келдыша» [53]. Параметры плазмотрона, который использовали для испытаний: $P_0 = 0,1$ МПа; $T_0 = 4200$ К; $M_a = 3,4$; $d_a = 11$ мм (где M_a – число Маха в выходном сечении сопла плазмотрона, d_a – диаметр выходного сечения сопла плазмотрона). Плазмообразующий газ – азот, расход азота – 40 и 60 л/мин.

Исследуемый образец с покрытием 2 устанавливают в водоохлаждаемый держатель (рис. 2.15). Перед запуском плазмотрона 1 в систему охлаждения установки подают воду (температура T_1). Из установки вода вытекает по двум выходным каналам при температуре T_2 . Перед запуском плазмотрона $T_1 = T_2$. Затем подают плазмообразующий газ - азот в плазмотрон и напряжение на плазмотрон. Загорается дуга, плазма натекает в вакуумную камеру с образованием скачка уплотнения и отошедшей ударной волны перед исследуемым образцом. При этом охлаждающая вода нагревается от T_1 до T_2 . Для оценки эффективного коэффициента теплопроводности покрытия измеряют разность температур воды ΔT во входном и выходном каналах системы охлаждения и секундный расход воды, охлаждающей металлическую основу с покрытием. Энтальпия торможения плазмы (~1.3 ккал/г) была определена с помощью газодинамического метода (при истечении через

критическое сечение сопла). Алгоритм расчета эффективного коэффициента теплопроводности приведен в работе [53]. Для исследования теплопроводящих свойств при различных температурах на поверхности покрытия эксперименты проводили на различных расстояниях (40, 24, 16 и 8 мм) от плазмотрона.

При оценке теплопроводности использовали эталонный образец из спеченного порошка диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия $ZrO_2-7\% Y_2O_3$, толщиной 2 мм и диаметром 30 мм ($\lambda \sim 2$ Вт/м·К при температуре на поверхности ~ 2000 К).

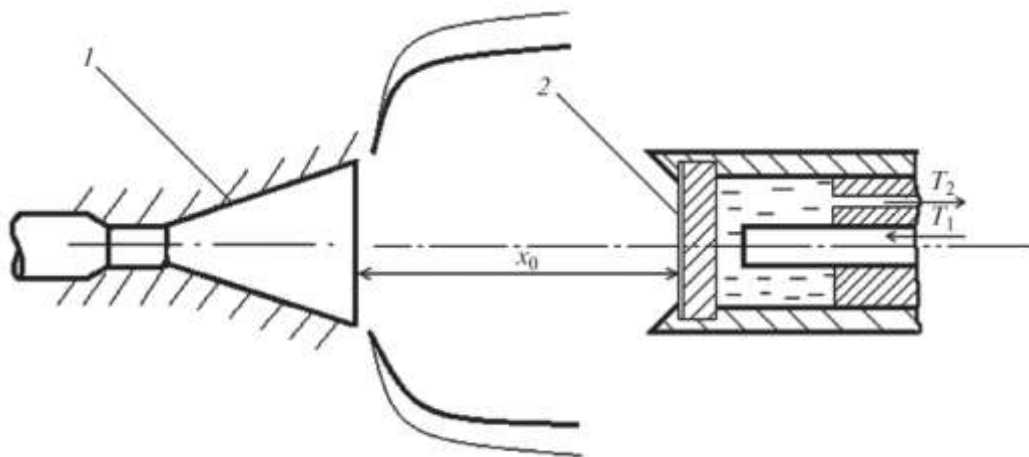


Рисунок 2.15 – Схема проведения тепловых испытаний с образцами покрытий. 1 – плазмотрон; 2 – образец; x_0 – расстояние плазмотрон–образец; T_1 – температура воды во входной магистрали; T_2 – температура воды в выходной магистрали системы охлаждения.

Для проведения термоциклических испытаний работающий плазмотрон остается включенным в течение периода времени, моделирующем время работы ТЗП на изделии РКТ (до 120 с). Для проведения термоциклических испытаний, заключающихся в многократных тепловых нагружениях покрытия, плазмотрон включают и отключают требуемое число раз (обычно несколько десятков). Во время работы плазмотрона при каждом цикле контролируют температуру воды в отводящей магистрали после выхода на стационарный режим. Замеры температур производят хромель-капелевыми термопарами, сигналы с них выводятся на термопару (модель ТРМ-202, марки «Овен»).

При проведении термоциклических испытаний покрытий проводили следующие операции:

1. Образец устанавливали в специальный водоохлаждаемый держатель в вакуумную камеру.
2. Соосно с образцом устанавливали плазмотрон.
3. Закрывали камеру и создавали в ней давление ~ 120 Па.

4. Включали водяное охлаждение образца (расход 60 л/час).
5. Включали плазмотрон, который обеспечивал истекание струи плазмы на образец с покрытием (30 - 120 секунд).
6. Проводили замер температуры воды во входной $T_1[^\circ\text{C}]$ и выходной $T_2[^\circ\text{C}]$ магистралях системы охлаждения.
7. Выключали плазмотрон.
8. Выдерживали период времени ($\sim 20-40$ сек), когда температура воды в отводной магистрали охладится до температуры воды во входной магистрали.
9. Проводили следующий цикл испытаний (проводят требуемое количество термоциклов).
10. Извлекали образец с покрытием и проводили его визуальный осмотр и диагностику структуры покрытия.

Образцы с покрытиями представляли собой диски диаметром 30 мм и толщиной 2 мм. На одну сторону образца было нанесено покрытие, другая сторона омывалась охлаждающей водой. Испытания проводили при тепловых потоках $\sim 10^6$ и 10^7 Вт/м² (до 30 циклов).

Моделирование термических напряжений, возникающих в ТЗП при температуре на поверхности 2100 К, проводили с помощью программы Comsol Multiphysics. Данные пористости покрытий и толщины слоев были взяты по оценкам методами ЯОР и РЭМ, а температурные зависимости КТР и модуля Юнга из литературных источников.

После тепловых испытаний анализ структуры проводили сначала визуально, а затем с использованием РЭМ и рентгеновского дифрактометра. В покрытиях возможно появление следующих существенных изменений структуры: увеличение шероховатости, спекание структуры, изменение толщины и фазового состава, разрушение отдельных слоев покрытия, образование трещин на границе слоев, возникновение вертикальных трещин, образование сети трещин, местное отслаивание, местное отслаивание на краях, изгиб образца (рисунок 2.16).

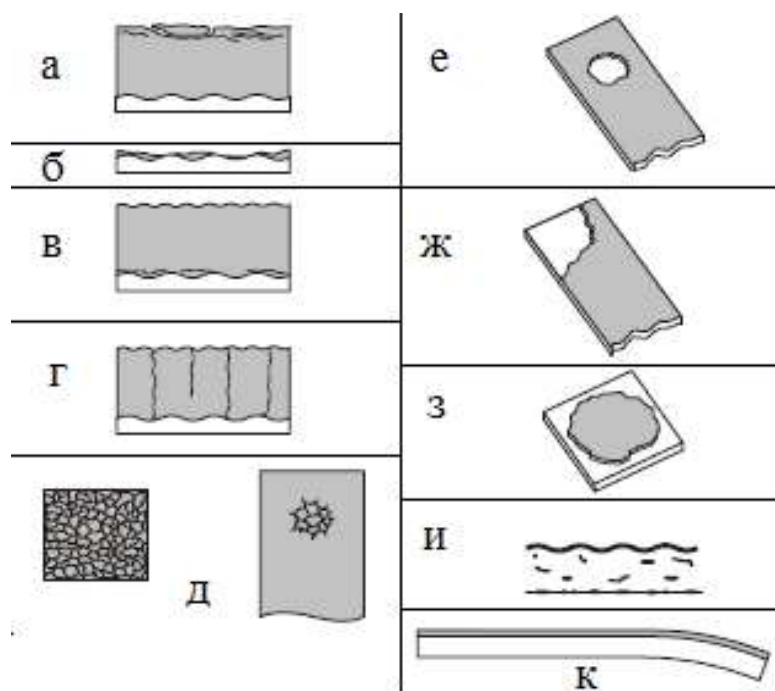


Рисунок 2.16 – Классификация различных типов разрушений, происходящих в покрытиях (ТЗП) в результате тепловых испытаний. а – разрушение верхнего слоя покрытия, б – отслаивание верхнего слоя покрытия, в – формирование трещин на границах слоев, г – формирование вертикальных трещин, д – образование сети микротрещин, е – локальное отслаивание, ж – местное отслаивание на краю, з – отслаивание по краям, и – фазовые измерения в покрытии, к – изгиб образца.

Классификация различных типов возможных изменений в покрытиях в результате тепловых испытаний приведена на примере ТЗП, однако, эти особенности актуальны и для коррозионностойких ПЭО-покрытий, поскольку они также обладают слоистой структурой.

Выводы по Главе 2

1. Для формирования покрытий на цирконии и циркониевых сплавах апробирован способ формирования ПЭО-покрытий при наложении вспомогательных импульсов анодного напряжения на базовые, что интенсифицирует микродуговые разряды и процессы формирования модифицированного слоя.
2. С использованием метода динамического рассеяния света проведен анализ состояния наночастиц и субмикронных частиц оксида иттрия в электролите до и после ПЭО-

обработки, показавший увеличение размеров конгломератов частиц после окончания процесса.

3. Для формирования теплозащитных наноструктурных и нанокомпозитных покрытий на основе оксидов циркония и гафния при плазменном напылении разработаны сверхзвуковые сопла для плазмотрона, оснащенные разворачивающим насадком, внутренняя поверхность которого образует с внутренней поверхностью сопла излом, угол которого обеспечивает условия плазменного напыления сверхзвуковой струей с разрежением.

4. Разработан метод проведения термоциклических испытаний и анализа теплопроводности ТЗП при повышенных ($2200\div 2500$ К) температурах на основе использования плазмотрона (мощность дугового разряда до 20 кВт), работающего в условиях динамического вакуума (давление в рабочей камере $\sim 10^2$ Па) и в атмосфере.

5. Отработан режим порошкового питателя для плазменного напыления, позволяющий формировать многослойное теплозащитное покрытие из различных порошков в непрерывном цикле.

6. Для нанесения покрытий на тонкостенные макеты из медных сплавов с толщиной стенки ~ 1 мм апробирован способ плазменного напыления в динамическом вакууме, при котором вращающаяся деталь в вакуумной камере обдувается охлаждающим газом с противоположной стороны потока плазмы, не смешивая потоки охлаждающего газа и плазмы.

7. С помощью метода спектрометрии ядерного обратного рассеяния протонов отработаны механизмы получения информации о послойном составе и общей пористости плазменных и ПЭО-покрытий на основе оксидов гафния, циркония и алюминия.

ГЛАВА 3. ПЛАЗМЕННОЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ ЦИРКОНИЯ И ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Перспективным методом формирования керамикоподобных оксидных покрытий для защиты от коррозии циркония и циркониевых сплавов, в том числе для циркониевых оболочек ТВЭЛов, является плазменное электролитическое оксидирование. Такие покрытия должны также снижать поглощение кислорода и водорода в агрессивных водно-химических средах, обладать теплозащитными свойствами. Важным преимуществом ПЭО является более щадящий тепловой режим обработки циркониевого сплава, по сравнению с процессами напыления оксидных покрытий, что позволяет избежать риска фазового превращения α -Zr в β -Zr при температуре 863 °С. Использование ПЭО для обработки циркониевых сплавов является перспективным в том числе с точки зрения экономических и экологических преимуществ.

Глава 3 посвящена исследованию процессов формирования плазменным электролитическим оксидированием керамикоподобных покрытий на сплаве Э110 и чистом цирконии (99.9%). Выявлены особенности процесса и структуры формируемых ПЭО-покрытий, а также влияние ниобия на ПЭО-процесс. Для исследования слоистой структуры покрытий и оценки общей пористости для покрытий различной толщины применен метод спектрометрии ядерного обратного рассеяния протонов. Проведены тепловые испытания ПЭО-покрытий при тепловых потоках $\sim 10^6 - 10^7$ Вт/м².

3.1 Формирование ПЭО-покрытий различной толщины на цирконии

В электролите, содержащем гипофосфит натрия (5 г/л) и силикат натрия (9 г/л), получены оксидные покрытия в широком диапазоне толщин (до 300 мкм) в анодно-катодном режиме при отношении катодного тока к анодному, равному 0.33, и средней плотности тока 22 А/дм². Продолжительность процесса составляла от 90 до 160 мин.

Исследования структуры поверхности ПЭО-покрытий на цирконии с помощью РЭМ показали, что для верхнего слоя характерны два типа структур (рис. 3.1, а) – линзообразные кратеры размером до 70 мкм с порами в центре, окруженные областями с мелкой глобулярной структурой. Для линзообразных областей характерны зерна размером 0.2–0.4 мкм (рис. 3.1, б). Рентгеновский микроанализ показал, что в этих областях покрытия доминируют элементы диоксида циркония (Zr \sim 30 ат. %, O \sim 63 ат. %). Регистрируемые также Si (\sim 6 ат. %), Na (менее 0.5 ат. %) и P (менее 0.5 ат. %) являются элементами компонентов электролита и могут входить в состав покрытия в процессе синтеза в виде

оксидов. В отличие от крупных линзообразных кратеров диоксида циркония в окружающих их областях с мелкой глобулярной структурой преобладают такие элементы, как Si и O.

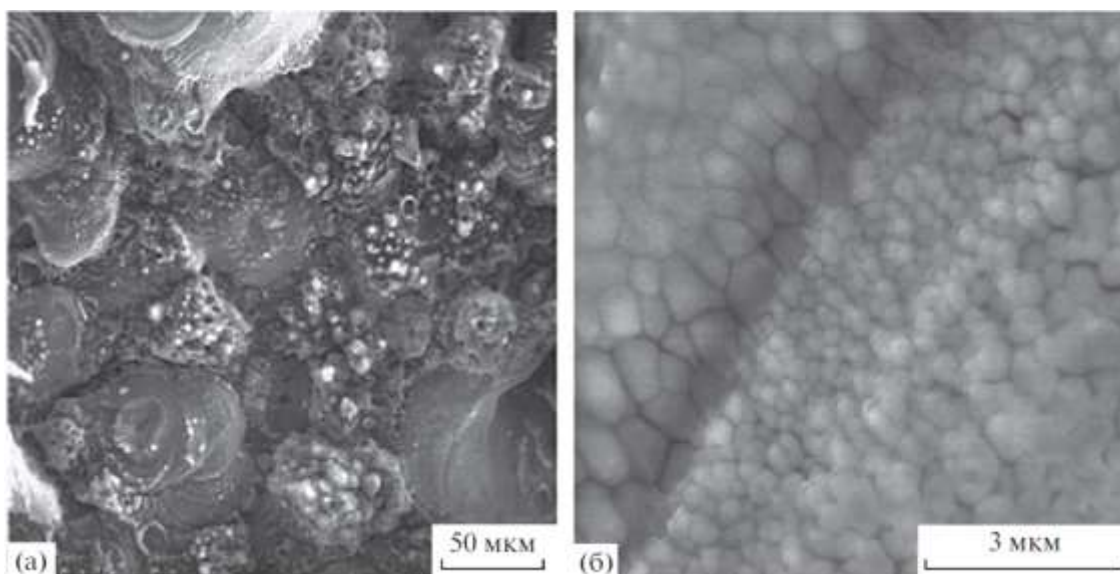


Рисунок 3.1 - Изображения РЭМ во вторичных электронах ПЭО-покрытия толщиной ~200 мкм на цирконии: общая микроструктура (а); увеличенное изображение в области линзообразного кратера [28].

Спектроскопия ЯОР протонов энергии 7.4 МэВ показала, что при увеличении времени обработки более 60 мин в покрытиях появляется внутренний металлокерамический слой. Это объясняется тем, что при формировании оксида в процессе ПЭО области дна пор, где функционируют микрозаряды, остаются в структуре оксидного слоя в виде глобулярных образований, а при перемещении границы раздела металл-оксид в глубь материала, они постепенно срастаются и отделяют металлические включения, которые затем могут сохраняться в структуре покрытия [8].

При увеличении длительности ПЭО в верхнем слое покрытия уменьшается концентрация циркония и возрастает количество элементов компонентов электролита - Si, P и Na. Послойный элементный состав покрытий различной толщины по данным ЯОР приведен в табл. 3.1 [23]. Толщины покрытий приведены по данным вихретокового толщиномера. Кремний присутствует в верхнем слое покрытий толщиной от 3,9 до 4,3 мкм; его концентрация увеличивается с 10 до более 35 ат.% с увеличением времени ПЭО от 90 до 150 мин.

Таблица 3.1 - Элементный состав ПЭО-покрытий по глубине, полученный методом спектрометрии ЯОР.

Продолжительность ПЭО, мин	Толщина покрытия $h_{\text{геом}}$, мкм	Толщина слоя $h_{\text{ЯОР}}$, мкм	Zr, ат. %	O, ат. %	Si, ат. %	Общая пористость, %
90	60	4.1	22	68	10	6
		52.5	38	62	-	
100	100	4.0	17	68	15	19
		43.0	42	58	-	
		34.0	70	30	-	
110	180	3.9	23	62	15	25
		42.7	42	58	-	
		88.0	50	50	-	
120	230	3.9	22	63	15	-
		42.8	46	54	-	
		>46.7	50	50	-	
130	250	4.3	16	46	38	-
		31.8	40	60	-	
		>36.1	50	50	-	
140	260	4.4	19	42	39	-
		32.4	45	55	-	
		>36.8	50	50	-	
150	275	4.3	21	42	37	-
		32.4	45	55	-	
		>36.7	50	50	-	

Общая пористость покрытий при увеличении длительности обработки от 60 до 110 мин. возросла от 6 до 25 %. Данные по толщинам покрытий, полученных вихретоковым толщиномером и на поперечном шлифе с помощью РЭМ для ПЭО-покрытий, сформированных при времени обработки от 60 до 110 мин, идентичны. Увеличение продолжительности ПЭО-обработки более 110 мин. приводило к значительному увеличению шероховатости покрытий. Этому способствует функционирование на обрабатываемой поверхности более крупных и «долгоживущих» микрозарядов, появляющихся на более поздних стадиях ПЭО-процесса.

3.2. Исследования особенностей ПЭО-процесса циркония и циркониевого сплава Э110

Наличие легирующих добавок может значительно влиять на ПЭО-процесс и структуру покрытий. Легирование циркония ниобием способствует улучшению прочности, сопротивлению ползучести, увеличению коррозионной стойкости [293]. На рис. 3.2 представлены формовочные кривые (анодное напряжение - продолжительность процесса) на начальном этапе ПЭО циркония и сплава Э110 (Zr-1%Nb). Общая тенденция кривых – быстрый рост напряжения на начальной стадии ПЭО, связанной с формированием барьерного оксидного слоя. Последующие этапы связаны с зажиганием разряда (искры, микродуги и дуги). Для сплава напряжение возрастает до 230 В в течение первых 10 с, что соответствует формированию барьерного оксидного слоя. Для циркония этот рост в 3–4 раза медленнее, а затем кривые для Zr и Zr-1%Nb сплава практически совпадают. Таким образом, процесс ПЭО для сплава начинается раньше, а толщина покрытий на цирконии, полученных в течение 100 мин обработки, приблизительно на 30% меньше, чем на сплаве Zr-1%Nb. Это позволяет предположить, что легирование циркония ниобием ускоряет ПЭО-процесс, и является одной из причин, приводящих к большей результирующей толщине покрытия. Ускорение ПЭО-процесса может происходить при приближении барьерного слоя к микровключениям β -Nb (β -Zr), обладающих большей теплопроводностью и меньшим удельным сопротивлением по сравнению с Zr. β -Nb (β -Zr) твердый раствор, имеющий ОЦК-структуру, может располагаться по границам зерен α -Zr (ГПУ) в виде равновесных тонких или толстых прослоек и отдельных линзовидных частиц [294]. В ОЦК-фазе β -Nb (β -Zr) плотность состояний d -электронов ниже, чем в ГПУ-фазе α -Zr. За счет этого процесса происходят anomalous уменьшение удельного электросопротивления и рост температуропроводности [295].

Интенсифицировать процесс формирования ПЭО-покрытия позволяет режим наложения вспомогательных импульсов анодного напряжения на базовые. При этом микродуговые разряды зажигаются через поры слоя, образующегося под действием базовых импульсов, а после наложения дополнительных импульсов напряжения разряды зажигаются и в изначально тупиковых порах в ПЭО-покрытии. Рис. 3.3 показывает зависимость толщины покрытий на сплаве Zr-1%Nb от напряжения наложения U_s при длительности ПЭО 100 мин. Толщина покрытия увеличивается до 160 мкм при $U_s = 400$ В. При этом сквозная пористость слабо зависит от напряжения наложения и составляет 2,6 ÷ 3,2% для всех покрытий.

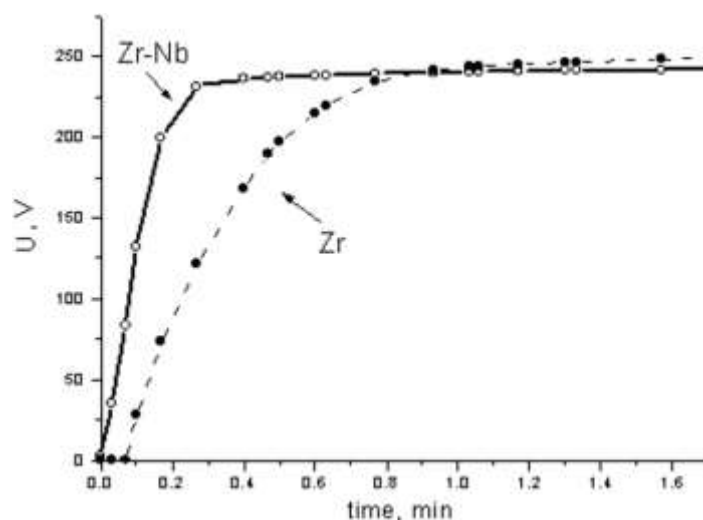


Рисунок 3.2 - Формовочные кривые ПЭО-процесса циркония и сплава Э110.

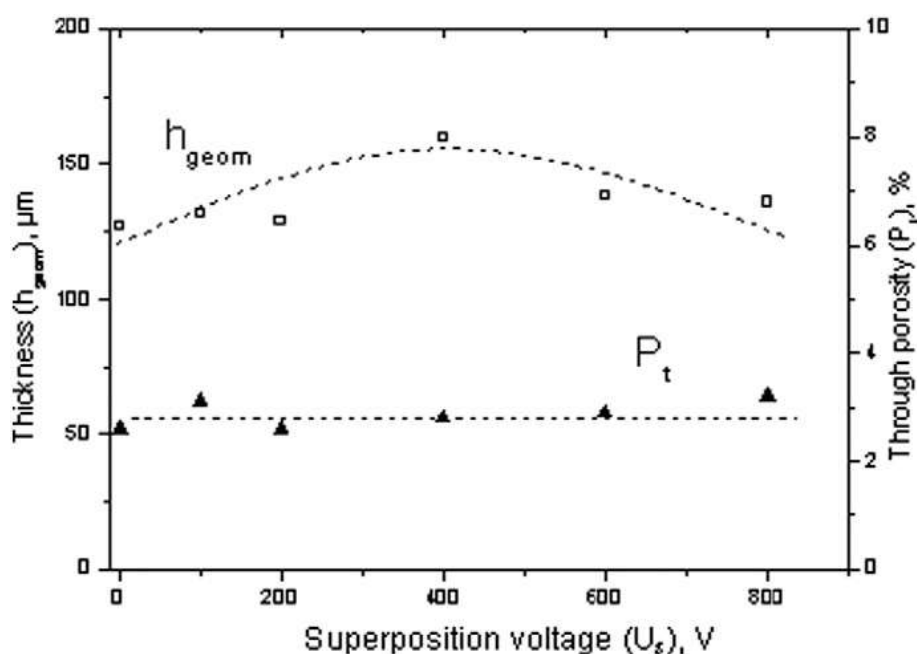


Рисунок 3.3 - Толщина и сквозная пористость покрытий, полученных при различных напряжениях наложения при продолжительности ПЭО 100 мин [20].

При обработке в течение 100 мин толщина ПЭО-покрытия на сплаве Zr-1% Nb (~150 мкм) более, чем на 30% выше, чем на цирконии, что подтверждается сравнением толщины пиков кислорода на спектрах ЯОР (рис. 3.4). Анализ показывает, что массовая толщина покрытия на сплаве составляет ~ 100 мкм, а на цирконии ~ 80 мкм, т.е. отличается приблизительно на 20%, что свидетельствует о большей общей пористости покрытия на сплаве (~33%).

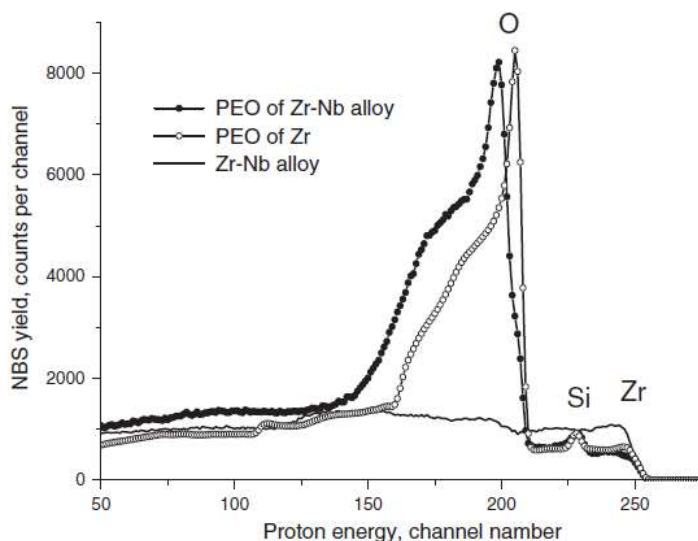


Рисунок 3.4 - Спектры ЯОР протонов 7,4 МэВ для покрытий на сплаве Zr-1% Nb и на цирконии, полученных после 100 мин. ПЭО [20].

Таким образом, наличие ниобия в сплаве Zr-1%Nb приводит при остальных идентичных параметрах к увеличению как геометрической, так и массовой толщины ПЭО-покрытий. Общая пористость покрытия на сплаве выше, что связано с его большей толщиной, поскольку более длительная обработка приводит к функционированию на обрабатываемой поверхности более крупных и «долгоживущих» микрозарядов, разрядные каналы от которых могут сохраняться в структуре покрытия, особенно в верхнем слое. Концентрация кремния в верхнем слое покрытий (~15 ат.%Si) и его толщина (4÷5 мкм) существенно не различаются для покрытий на цирконии и сплаве.

3.3. Структура ПЭО-покрытий на цирконии и сплаве Э110

Морфология поверхности покрытий на Zr и сплаве Э110 после ПЭО-обработки в течение 100 мин практически идентична и характеризуется обогащенными цирконием (кратерообразные светлые области) и кремнием (темные межкратерные области) участками (рис. 3.5 а, б). Для покрытия на сплаве следует отметить более крупный размер пор в центре кратеров - поры диаметром до 20 мкм располагаются преимущественно по периметру участков циркония (рис. 3.5, б). Это, вероятно, связано с выделением фазы β -Nb по границам зерен матрицы α -Zr в сплаве Zr-Nb [294]. Области оксида циркония характеризуются «ворсинчатой» структурой (рис. 3.5, в, г). Подобные структуры отмечены в работах [296-297] для ПЭО-покрытий на цирконии и его сплавах. Подобная структура формируется в результате достаточно длительной ПЭО-обработки в относительно толстых

покрытиях и была классифицирована как характерная «затвердевающая» структура. Тонкая ветвистая субструктура по периферии равноосных зерен также была замечена в покрытиях (рис. 3.5 г).

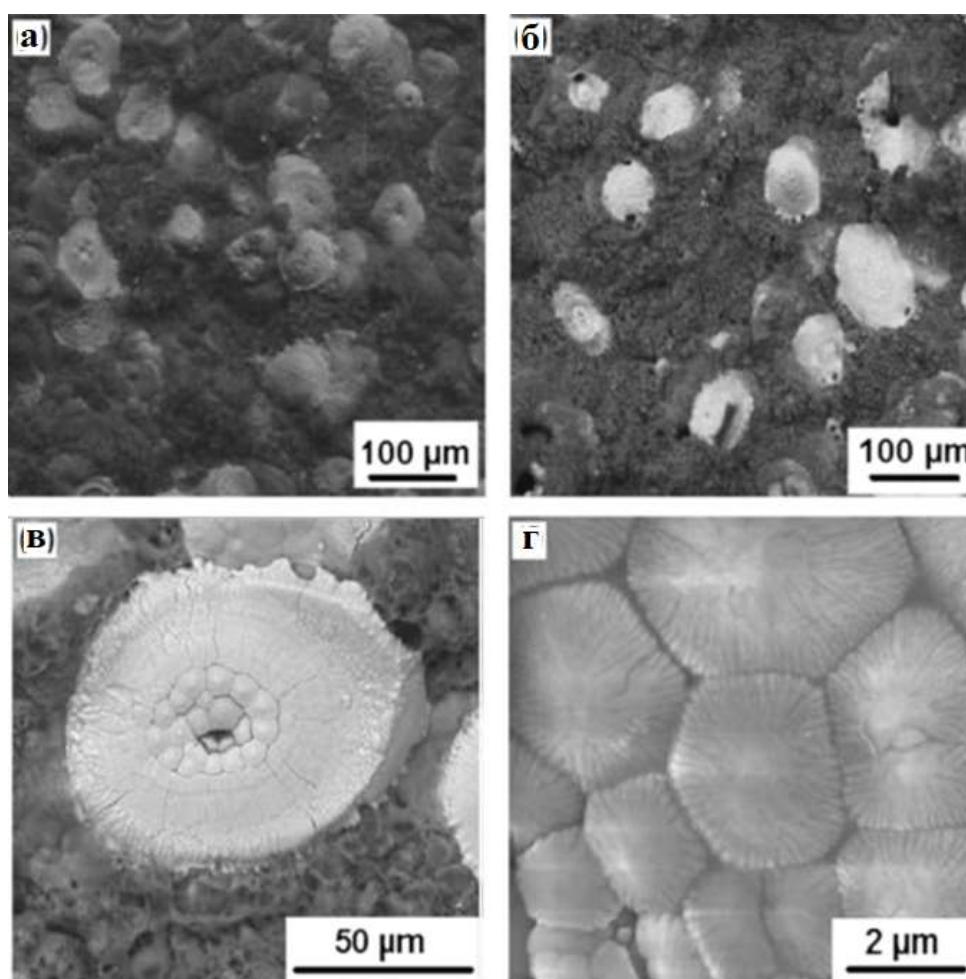


Рисунок 3.5 - Изображения РЭМ в обратно отраженных электронах ПЭО-покрытий на Zr (а) и сплаве Zr-1%Nb (б, в, г). Продолжительность ПЭО 100 мин. $U_s=0$.

Наложение дополнительных импульсов анодного напряжения также влияет на структуру ПЭО-покрытий. К примеру, при $U_s = 800$ В на поверхности покрытия преобладает мелкоглобулярная структура, а при $U_s = 0$ В кратерная структура более четко выражена (рис. 3.6). Кроме того, при $U_s = 800$ В увеличивается количество кремния в поверхностном слое ПЭО-покрытия.

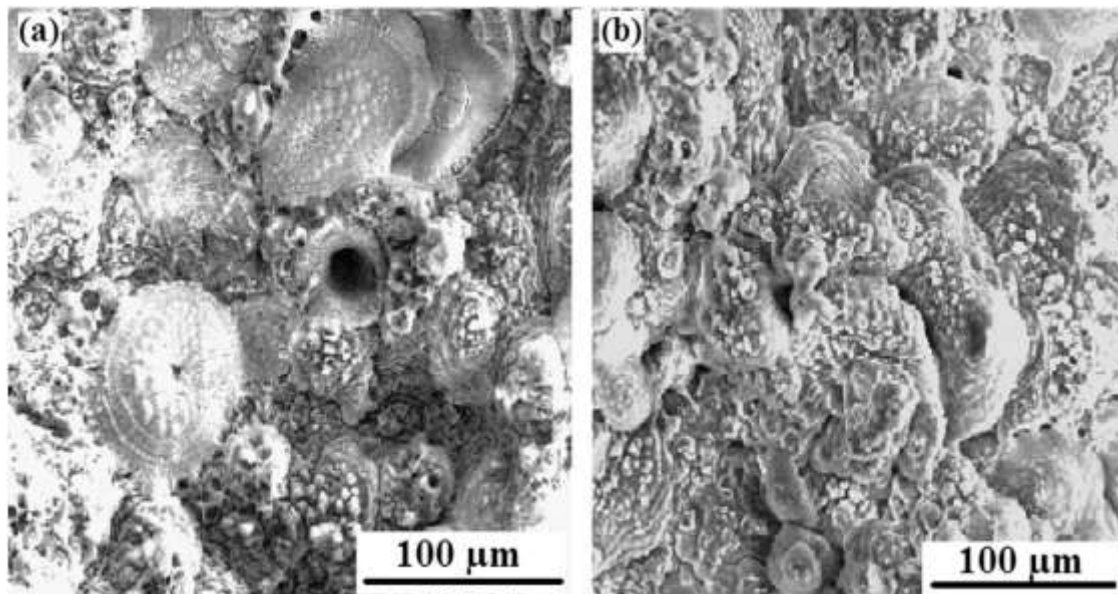


Рисунок 3.6 - Изображения РЭМ во вторичных электронах ПЭО-покрытий на сплаве Zr-1%Nb при $U_s = 0$ (а) и $U_s = 800$ В (б). Продолжительность ПЭО 100 мин [20].

Для оксидных слоев на Zr и сплаве Э110 характерна типичная трехслойная структура ПЭО-покрытия, содержащая барьерный слой на границе с основой, срединный основной слой покрытия, обладающий наибольшей толщиной, и верхний слой – довольно плотный, но местами пронизанный поровыми каналами (рис. 3.7, а). Основной слой ПЭО-покрытий характеризуется субмикронной зернистой структурой (рис. 3.7, г). Наиболее существенное отличие покрытий на Zr и сплаве Э110 проявляется в структуре барьерного слоя (рис. 3.7, б, в). Этот слой на сплаве Zr-1%Nb характеризуется структурной неоднородностью, содержит металлические включения. На цирконии барьерный слой более равномерный и плотный. Можно предположить, что эта разница вызвана выпадением фазы β -Nb, электрохимическое поведение которой сильно отличается от α -Zr [298].

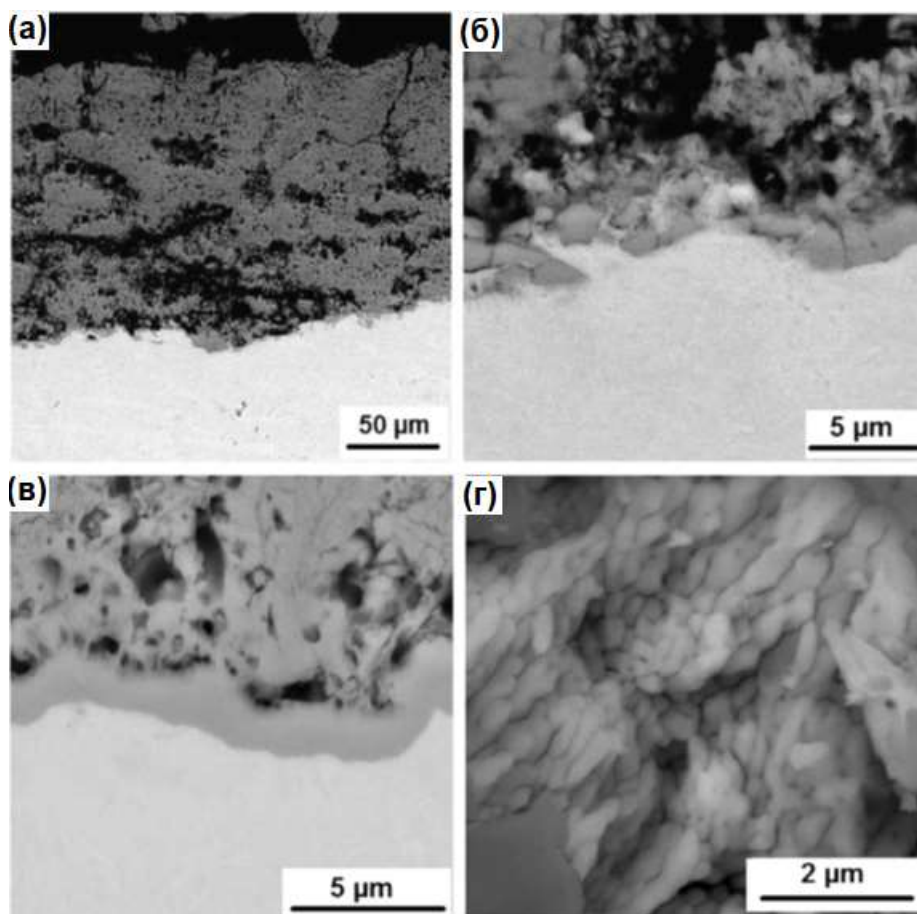


Рисунок 3.7 - Структура покрытий, сформированных на сплавах Zr-1%Nb (а, б) и Zr (в, г), после 100-минутной обработки ПЭО на поперечном шлифе. $U_s = 0$ [20].

ПЭО-покрытия, полученные на цирконии и сплаве Э110, преимущественно состоят из низкотемпературной модификации оксида циркония $m\text{-ZrO}_2$ (рис. 3.8). $t\text{-ZrO}_2$ также присутствует в небольшом количестве. Оксид кремния, найденный методами ЯОР и рентгеновского микроанализа в верхнем слое покрытия, в аморфном состоянии, так как его пики не были разрешены на рентгенограмме.

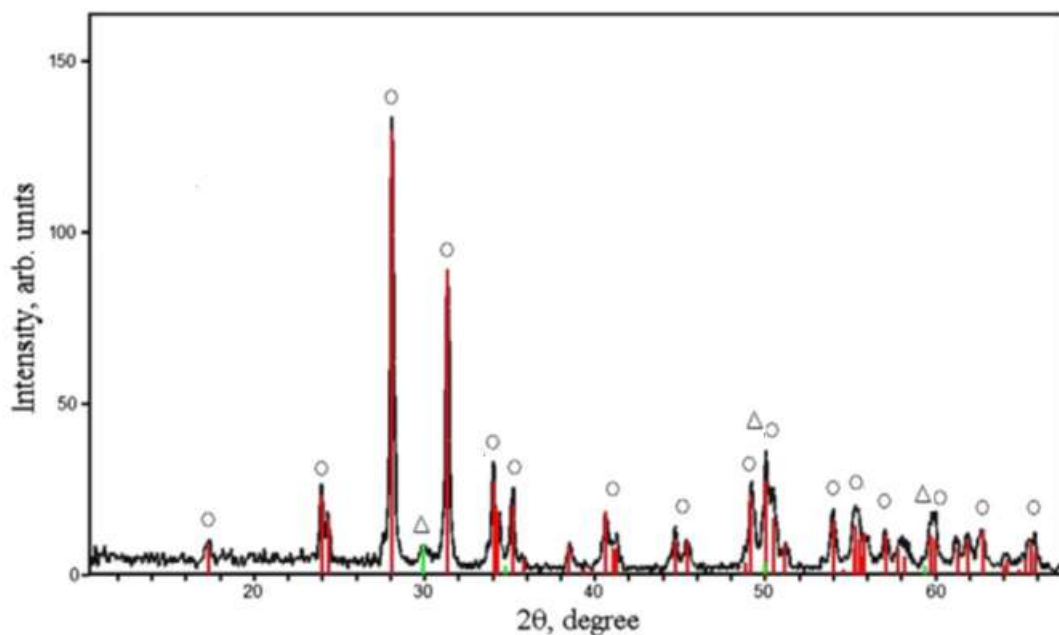


Рисунок 3.8 - Рентгенограмма покрытия, сформированного на сплаве Э110 после 100-минутной ПЭО-обработки. $U_s=0$. ○ – m-ZrO₂, Δ – t-ZrO₂.

Наличие небольшого количества t-ZrO₂ связано с большой толщиной покрытия, полученного в течение 100 мин., поскольку больше тепла сохраняется в покрытиях из-за их низкой теплопроводности. Однако, t-ZrO₂ термодинамически нестабильна при комнатной температуре не может сохраняться в покрытии без стабилизации другими оксидными добавками или размером зерна. Возможно допустить стабилизацию оксидом кремния, примеси которого присутствуют в покрытии, полученном в силикатно-гипофосфитном электролите.

3.4. Сравнение структуры и свойств покрытий на сплаве Э110, формируемых в силикатно-щелочном и силикатно-гипофосфитном электролитах

Проведены сравнительные исследования структуры и механических характеристик ПЭО-покрытий на образцах из сплава Э110, полученных в силикатно-щелочном (2 г/л гидроксида калия и 9 г/л силиката натрия) и силикатно-гипофосфитном электролите (5 г/л гипофосфита натрия и 9 г/л силиката натрия) в анодно-катодном режиме при суммарной плотности тока 22 А/дм². Температура электролита составляла 21–27 °С. При анализе особенностей течения ПЭО-процесса продолжительность обработки была ограничена 60 минутами в первом электролите и до 100 минут во втором электролите для получения качественного оксидного слоя.

Спектры ЯОР протонов с энергией 7,6 МэВ ПЭО-покрытий показаны на рис. 3.9. Начальная энергия протонов 7,6 МэВ соответствует 300-му каналу анализатора. Правые части спектральных пиков с наибольшими энергиями протонов, упруго рассеянных на атомах Zr, O и Si (приблизительно 265-й, 220-й и 240-й каналы), характеризуют рассеяние протонов на ядрах атомов поверхностного слоя. Левые части спектральных пиков соответствуют рассеянию протонов на ядрах атомов внутренних слоев покрытия. Ширина пика определяется толщиной атомного слоя, в котором присутствует данный элемент. Моделирование спектров ЯОР покрытия, полученного в силикатно-щелочном электролите, показало в нем 4 слоя различного состава. Верхний слой имеет толщину около 4 мкм при содержании кремния 30 ат.%. Следующий слой толщиной 35 мкм соответствует оксиду циркония. Третий слой толщиной 14 мкм характеризуется более высоким содержанием циркония, чем предыдущий слой, а нижний слой толщиной 8 мкм содержит 60 ат. % циркония и 40 ат% кислорода (табл. 3.2). Появление 4-го нижнего слоя преимущественно определяется неоднородностью толщины покрытия, так как данные послойного анализа, полученные методом ЯОР, усредняются по диаметру пучка протонов ~ 3 мм.

ЯОР спектр протонов с энергией 7,6 МэВ для ПЭО-покрытия, сформированного в силикатно-гипофосфитном электролите, показан на рис. 3.9, б. Покрытие характеризуется 2 слоями. Толщина верхнего слоя, содержащего кремний (20 ат. %) помимо элементов диоксида циркония, составляет ~ 4 мкм. Нижний основной слой имеет толщину около 81 мкм и соответствует диоксиду циркония. Таким образом, внешний слой обоих покрытий содержит элемент компонента электролита (Si) в различных концентрациях. Первое покрытие характеризуется заметным уменьшением кислорода с увеличением глубины и имеет более толстый переходный слой. Второе покрытие имеет толстый слой диоксида циркония и тонкий переходный слой.

Структура поверхности обоих покрытий идентична. Толщина, оцененная на поперечном сечении с помощью РЭМ, составляет ~70 мкм для покрытия, полученного в силикатно-щелочном электролите, (рис. 3.10, а), и ~110 мкм для ПЭО-покрытия, сформированного в силикатно-гипофосфитном электролите (рис. 3.10, б). Верхний слой покрытий неоднороден по толщине и достигает 20 мкм, содержит крупные поры на границе с нижележащим слоем, что может объяснить гораздо меньшую толщину этого слоя, оцененную с помощью ЯОР.

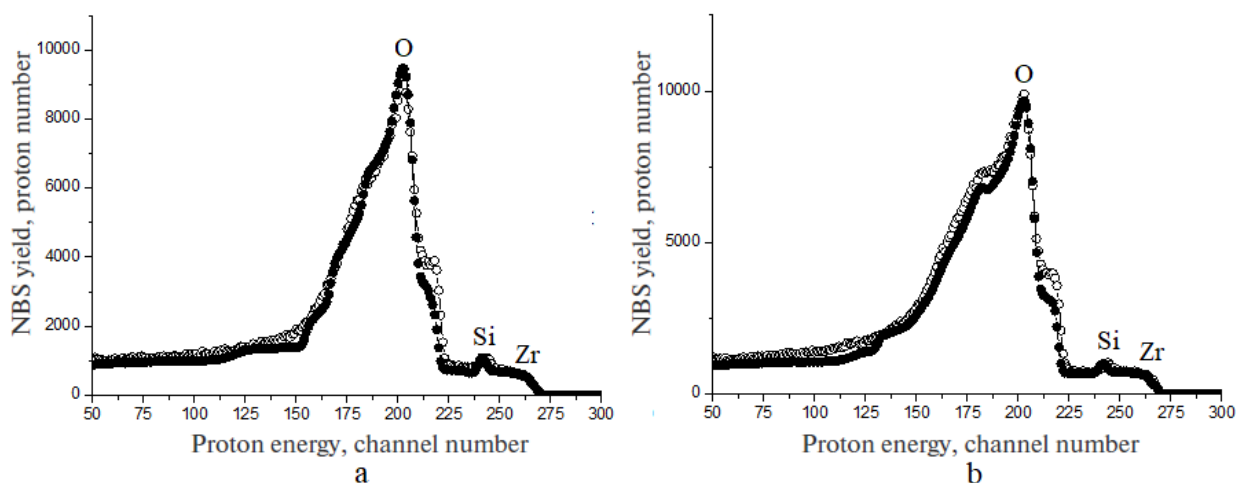


Рисунок 3.9 - Экспериментальные (светлые кружки) и расчетные (темные кружки) спектры ЯОР протонов энергии 7,6 МэВ ПЭО-покрытий на сплаве Э110, сформированных в силикатно-щелочном (а) и силикатно-гипофосфитном (б) электролитах.

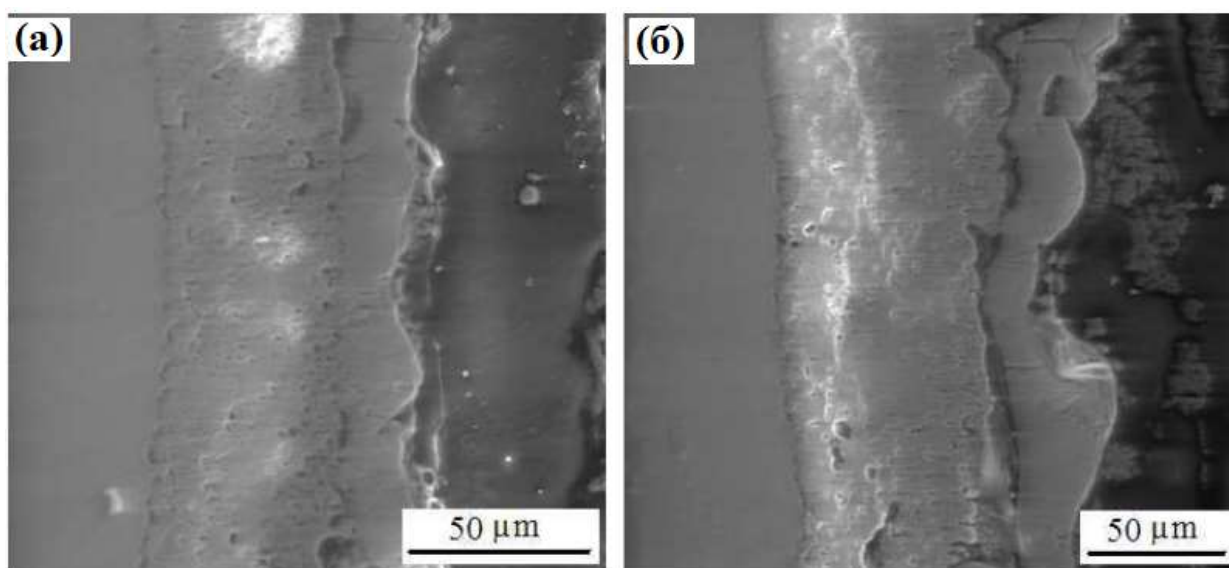


Рисунок 3.10 - РЭМ-изображения во вторичных электронах поперечной структуры ПЭО-покрытий, полученных в силикатно-щелочном (а) и силикатно-гипофосфитном (б) электролитах.

Оцененные значения общей пористости сравнением геометрической толщины покрытий и массовой, измеренной ЯОР, для ПЭО-покрытий, полученных в силикатно-щелочных и силикатно-гипофосфитных электролитах, составляют ~ 15 и 22 %, соответственно.

Таблица 3.2 - Характеристики ПЭО-покрытий, полученных в силикатно-щелочном (1) и силикатно-гипофосфитном (2) электролитах.

Покры- тие	Геометри- ческая толщина, мкм	№ слоя	Массовая толщина, мкм	Zr, ат. %	O, ат. %	Si, ат. %	Общая пористость, %	Критичес- кая нагрузка разрушения, Н
1	70	1	4	20	60	20	15	80
		2	35	33	67	0		
		3	14	42	58	0		
		4	8.2	60	40	0		
2	110	1	4	20	60	20	22	150
		2	81	33	67	0		

Критическая нагрузка разрушения покрытий определялась методом линейного царапания с использованием алмазного индентора типа «Роквелл» с радиусом вершины 2 мкм при нагрузке от 1 до 200 Н и скорости нагружения 100 Н/мин. Длина царапины составляла 10 мм. Зависимости коэффициента трения μ , глубины проникновения R_d , остаточной глубины и сигнала акустической эмиссии от нагрузки представлены на рис. 3.11. Сравнение этих зависимостей с РЭМ-изображениями полученных царапин показало, что критическая нагрузка разрушения составляет примерно 80 Н для ПЭО-покрытия, сформированного в силикатно-щелочном электролите, а ПЭО-покрытие, сформированное в силикатно-гипофосфитном электролите, имеет критическую нагрузку разрушения около 150 Н. В начале испытаний увеличение сигнала акустической эмиссии для обоих покрытий может быть связано с разрушением верхнего слоя покрытия при критической нагрузке 20 Н. При увеличении глубины проникновения индентора и нагрузки коэффициент трения увеличивается с 0,1 до 0,3 для первого покрытия, и от 0,1 до 0,4 для второго покрытия. Дальнейшее его увеличение связано с влиянием материала основы.

Микротвердость покрытий (по Виккерсу) на поперечном сечении покрытий варьируется от 2,5 до 3,5 ГПа.

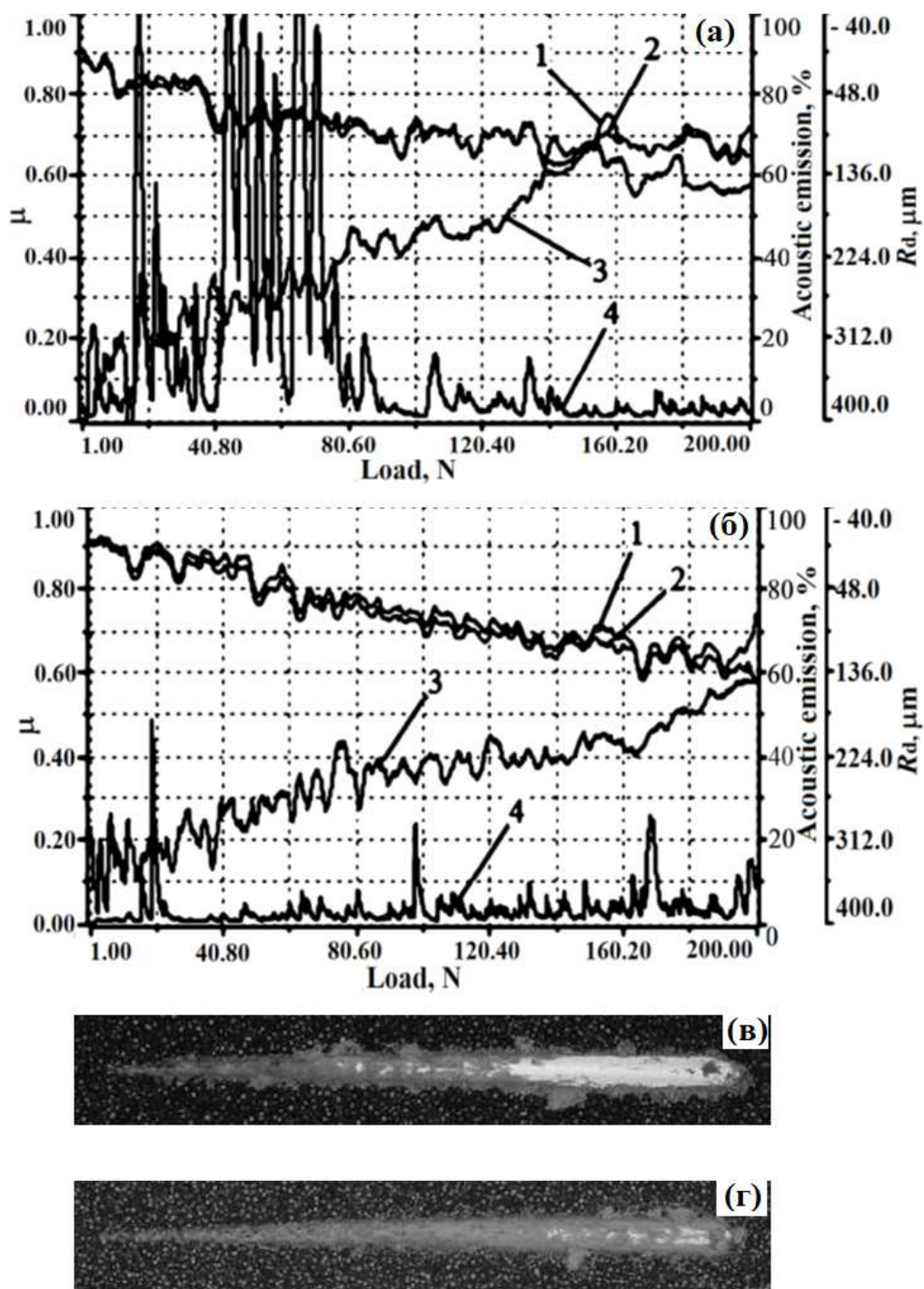


Рисунок 3.11 - Зависимости от приложенной нагрузки на индентор: 1 – остаточной глубины R_d ; 2 — глубины проникновения; 3 — коэффициента трения μ ; 4 — сигнала акустической эмиссии и РЭМ изображения царапин для ПЭО-покрытий, полученных в силикатно-щелочном электролите (а, в) и силикатно-гипофосфитном электролите (б, г).

Рентгеноструктурный анализ показал наличие моноклинной модификации диоксида циркония для двух типов покрытий.

3.5 Формирование ПЭО-покрытий на сплаве Э110 в алюминатном электролите

На поверхности трубок из циркониевого сплава Э110 диаметром 8 мм получали ПЭО-покрытия в анодно-катодном режиме при средней плотности тока 10 А/дм^2 в силикатно-алюминатно-щелочном электролите (2 г/л КОН + 6 г/л NaAlO_2 + 2 г/л Na_2SiO_3). В результате обработки в течение 60 минут получены оксидные покрытия толщиной ~ 20 мкм, что говорит о меньшей скорости роста покрытия по сравнению с силикатно-гипофосфитным электролитом.

В течение ПЭО-процесса измеряли ток I , протекающий через электролитическую ванну, и падение напряжения U на ней. Типичная кривая $I-U$ для одного периода переменного тока частотой 50 Гц показана на рис. 3.12. Восходящие ветви 1 и 3 кривой $I-U$ соответствуют увеличению анодного и катодного напряжения, а падающие ветви 2 и 4 – уменьшению анодного и катодного напряжения. Видно, что анодное напряжение сначала очень быстро возрастает с ростом тока, что соответствует зажиганию разряда, а затем появляется широкий горизонтальный участок, как на $I-U$ зависимости нормального тлеющего разряда. При большой толщине ПЭО-покрытий также наблюдается подъем ВАХ, характерный для аномального тлеющего разряда [299]. Переход тлеющего разряда в дуговой в анодном полупериоде ПЭО не наблюдается. Разница восходящей и падающей ветвей ВАХ свидетельствует об образовании анодной оксидной пленки во время импульса анодного напряжения. Вид дискретных короткоживущих микроарядов, распространяющихся по поверхности металла в анодном и катодном полупериодах, имеет существенно разный характер. Катодные ветви ВАХ соответствуют дуговому разряду. Напряжение в катодных полупериодах не превышает 100 В. При ПЭО ВАХ не претерпевают качественных изменений. Рост покрытия приводит к увеличению напряжения зажигания разряда и увеличению наклона кривой, соответствующей разряду. Детальный анализ эволюции ВАХ выявил некоторые изменения для последовательных стадий ПЭО, включая анодирование, люминесценцию, искрообразование и горение микроарядов [300].

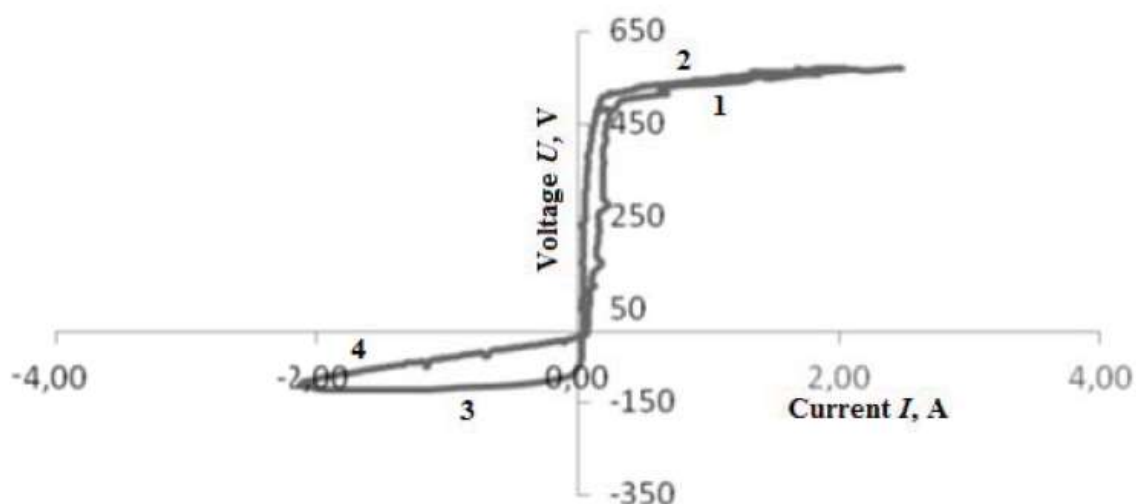


Рисунок 3.12 - Вольт-амперная характеристика на 1180 с ПЭО-процесса [30].

Поверхность покрытия идентична структуре ПЭО-покрытий, полученных в ранее рассмотренных электролитах. Размер пор во внешнем слое покрытия достигает 20 мкм (рис. 3.13, а), присутствуют участки с дендритной структурой, характерные для электрохимического формирования покрытий (рис. 3.13, б).

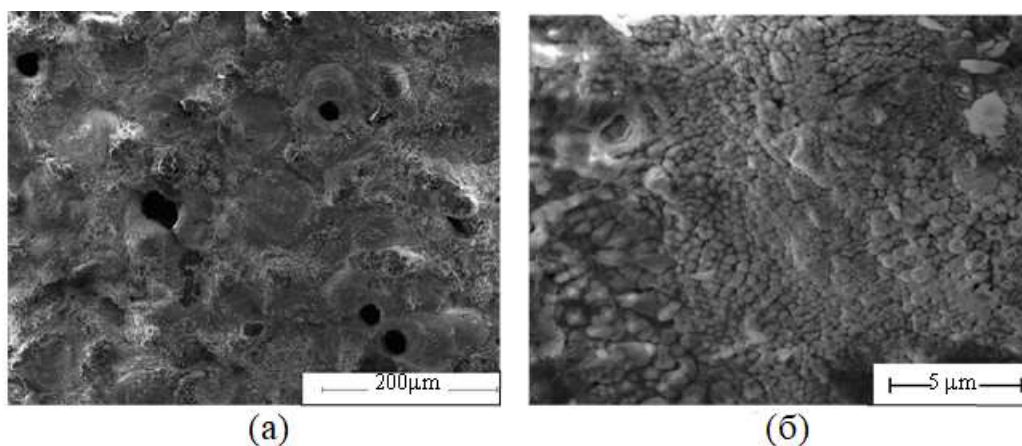


Рисунок 3.13 - Структура ПЭО-покрытия, полученного в силикатно-алюминатно-щелочном электролите в течение 60 мин. а – общая микроструктура, б – область дендритной структуры.

Результаты рентгеноструктурного анализа показывают, что ПЭО-покрытия содержат моноклинную и тетрагональную фазы диоксида циркония в приблизительно равном количестве (рис. 3.14).

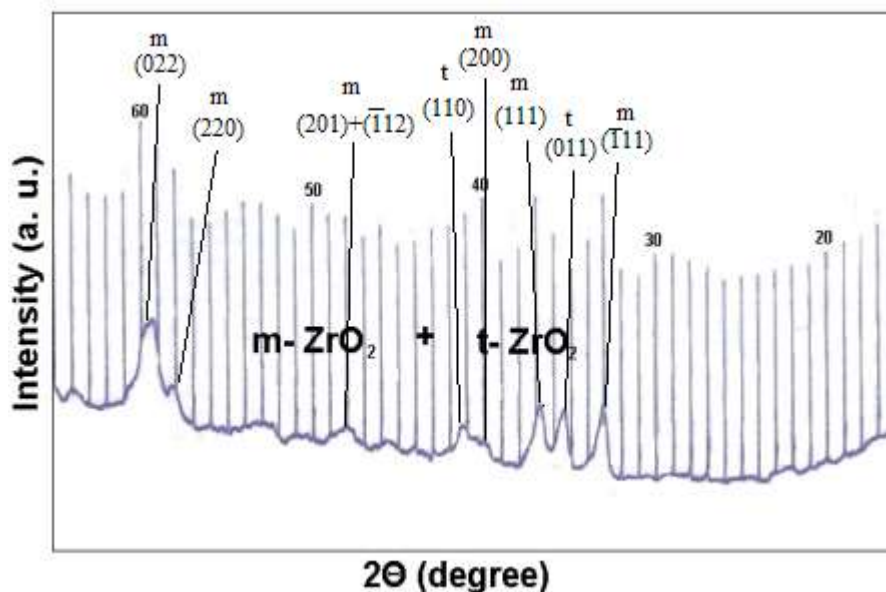


Рисунок 3.14 - Спектр рентгеновской дифракции покрытия, полученного в силикатно-алюминатно-щелочном электролите после 60 мин ПЭО [30].

Достаточно высокое содержание $t\text{-ZrO}_2$ фазы говорит о ее стабилизации. При реакции алюмината натрия с водой происходит формирование $\text{Al}(\text{OH})_3$, из которого затем возможно образование оксидов алюминия. Как известно, оксид алюминия в твердом растворе может стабилизировать высокотемпературные фазы диоксида циркония.

3.6. Тепловые испытания диоксид циркониевых ПЭО-покрытий

ПЭО-покрытия на цирконии толщиной ~ 200 мкм прошли семь циклов тепловых испытаний при тепловом потоке $\sim 10^7$ Вт/м² по 120 с выдержки по схеме, приведенной в Главе 2. В каждом цикле испытаний включали плазматрон, в результате чего температура воды T_2 в выходной магистрали системы охлаждения росла и через 15–20 с выходила на постоянное значение. Между циклами образец охлаждался в течение 5 мин до выравнивания температуры воды во входной (T_1) и выходной (T_2) магистралях системы охлаждения. Тепловые испытания покрытия привели к образованию микротрещин при сохранении в целом исходной микроструктуры (рис. 3.15, а, б). Образование трещин должно быть вызвано переходом моноклинной фазы покрытия при температурах выше 1170°C в тетрагональную фазу и обратно в моноклинную при охлаждении образца. В

кратерных областях поверхность зерен диоксида циркония стала более развитой с образованием на ней нанопор (рис. 3.15 в, г).

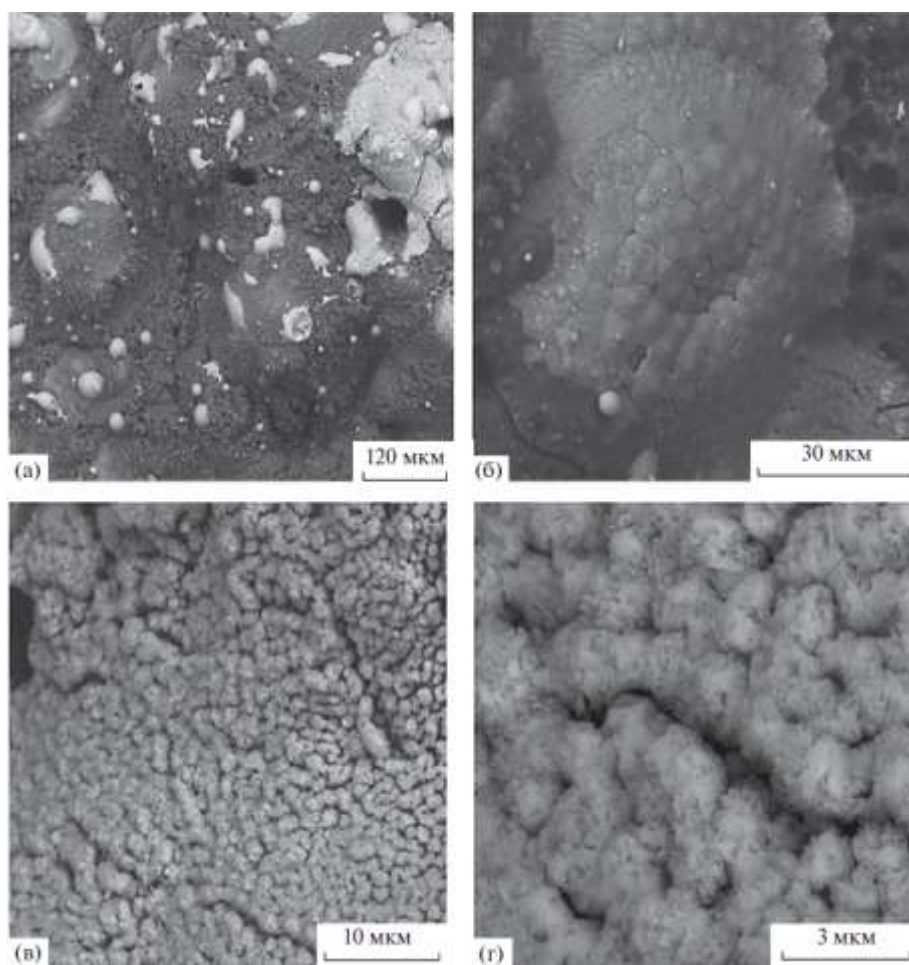


Рисунок 3.15 - Микроструктура ПЭО-покрытия толщиной 200 мкм на цирконии после тепловых испытаний. а- общая микроструктура покрытия, б- кратерная область, в, г– увеличенные изображения кратерных областей покрытия.

Сравнение рентгеновских дифрактограмм покрытия до и после тепловых испытаний показывает появление дополнительных дифракционных пиков и увеличение интенсивности фона, обусловленного аморфной составляющей покрытия (рис. 3.16). Основной кристаллической фазой покрытия осталась моноклинная фаза диоксида циркония, а дополнительные дифракционные пики соответствуют кварцу. Воздействие плазмы азота в тепловых испытаниях привело (кроме отмеченных структурных изменений) к заметному изменению элементного состава покрытия. По данным рентгеновского микроанализа, в поверхностном слое покрытия появляется азот (до 15 ат. %). Можно предположить, что азот находится в связанном состоянии в виде нитридов и оксинитридов кремния, поскольку температура на поверхности покрытий во время испытаний достигала

температуры их образования. Отсутствие соответствующих дифракционных пиков говорит об аморфном состоянии нитридов.

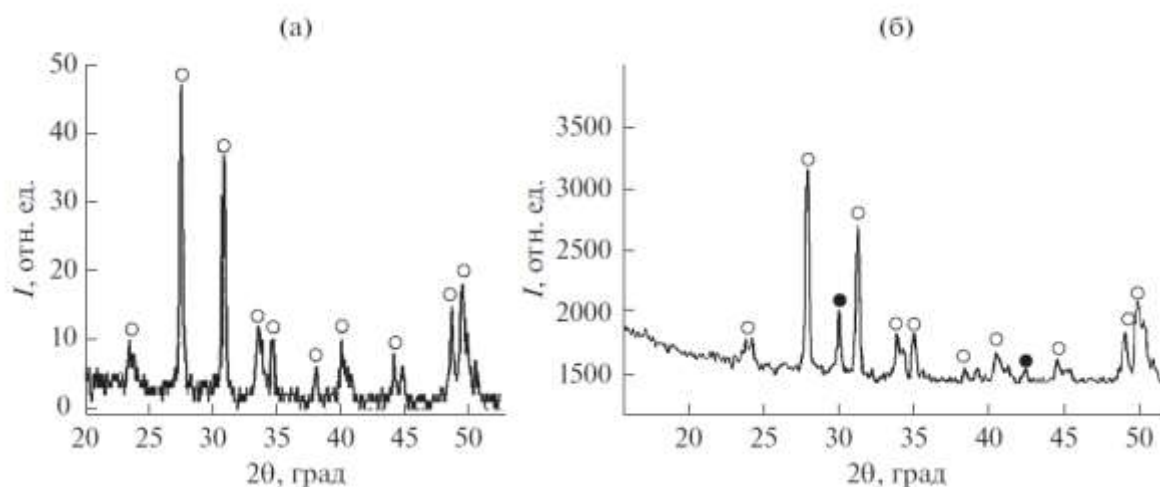


Рисунок 3.16 - Рентгеноструктурный анализ ПЭО-покрытия на цирконии: а – до тепловых испытаний; б – после тепловых испытаний. Значками ○ и ● отмечены рефлексы моноклинной модификации диоксида циркония и кварца.

Теплопроводность ПЭО-покрытий увеличивалась от цикла к циклу тепловых испытаний (рис. 3.17). После первого цикла величина λ составляла 0.2 Вт/(м · К), а после седьмого цикла – 0.5 Вт/(м · К). При одном и том же тепловом потоке это привело к уменьшению температуры на поверхности покрытия от 1890 до 1100°C. Поэтому экспериментальные точки на рис. 3.17 проставлены при различных температурах. Ступенчатый пунктир, соединяющий точки и подчеркивающий увеличение теплопроводности от цикла к циклу в описываемых тепловых испытаниях, построен в предположении слабой температурной зависимости λ ПЭО-покрытия. Это предположение соответствует имеющимся литературным данным об относительно слабой зависимости теплопроводности от температуры покрытий из диоксида циркония и керамик. Так, в [93] теплопроводность ГТН-покрытий из диоксида циркония при нагреве от 700 до 1100°C практически не изменяется. В работах [301-302] отмечено небольшое уменьшение теплопроводности покрытий, полученных методами электронно-лучевого осаждения и газотермического напыления при увеличении температуры от 100 до 1100°C. В работе [303] показано увеличение теплопроводности плотной керамики $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ приблизительно от 1.7 до 2.1 Вт/(м · К) при увеличении температуры от 20 до 1000°C. В работе [207] найдено, что для моноклинного спеченного ZrO_2 коэффициент теплопроводности снижается от 5 до 3.4 Вт/(м · К) при увеличении температуры от 300 до 900°C, а для

плотного оксида $ZrO_2-8\% Y_2O_3$ уменьшается от 3 до 2.6 Вт/(м · К) при изменении температуры от 20 до 1500°C.

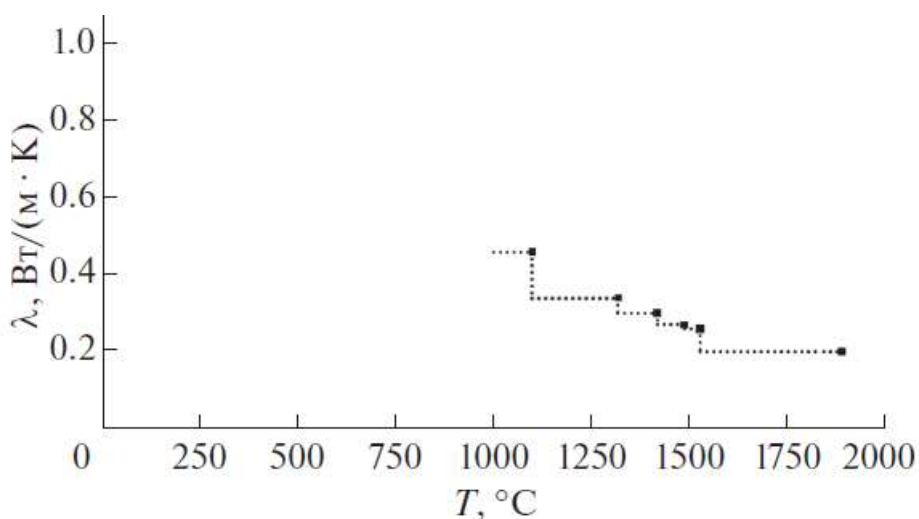


Рисунок 3.17 - Изменение теплопроводности λ ПЭО-покрытия при тепловых испытаниях [28].

Обнаруженный для ПЭО-покрытия эффект увеличения теплопроводности при циклических тепловых нагрузках характерен, как отмечалось выше, для многих типов теплозащитных покрытий из диоксида циркония. Этот эффект связывают с уплотнением структуры покрытий в процессе тепловых испытаний. Вместе с тем, значительные изменения толщины ПЭО-покрытий при измерении вихретоковым методом и на поперечных шлифах не обнаружены. Это можно объяснить твердофазным спеканием, когда реализуется механизм объемной диффузии, который не сопровождается сближением центров зерен, и толщина материала не изменяется [304]. ПЭО-покрытие, кроме доминирующего диоксида циркония, содержит в верхнем пористом слое кремнийсодержащие области. Теплопроводность этих областей также может увеличиваться при тепловых нагрузках. Например, можно предположить, что при плавлении кремнийсодержащих примесей они могут проникать глубже в структуру, занимая пустоты. На возрастание теплопроводности ПЭО-покрытий также могло повлиять изменение их фазового состава. После испытаний рентгеноструктурный анализ показал появление рефлексов кварца. Теплопроводность кристаллического оксида кремния значительно больше, чем аморфного. Что касается азота, появляющегося в поверхностном слое в результате воздействия азотного плазменного потока, то его влияние на теплопроводность не представляется значительным из-за аморфного состояния образующихся нитридов. Таким образом, после семи циклов (по 120 с) воздействия на ПЭО-покрытия теплового

потока величиной $\sim 10^7$ Вт/м² целостность покрытий сохраняется, образуются незначительные дефекты керамического слоя и увеличивается теплопроводность.

Покрытия на сплаве Э110 толщиной 150 мкм показали высокую термоциклическую стойкость в среде азотной плазмы при тепловом потоке $0.4 \cdot 10^7$ Вт/м². После 63 циклов по 20 с выдержки при температуре на поверхности 1600 К и последующем охлаждении в течение 5 мин, поверхность покрытий в общем сохраняет первоначальный вид, однако микроструктура становится более развитой. На изображениях РЭМ видны микротрещины (рис. 3.18, а) и поры размером 60–80 нм (рис. 3.18, б). Насыщение поверхности покрытия азотом также было отмечено. Оценка теплопроводности ПЭО-покрытий (100 мкм) на сплаве Zr-1% Nb с использованием плазмотрона в течение первых циклов испытаний показала значение $\sim 0,2$ Вт/м·К (~ 1350 °С) и изменялась аналогичным образом, как и для покрытия на цирконии.

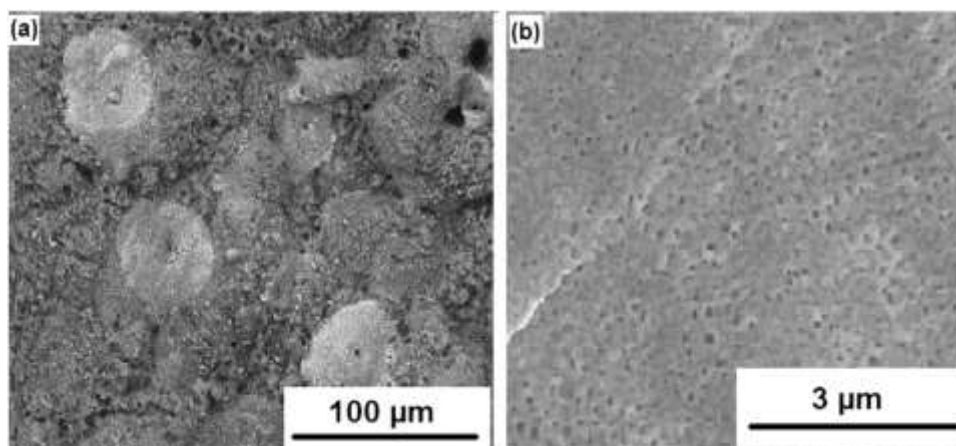


Рисунок 3.15- Микроструктура ПЭО-покрытия толщиной 150 мкм на сплаве Э110 после 63 циклов тепловых испытаний (а), пористая структура в кратерной области (б).

Полученная низкая теплопроводность может объясняться наличием пор и мелкозернистой структуры с большим количеством границ, которые рассеивают фононы. Кроме того, представленные данные показывают, что теплопроводность уменьшается с увеличением толщины ПЭО-покрытия, что также можно объяснить увеличением пористости. Низкая теплопроводность формируемых на цирконии ПЭО-слоев делает их перспективными не только в качестве коррозионностойких покрытий, но и для высокотемпературных применений.

Выводы по главе 3

1. По данным спектromетрии ЯОР протонов при увеличении времени обработки более 60 мин в ПЭО-покрытиях на цирконии появляется внутренний металлокерамический слой, что объясняется отделением металлических включений и сохранением их в структуре покрытия при перемещении границы раздела металл-оксид в глубь материала.
2. Найдено, что наличие ниобия в количестве ~1% в цирконии приводит к более быстрому (в 3-4 раза) формированию барьерного слоя при ПЭО, большей структурной неоднородности барьерного слоя и к большей толщине покрытия, чем в случае циркония без добавок, что связано с микровключениями β -Nb, обладающими большей теплопроводностью и меньшим удельным сопротивлением.
3. Показано, что наложение дополнительного импульса напряжения на базовые при ПЭО может приводить к увеличению скорости роста покрытия на цирконии и изменению структуры поверхностного слоя. При этом увеличения открытой пористости не наблюдается.
4. Сравнение динамики роста и структуры ПЭО-покрытий, получаемых в силикатно-щелочном и силикатно-гипофосфитном электролите показало, что во втором электролите на сплаве Э110 наблюдается большая скорость роста и результирующая толщина оксидного слоя. Покрытия, полученные в силикатно-гипофосфитном электролите более однородные по составу, и их критическая нагрузка разрушения выше. В тоже время, полученные в первом электролите покрытия имеют меньшую общую пористость.
5. Тепловые испытания в плазме азота при тепловых потоках $\sim 10^6 - 10^7$ Вт/м² показали, что ПЭО-покрытия на цирконии в общем сохраняют исходную микроструктуру при увеличении развитости рельефа и появлении отдельных микротрещин. При этом происходит постепенное увеличение теплопроводности от 0.2 (после первого цикла) до 0.5 Вт/(м·К) (после седьмого цикла), что связано с процессом твердофазного спекания, а также кристаллизацией оксида кремния в верхнем слое покрытия.

ГЛАВА 4. ПЛАЗМЕННОЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ ЦИРКОНИЕВО-НИОБИЕВОГО СПЛАВА В ЭЛЕКТРОЛИТАХ-СУСПЕНЗИЯХ

Моноклинная фаза диоксида циркония не может обеспечить термическую стабильность коррозионностойкого ПЭО-покрытия при значительном повышении температур (выше 1200 °С), что связано с увеличением объема на 5-7% при фазовом переходе из *m* в *t*. Повышенная термостойкость ПЭО-покрытий на циркониевых сплавах может потребоваться при их применении для оболочек ТВЭЛов на случай возникновения аварийных ситуаций в реакторных установках. Стабилизация высокотемпературных фаз (*t* и *c*-ZrO₂) в покрытиях, получаемых при плазменном электролитическом оксидировании, может также способствовать улучшению таких функциональных свойств, как твердость поверхности, коррозионная стойкость.

Глава 4 посвящена исследованию процессов формирования ПЭО-покрытий системы ZrO₂-Y₂O₃ в электролитах-суспензиях с добавками наночастиц и субмикронных частиц Y₂O₃, механизмов инкорпорирования мелкодисперсных частиц в оксидный слой и функциональных свойств получаемых покрытий.

4.1. Формирование ПЭО-покрытий в силикатно-гипофосфитном электролите-суспензии с добавками наночастиц оксида иттрия

В силикатно-гипофосфитном электролите (9 г/л Na₂SiO₃·5H₂O, 5 г/л Na(PH₂O₂)) с добавками 4 и 6 г/л наночастиц Y₂O₃ (средний размер ~40 нм) проводили ПЭО циркониевого сплава Э110 в анодно-катодном режиме при равенстве анодного и катодного токов при суммарных плотностях тока 20 и 30 А/дм² в течение 30 и 60 мин.

Толщина оксидного слоя после 30 мин ПЭО-обработки в электролите с добавкой 4 г/л нанопорошка Y₂O₃ при плотности тока 20 А/дм² составляла ~30 мкм, а через 60 мин ~80 мкм. При увеличении концентрации нанопорошка до 6 г/л, а плотности тока до 30 А/дм², толщина покрытия возрастала до 100-120 мкм. Увеличение плотности тока ПЭО также приводило к возрастанию шероховатости покрытий, поскольку скорость формирования покрытий увеличивается, их толщина возрастает, и крупные микроразряды появляются на более ранней стадии ПЭО. Так, для покрытия, полученного при 20 А/дм², R_a=2,8 мкм, а для покрытия, полученного при 30 А/дм² R_a составило 6,9 мкм.

4.1.1. Структура поверхности

Структура поверхности ПЭО-покрытия, сформированного в электролите с добавкой 4 г/л нанопорошка оксида иттрия, характеризуются большим количеством микротрещин в прикратерных областях и тупиковыми порами диаметром до 10 мкм в центре кратеров (рис. 4.1, а). На поверхности покрытия имеются конгломераты наночастиц Y_2O_3 , как видно на рис. 4.1, б. При увеличении продолжительности ПЭО-обработки до 60 мин уменьшается количество микротрещин, структура поверхностного слоя становится менее пористой (рис. 4.1, в). Площадь поверхности покрытия, обогащенная химическими соединениями на основе компонентов электролита увеличиваются, а в диоксид циркониевых кратерных областях увеличивается плотность упаковки осажденных из электролита наночастиц (рис. 4.1, г). На рис. 4.1, д видно, что наночастицы инкорпорированы в структуру поверхностного слоя ПЭО-покрытия, а также находится на поверхности покрытия. С увеличением концентрации нанопорошка Y_2O_3 в электролите до 6 г/л размер кратерообразных областей растет (рис. 4.1, е), и увеличивается плотность конгломератов наночастиц Y_2O_3 на поверхности покрытия (рис. 4.1, ж). При увеличении плотности тока ПЭО до 30 А/дм² площадь областей, обогащенных химическими соединениями на основе компонентов из электролита возрастает (рис. 4.1, з), а конгломераты наночастиц оксида иттрия осаждаются сплошным слоем на поверхности (рис. 4.1 и).

Микроанализ РЭМ выявил в кратерных зонах ПЭО-покрытий преобладание O, Zr и Y. В межкратерных зонах найдены преимущественно элементы компонентов электролита: Si, Y, P, Na. Эти элементы могут быть включены в покрытия во время ПЭО в виде оксидных и комплексно-оксидных фаз. После 30 мин ПЭО в электролите, содержащем 4 г/л Y_2O_3 , покрытие (в прикратерных зонах) содержит около 2 ат.% Y при содержании остальных элементов: 67 ат.% O; 22 ат.% Zr; 7 ат.% Si; 1 ат.% P и менее 1 ат.% Na. Концентрация иттрия в покрытиях увеличивается с продолжительностью ПЭО, после 60 мин обработки в кратерных зонах возрастает до 4 ат.%, и до 5 ат.% в межкратерных областях. С увеличением концентрации нанопорошка Y_2O_3 в электролите до 6 г/л его содержание в кратерных областях ПЭО-покрытия увеличилось до ~7 ат.%, а в межкратерных зонах - до 15 ат.%. При увеличении плотности тока до 30 А/дм² содержание иттрия в прикратерных зонах ПЭО-покрытия увеличилось до 7–10 ат.%, а в межкратерных зонах возросло до 17 ат.%. Таким образом, увеличение концентрации оксида иттрия в электролите, продолжительности ПЭО и плотности тока приводит к увеличению содержания иттрия в поверхностном слое покрытий (табл. 4.1).

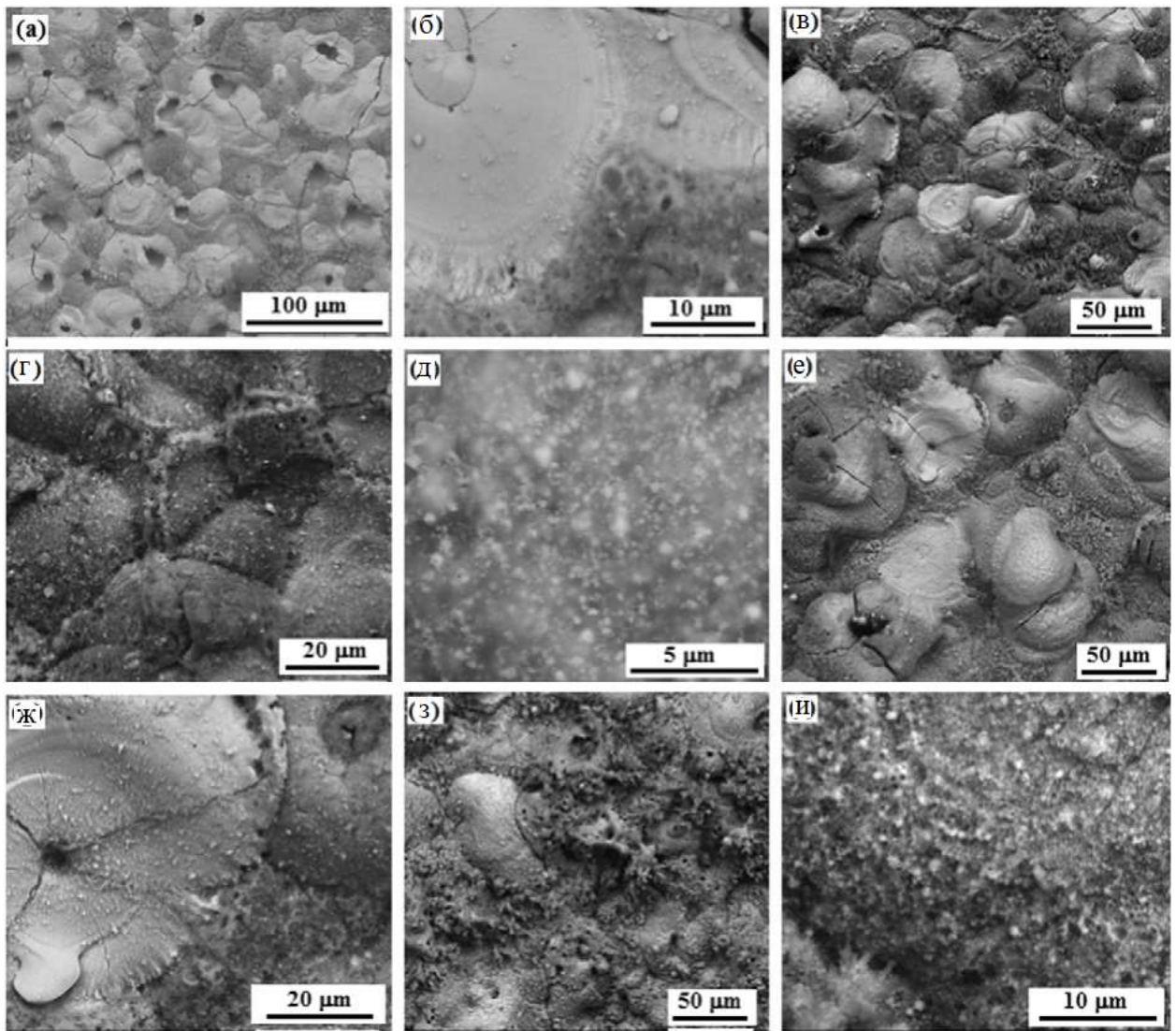


Рисунок 4.1 – РЭМ изображения в обратно отраженных электронах ПЭО-покрытий, полученных при плотности тока 20 A/дм^2 в электролите-суспензии с добавкой 4 г/л нанопорошка Y_2O_3 через 30 мин (а, б) и 60 мин ПЭО (в, г, д); в электролите с добавкой 6 г/л нанопорошка Y_2O_3 после 60-минутной ПЭО-обработки при плотности тока 20 A/дм^2 (е, ж) и 30 A/дм^2 (з, и) [19].

Таблица 4.1. Содержание иттрия в поверхностном слое покрытий по данным рентгеновского микроанализа РЭМ

№	Режим ПЭО	Содержание Y, ат.%	
		Кратерные области	Межкратерные области
1	4 г/л Y_2O_3 , 30 мин, 20 A/дм^2	2	3
2	4 г/л Y_2O_3 , 60 мин, 20 A/дм^2	4	5
3	6 г/л Y_2O_3 , 60 мин, 20 A/дм^2	7	15
4	6 г/л Y_2O_3 , 60 мин, 30 A/дм^2	9	17

Содержание иттрия в межкратерных областях выше, чем в кратерных. Поскольку для первых двух покрытий видимый слой частиц в кратерных областях практически

отсутствует, то можно предположить, что полученные концентрации Y соответствуют вошедшим в структуру оксидного слоя. В тоже время, для покрытий, полученных в электролите с 6 г/л Y_2O_3 , в кратерных областях присутствует слой адсорбированных частиц.

4.1.2 Структура слоев покрытий

Все полученные покрытия обладают слоистой структурой, в которой можно выделить 4 слоя: барьерный, срединный, наружный и поверхностный слой, содержащий конгломераты наночастиц Y_2O_3 (рис. 4.2, а). Барьерный слой 1 имеет толщину менее 1 мкм (рис. 4.2, б). Срединный слой 2 является наиболее толстым и состоит из разно ориентированных кристаллитов с размерами 0,2–0,3 мкм (рис. 4.2, в). Наружный слой 3 толщиной около 25 мкм относительно плотный, но содержит крупные поры размером около 5 мкм, а также сквозные и тупиковые разрядные каналы (рис. 4.2, а). Поверхностный слой 4 толщиной около 5 мкм обогащен соединениями на основе компонентов электролита, в том числе содержит конгломераты наночастиц оксида иттрия (рис. 4.2, г).

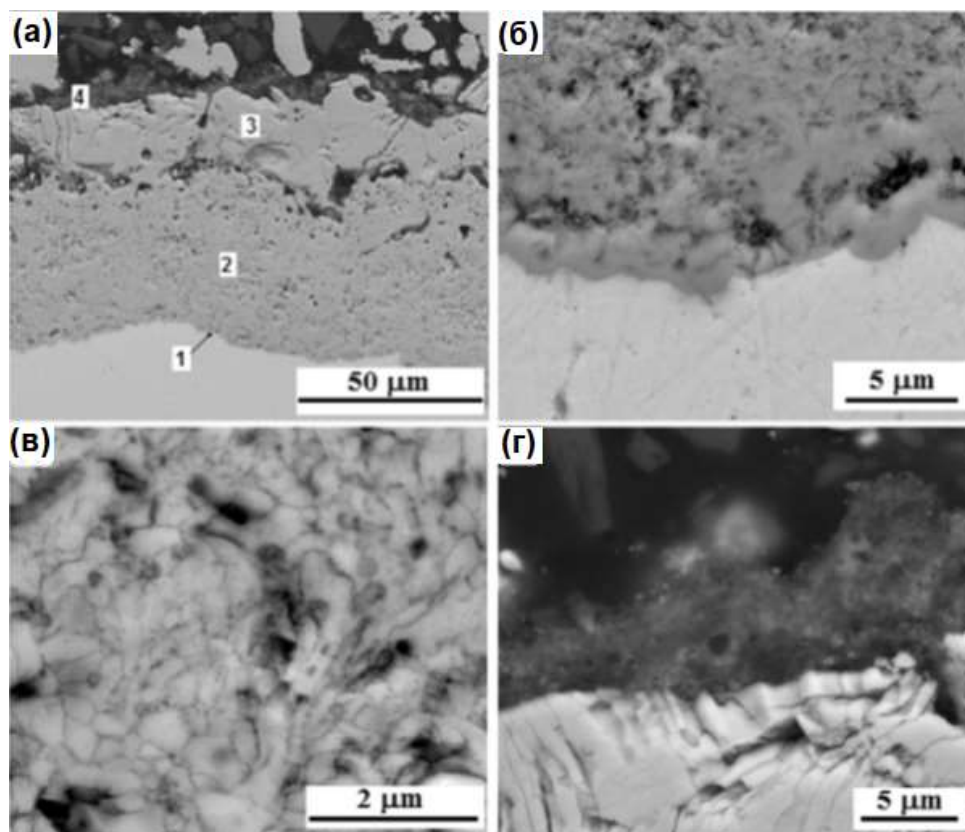


Рисунок 4.2 - Изображения РЭМ в обратно отраженных электронах на поперечном шлифе ПЭО-покрытия, полученного при добавке 4 г/л нанопорошка Y_2O_3 в течение 60 мин: а - структура покрытия с обозначением слоев, где 1 – барьерный слой на границе со

сплавом, 2 – срединный, 3 – наружный и 4 – поверхностный слой; б, в, г– увеличенные изображения барьерного, срединного и поверхностного слоев.

По данным рентгеновского микроанализа концентрация иттрия возрастает от барьерного слоя к поверхностному слою (рис. 4.3). Срединный слой 2 (рис. 4.2, а) содержит приблизительно 3 ат.% Y, 30 ат.% Zr, 65 ат.% O и 2 ат.% Si. Внешний слой 3 содержит приблизительно 4 ат.% Y, 27 ат.% Zr, 65 ат.% O и 4 ат.% Si, а поверхностный слой - 7 ат.% Y, 21 ат.% Si, 66 ат.% O и 6 ат.% P.

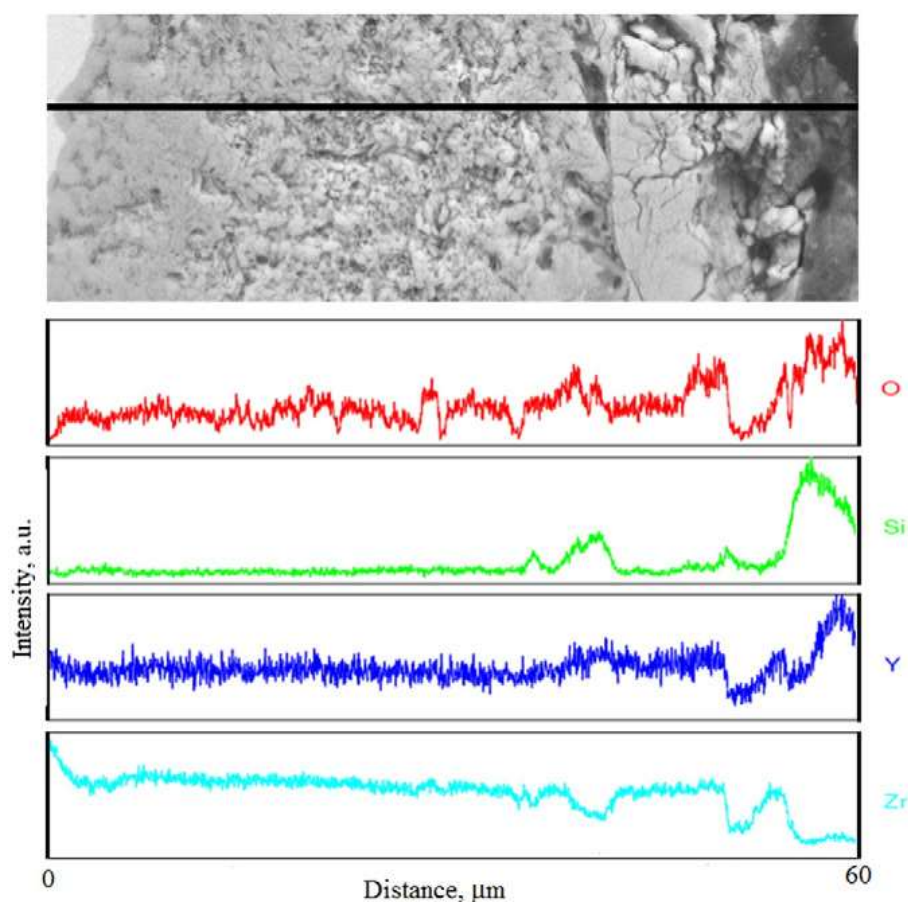


Рисунок 4.3 - Распределение элементов вдоль линии ПЭО-покрытия, полученного в течение 60 мин при плотности тока 20 A/дм^2 в электролите с добавками 4 г/л нанопорошка Y_2O_3 .

Исследование состава поверхностного слоя покрытий было проведено с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (площадь анализа - 100 мкм^2) (рис. 4.4) По данным РФС-анализа слой полностью состоит из элементов компонентов электролита: 71 ат.% O; 9 ат. % P; 9 ат. % Si; 6 ат. % Y, < 5 ат. % Na. Найденное малое (< 0.5 ат.%) содержание циркония в поверхностном слое связано с большой площадью анализа и несплошностью

поверхностного слоя. На спектре пик иттрия состоит из нескольких подпиков. Это свидетельствует о том, что он присутствует в ПЭО-покрытиях в виде различных соединений, таких как Y_2O_3 , силикат иттрия $Y_2Si_2O_7$ и в других смешанных оксидах.

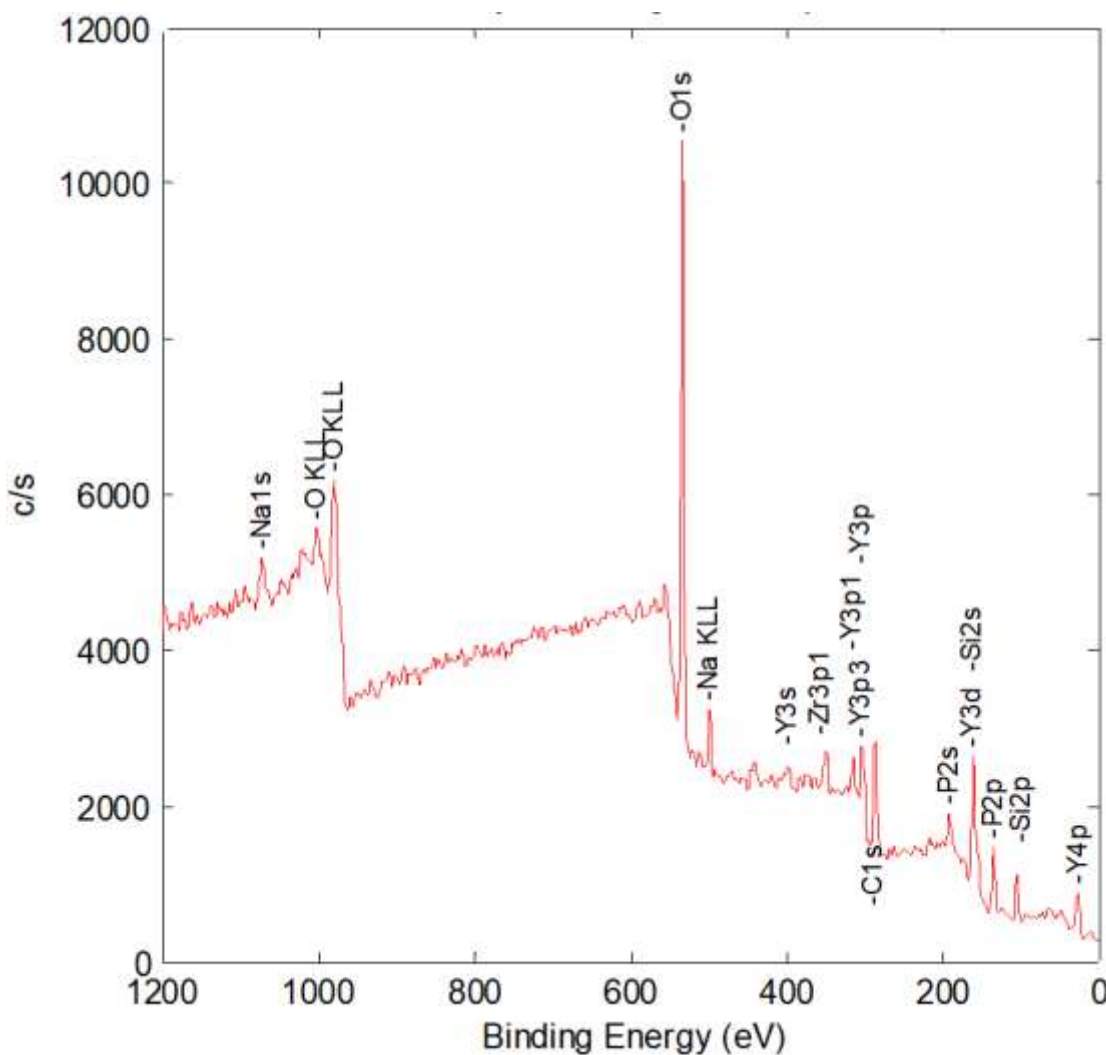


Рисунок 4.4 – Спектр РФС поверхности ПЭО-покрытия, сформированного на сплаве Э110 в течение 60 мин при плотности тока 20 A/дм^2 в электролите с добавками 6 г/л нанопорошка Y_2O_3 .

Толщина поверхностного слоя составляет менее 1 мкм в кратерных областях и до 5 мкм в межкратерных зонах. РФС-анализ показал меньшее содержание иттрия в слое, чем по данным рентгеновского микроанализа. Таким образом, большая часть частиц оксида иттрия должна быть сконцентрирована внутри поверхностного слоя, а не на его поверхности.

4.1.3. Фазовый состав ПЭО-покрытий

В Главе 3 было показано, что для ПЭО-покрытий, полученных в электролите, содержащем гипофосфит натрия (5 г/л) и жидкое стекло (9 г/л), характерна моноклинная модификация диоксида циркония. При добавлении в этот электролит 4 г/л нанопорошка Y_2O_3 в покрытии найдены тетрагональная и моноклинная фазы диоксида циркония (рис 4.5, а). Отношение фаз $m-ZrO_2$ к фазе $t-ZrO_2$ уменьшалось в покрытиях при увеличении продолжительности ПЭО с 30 до 60 мин. Из-за низкой теплопроводности диоксида циркония с увеличением толщины ПЭО-покрытий ухудшается теплоотвод из зон действия микродуговых разрядов, в покрытии растет локальная температура, что приводит к образованию высокотемпературной фазы $t-ZrO_2$. Сохранению высокотемпературной $t-ZrO_2$ фазы в покрытии способствует оксид иттрия, который образует твердый раствор с диоксидом циркония. Увеличение концентрации нанопорошка Y_2O_3 до 6 г/л приводит к преобладанию $t-ZrO_2$ в покрытиях при 20 и 30 А/дм² (рис. 4.5, б, в). Стоит отметить, что дополнительно появляются рефлексы $Y_2Si_2O_7$ на рентгенограммах покрытий, полученных при 30 А/дм². Мощность микродуговых разрядов становится достаточной для формирования силиката иттрия, как результата сплавления Y_2O_3 и SiO_2 , образующегося в процессе термолиза силиката натрия.

Кремний и фосфор, которые найдены во внешнем и поверхностном слоях покрытий, по-видимому, присутствуют в покрытиях в виде аморфных оксидных материалов, так как их пики не были обнаружены на рентгенограммах.

Послойный рентгенофазовый анализ проводили путем последовательного механического удаления определенной толщины слоев от поверхности покрытия, полученного при добавках 6 г/л нанопорошка оксида иттрия после 60 мин ПЭО при 20 А/дм². Остаточная толщина покрытия контролировалась вихретоковым толщиномером. Для количественного фазового анализа применяли порошковые эталонные образцы с различным массовым содержанием тетрагональной и моноклинной фаз ZrO_2 . Зависимость $I(101)t/I(111)m$ от массового содержания $m-ZrO_2$ в образцах использовали для определения содержания $t-ZrO_2$ в ПЭО-покрытиях [19].

При послойном рентгенофазовом анализе ПЭО-покрытия на глубине ~ 50 мкм (пики 1, 2 и 3 на рис. 4.6) в покрытии идентифицирована только фаза $t-ZrO_2$, содержание $m-ZrO_2$ ~ 5% на расстоянии от поверхности ~ 60 мкм (пик 5) и до 45% (пик 7) на глубине ~ 80 мкм. Содержание фазы $m-ZrO_2$ достигает 85% на глубине ~ 100 мкм (пик 9). Одной из причин наличия фазы $m-ZrO_2$ во внутренних слоях ПЭО-покрытия является недостаточная

температура для полиморфного превращения $m\text{-ZrO}_2 \rightarrow t\text{-ZrO}_2$ в результате лучшего теплоотвода вблизи металлической подложки.

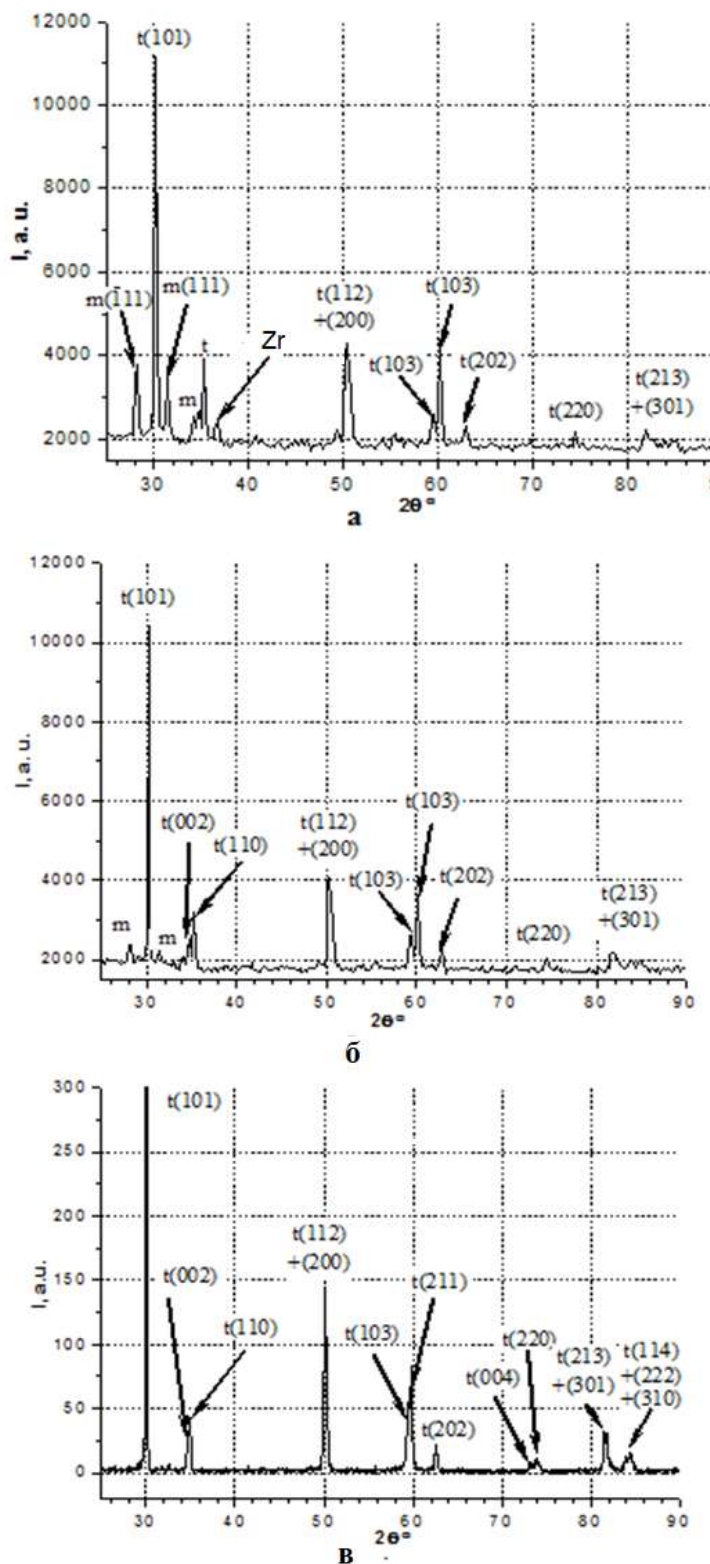


Рисунок 4.5 – Рентгенограммы покрытий, полученных при добавках 4 г/л нанопорошка оксида иттрия после 30 мин (а) и после 60 мин (б) ПЭО; при добавках 6 г/л нанопорошка оксида иттрия после 60 мин ПЭО (в).

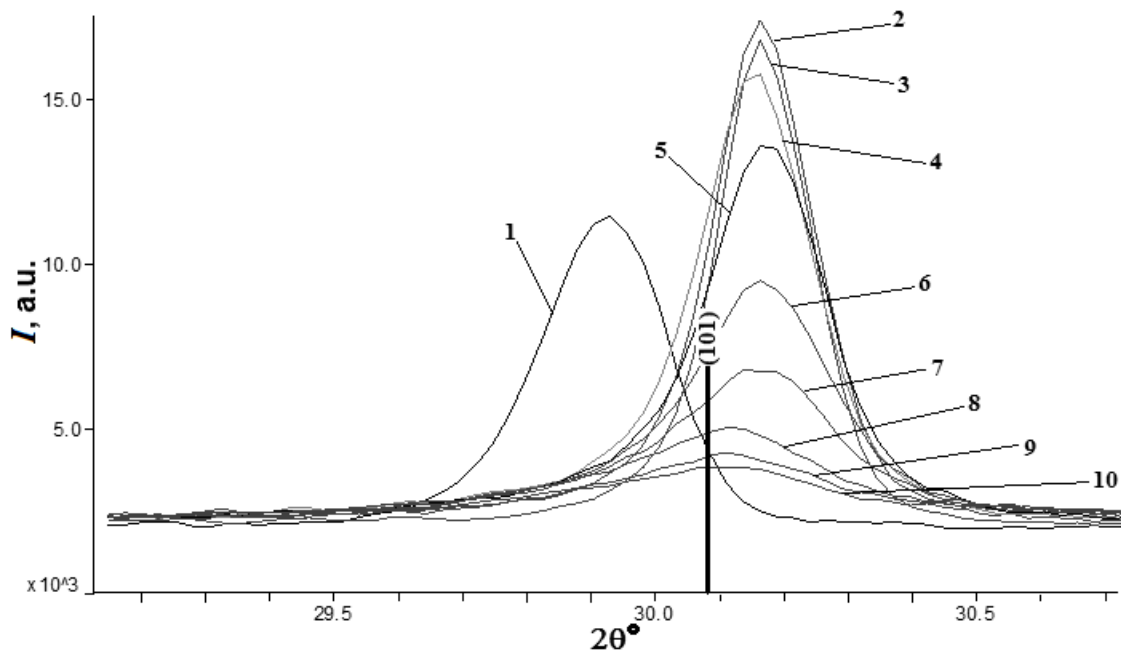


Рисунок 4.6 - Интенсивность рефлекса $I(101)$ t, полученного при послойном анализе ПЭО-покрытия, 1–10 – пики, соответствуют исследуемым слоям покрытия от внешнего к нижней границе срединного слоя [31].

Согласно фазовой диаграмме ZrO_2 - Y_2O_3 частичная стабилизация диоксида циркония (тетрагональная фаза) возникает, когда содержание иттрия составляет 4–8 мол.%. Содержание Y_2O_3 существенно влияет на параметры кристаллической решетки тетрагональной и кубической фаз в системе ZrO_2 - Y_2O_3 . Параметр тетрагональности $c/(\sqrt{2}a)$ является линейной функцией содержания Y_2O_3 в твердом растворе, что позволило провести оценку его содержания в твердом растворе (Табл. 4.2). Обозначения в таблице: C_0 – концентрация наночастиц оксида иттрия в электролите, J – плотность тока обработки, t – продолжительность ПЭО, h – толщина покрытия, R – относительное содержание тетрагонального диоксида циркония ($t-ZrO_2/(m-ZrO_2+t-ZrO_2)$), a , c – параметры кристаллической решетки, $c/(\sqrt{2}a)$ – параметр тетрагональности, C_1 – концентрация Y_2O_3 , полученная из линейной зависимости Y_2O_3 от $c/(\sqrt{2}a)$, C_2 – концентрация Y_2O_3 , полученная рентгеновским микроанализом.

Таблица. 4.2 - Содержание тетрагонального диоксида циркония и концентрация Y_2O_3 в ПЭО-покрытиях.

C_0 , г/л	J , А/дм ²	τ , мин.	h , μm	R , %	a	c	$c/(\sqrt{2}a)$	C_1 , мол.%	C_2 , мол.%
4	20	30	30	74	3.628	5.167	1,0070	6	6
4	20	60	80	86	3.624	5.171	1,0080	5	7
6	20	60	100	100	3.628	5.150	1,0038	7	10
6	30	60	120	100	3.621	5.160	1,0076	5,5	15

Значения параметра тетрагональности указывают на формирование в покрытиях нетрансформируемой t' фазы. Содержание оксида иттрия по данным рентгеновского микроанализа в основном превышает значения, найденные по значениям параметра тетрагональности (от 5 до 7 мол.%). Согласно фазовой диаграмме ZrO_2 - Y_2O_3 содержание оксида иттрия 6 мол.% достаточно для стабилизации t - ZrO_2 , но для покрытий наблюдается смешение фаз m - и t - ZrO_2 . Это означает, что часть инкорпорированных наночастиц Y_2O_3 не участвует в процессе формирования ZrO_2 - Y_2O_3 и остается в ПЭО-покрытиях в виде нановключений.

4.1.4 Модель слоистой структуры ПЭО-покрытия

Исследования поперечного сечения (шлифа) покрытия методом рентгеновского микроанализа показали значительное уменьшение концентрации иттрия при переходе от поверхностного слоя к барьерному. Модель структуры слоев ПЭО-покрытия приведена на рис. 4.7. Обычно ПЭО-покрытия содержат 3 основных слоя: барьерный, срединный и внешний. Анализ фазового и элементного состава покрытия, полученного в электролите – суспензии с добавками наночастиц, показал неоднородность состава и структуры срединного слоя и возможность разделения его на 3 подслоя. Кроме того, получен поверхностный нанокомпозитный слой, толщина и сплошность которого увеличивается с продолжительностью и плотностью тока ПЭО. Таким образом, по составу можно выделить 5 основных слоев, не считая барьерного, поскольку его состав практически совпадает с пограничной областью срединного слоя.

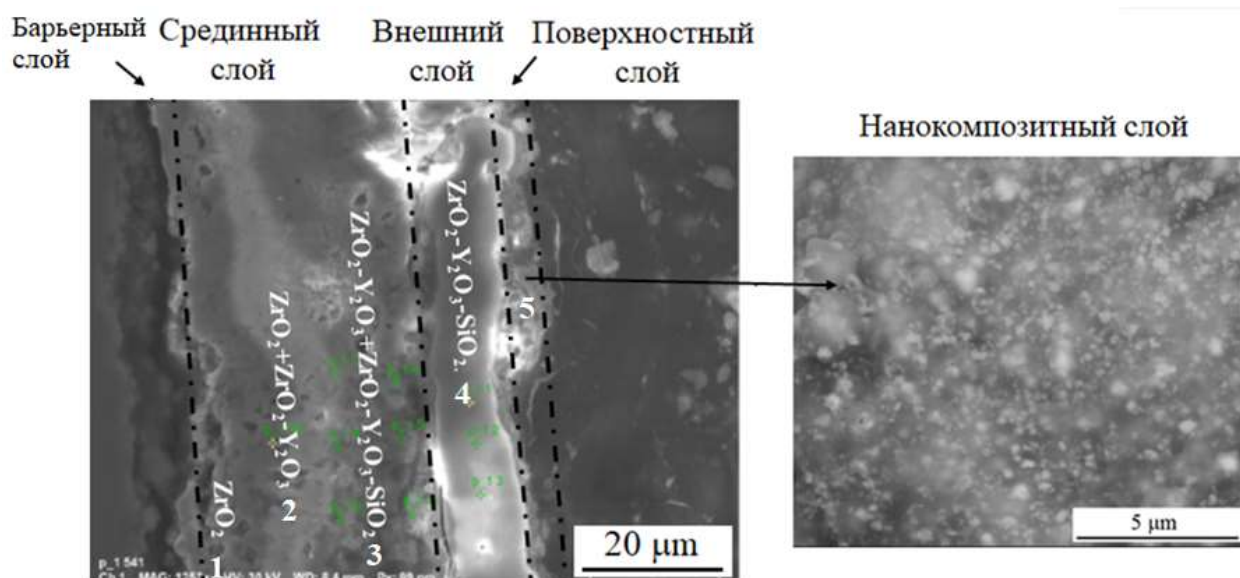


Рисунок 4.7 - Структура и состав слоев ПЭО-покрытия, полученного на сплаве Э110 в электролите с добавками 6 г/л наночастиц оксида иттрия при плотности тока 20 А/дм² в течение 60 мин.

В Табл. 4.3 приведен усредненный по 20 точкам элементный состав слоев, соответствующий поперечной структуре покрытия, приведенной на рис. 4.7, где 1 – нижний пограничный подслой срединного слоя, 2 – центральная часть срединного слоя, 3 – верхняя часть срединного слоя, 4 – внешний слой, 5 – поверхностный слой.

Таблица 4.3 - Послойный состав ПЭО-покрытия, полученного на сплаве Э110 в электролите с добавками 6 г/л наночастиц оксида иттрия при плотности тока 20 А/дм² в течение 60 мин.

Область	Zr, ат.%	O, ат.%	Y, ат.%	Si, ат.%	Na, ат.%	P, ат.%
1	23	77	-	-	-	-
2	25	73	1	1	-	--
3	5	62	10	11	<1	11
4	26	71	2	1	-	
5	2	69	6	19	>1	3

Интересно, что наибольшее содержание иттрия найдено в 3 слое - верхней границе срединного слоя. В [282] также отмечен интенсивный массоперенос наночастиц на глубину до 50% промежуточного слоя. Сделано предположение, что частицы могут переноситься на

границу раздела между срединным и внешним слоями через пути короткого замыкания во внешнем слое.

4.1.5. Процессы инкорпорирования наночастиц в ПЭО-покрытия

Добавки в электролит наночастиц Y_2O_3 способствуют формированию нанокompозитной структуры покрытий за счет их инкорпорирования в неизменном виде, а также при твердофазном спекании, что приводит к слиянию границ частиц с окружающим оксидным материалом, а также при их плавлении в результате функционирования высокоэнергетических разрядов в процессе ПЭО. Электрофоретические процессы и конвективное движение в результате перемешивания электролита и быстрого расширения и сжатия парогазовых пузырей во время циклов разрядов создают дополнительный нанокompозитный поверхностный слой покрытия (помимо барьерного, промежуточного и внешнего слоев), который состоит полностью из компонентов электролита. Основные пути инкорпорирования наночастиц Y_2O_3 в покрытия - это попадание их в зоны действия микрозарядов непосредственно из электролита, а также со стороны поверхностного слоя, обогащенного оксидом иттрия. На начальных этапах ПЭО-процесса поверхностный слой практически отсутствует, что снижает поступление Y_2O_3 в покрытие и, следовательно, условия сохранения высокотемпературных фаз диоксида циркония не совсем благоприятны. С увеличением плотности тока и продолжительности ПЭО-процесса количество обогащенных оксидом иттрия областей в поверхностном слое увеличивается. Однако, первый механизм (попадание наночастиц в зоны действия микрозарядов) является доминирующим, что показывает отсутствие увеличения оксида иттрия в твердом растворе при росте толщины поверхностного слоя в ПЭО-покрытии, полученном при плотности тока обработки 30 A/дм^2 . В разрядных каналах температура достигает нескольких тысяч градусов, в результате чего может происходить плавление частиц и образование паровой фазы, приводящие к образованию твердых растворов и соединений с оксидом основного металла. В результате быстрого охлаждения (до $\sim 10^7 \text{ K/с}$) при гашении микрозарядов в покрытии остаются композитные области и, возможно, внедренные частицы в практически неизменном состоянии.

Высокотемпературные фазы диоксида циркония могут быть стабилизированы добавлением оксидов, таких как CaO , MgO , Y_2O_3 , Al_2O_3 и т. д. Они образуют твердый раствор с диоксидом циркония, который предотвращает его фазовый переход в низкотемпературную моноклинную фазу $m\text{-ZrO}_2$ во время охлаждения. Фазовый переход (полиморфное превращение) $m\text{-ZrO}_2$ в $t\text{-ZrO}_2$ происходит при 1170° C , а в $c\text{-ZrO}_2$ - при

2370°C. В соответствии с фазовой диаграммой $ZrO_2 - Y_2O_3$ при содержании оксида иттрия в твердом растворе в количестве 6% образуется тетрагональная фаза диоксида циркония $t-ZrO_2$. Высокие локальные температуры в областях горения микроразрядов при ПЭО допускают формирование высокотемпературных фаз диоксида циркония. В результате плавления наночастиц Y_2O_3 и возникновения паровой фазы происходит формирование нанокompозитных областей твердого раствора $ZrO_2-Y_2O_3$, что подтверждается стабилизацией тетрагональной фазы диоксида циркония. Для стабилизации кубической фазы $c-ZrO_2$ требуется более 10% Y_2O_3 . По данным рентгеновского микроанализа количество оксида иттрия для покрытий 3 и 4 (Табл. 4.2) достаточно для формирования кубической фазы. Причинами ее отсутствия в покрытиях могут быть, как внедрение частиц в виде включений и их твердофазное спекание с окружающей матрицей, так и недостаточно высокие температуры в процессе ПЭО.

Содержание Y и Si во внешнем слое и верхней границе срединного слоя достаточно велико, что способствует образованию среднеэнтропийных тройных оксидных систем. Параметры кристаллической решетки фазы $t-ZrO_2$ в верхнем слое ПЭО-покрытий сильно различаются от тех, что характерны для нижележащих слоев, что указывает на формирование твердого раствора $ZrO_2-Y_2O_3-SiO_2$ (рис. 4.5), а также возможных областей циркона.

4.1.6. Микротвердость и критическая нагрузка разрушения

Микротвердость (по Виккерсу) ПЭО-покрытий на сплаве Э110 в области срединного слоя $\sim 4,6$ ГПа. Следует отметить, что твердость слоев, сформированных в электролите без добавок нанопорошка Y_2O_3 , составила $\sim 3,5$ ГПа (Табл. 4.4).

Результаты скретч тестирования ПЭО-покрытия, полученного при плотности тока 20 A/дм^2 в течение 60 мин., приведены на рис. 4.8, а. Сравнение графиков изменения коэффициента трения μ , глубины проникновения P_d и сигнала акустической эмиссии с РЭМ-изображением полученной царапины показало, что критическая нагрузка разрушения покрытия составляет $\sim 190 \text{ Н}$. Увеличение сигнала акустической эмиссии позволяет предположить разрушение верхнего слоя покрытия при $\sim 20 \text{ Н}$. Участок царапины, соответствующий разрушению нижнего слоя покрытия при критической нагрузке, выделен красным квадратом на рис. 4.8, б. С увеличением глубины проникновения индентора и нагрузки коэффициент трения увеличивается до 0,4. Определенная по результатам трех испытаний критическая нагрузка разрушения составляет 186 Н .

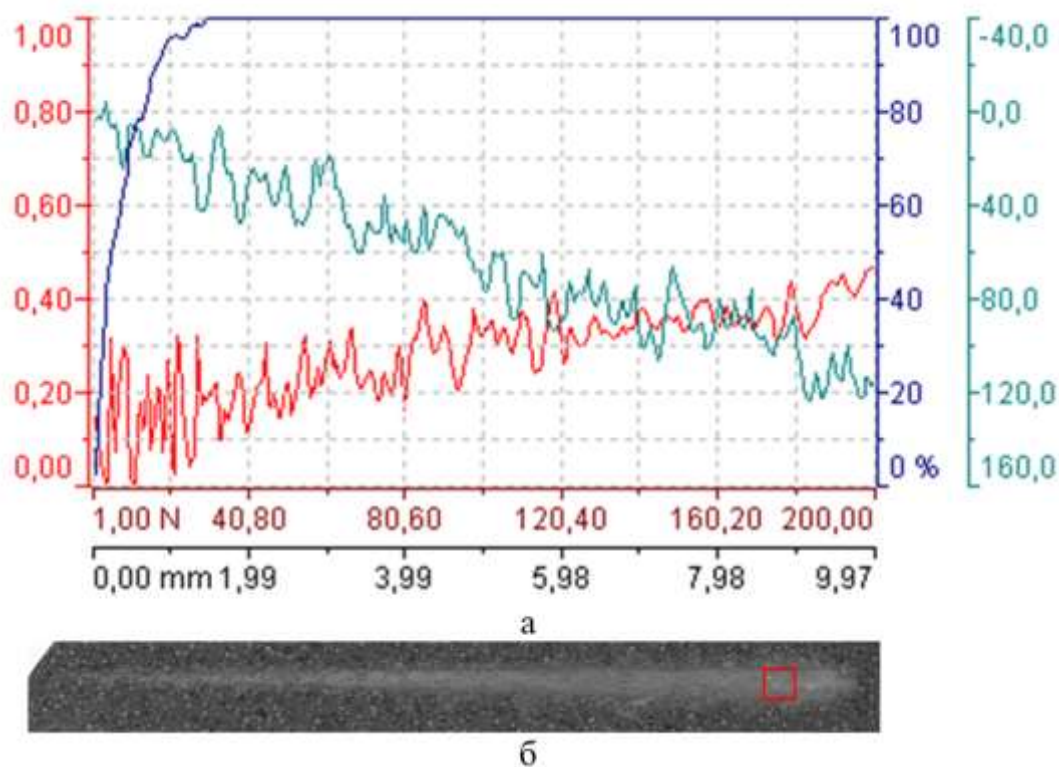


Рисунок 4.8 - Графики изменения коэффициента трения μ (■), глубины проникновения P_d (■), сигнала акустической эмиссии (■) по длине царапины (а) и изображение РЭМ царапины (б).

Таблица 4.4. Сравнение механических характеристик ПЭО-покрытий, полученных с добавками и без добавок наночастиц оксида иттрия

Покрытие	Толщина, мкм	Микротвердость, ГПа	Критическая нагрузка разрушения, Н
С наночастицами	100	4.6	186
Без наночастиц	110	3.5	150

Критическая нагрузка разрушения покрытия, полученного при обработке в силикатно-гипофосфитном электролите без добавок наночастиц в течение 100 мин ниже, и составляет ~ 150 Н. Замечено также снижение коэффициента трения поверхности ZrO_2 - Y_2O_3 покрытия, по сравнению с покрытием без добавок частиц, что связано с наличием нанокompозитного поверхностного слоя.

4.2. Структура и фазовый состав покрытий, полученных в силикатно-алюминатно-щелочном электролите с добавками наночастиц оксида иттрия

На поверхности трубок из циркониевого сплава Э110 диаметром 8 мм формировали ПЭО-покрытия в анодно-катодном режиме при средней плотности тока 10 А/дм^2 в силикатно-алюминатно-щелочном электролите-суспензии, содержащем $2 \text{ г/л KOH} + 6 \text{ г/л NaAlO}_2 + 2 \text{ г/л Na}_2\text{SiO}_3$ и $2, 5, \text{ или } 8 \text{ г/л Y}_2\text{O}_3$, в течение 60 мин. Толщина полученных покрытий составляет $\sim 20 \text{ мкм}$.

При добавлении в электролит 2 г/л нанопорошка оксида иттрия структура ПЭО-покрытия существенно не отличается от аналогичной, рассмотренной в главе 3 и полученной без добавок наночастиц. При добавлении $5 \text{ г/л Y}_2\text{O}_3$ на поверхности покрытия наблюдаются конгломераты наночастиц (рис. 4.9, а, в). Рентгеновский микроанализ показал содержание иттрия в покрытии более $3 \text{ ат.}\%$. При добавке оксида иттрия в электролит в количестве 8 г/л структура ПЭО-покрытий стала более шероховатой, появились микротрещины, и увеличилась плотность конгломератов наночастиц оксида иттрия на поверхности (рис. 4.9, б). Рентгеновский микроанализ показал содержание иттрия в покрытии в количестве более $8 \text{ ат.}\%$.

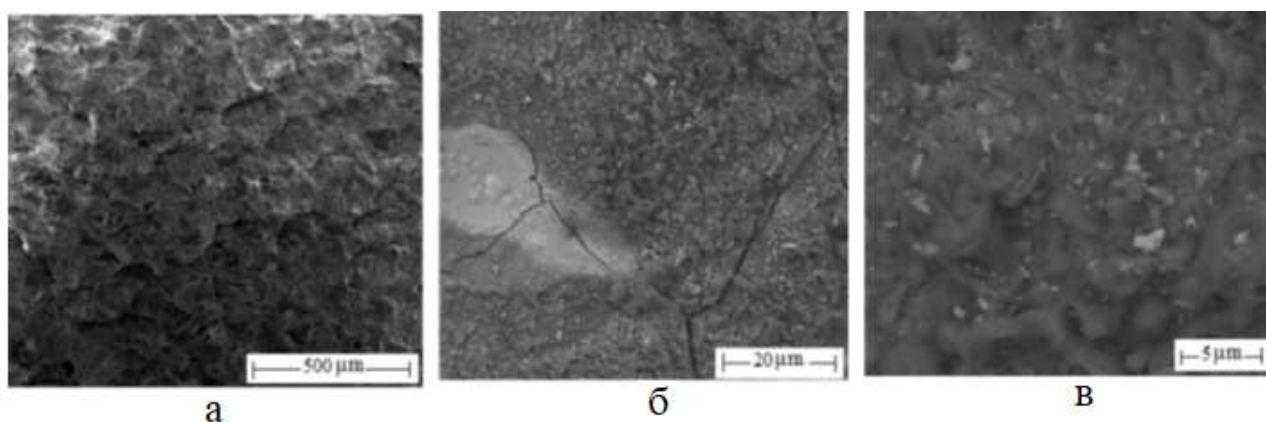


Рисунок 4.9 – Структура ПЭО-покрытий, полученных при добавках 5 г/л (а, в) и 8 г/л (б) наночастиц оксида иттрия.

При добавлении в электролит 2 г/л нанопорошка Y_2O_3 соотношение моноклинной и тетрагональной фаз составляет в покрытии $1:4$. При увеличении концентрации нанопорошка Y_2O_3 в электролите до 5 г/л на рентгенограмме найдены только пики тетрагональной фазы. (рис. 4.10, а). При концентрации $8 \text{ г/л Y}_2\text{O}_3$ в электролите на рентгенограмме наблюдаются только пики кубической фазы (рис. 4.10, б).

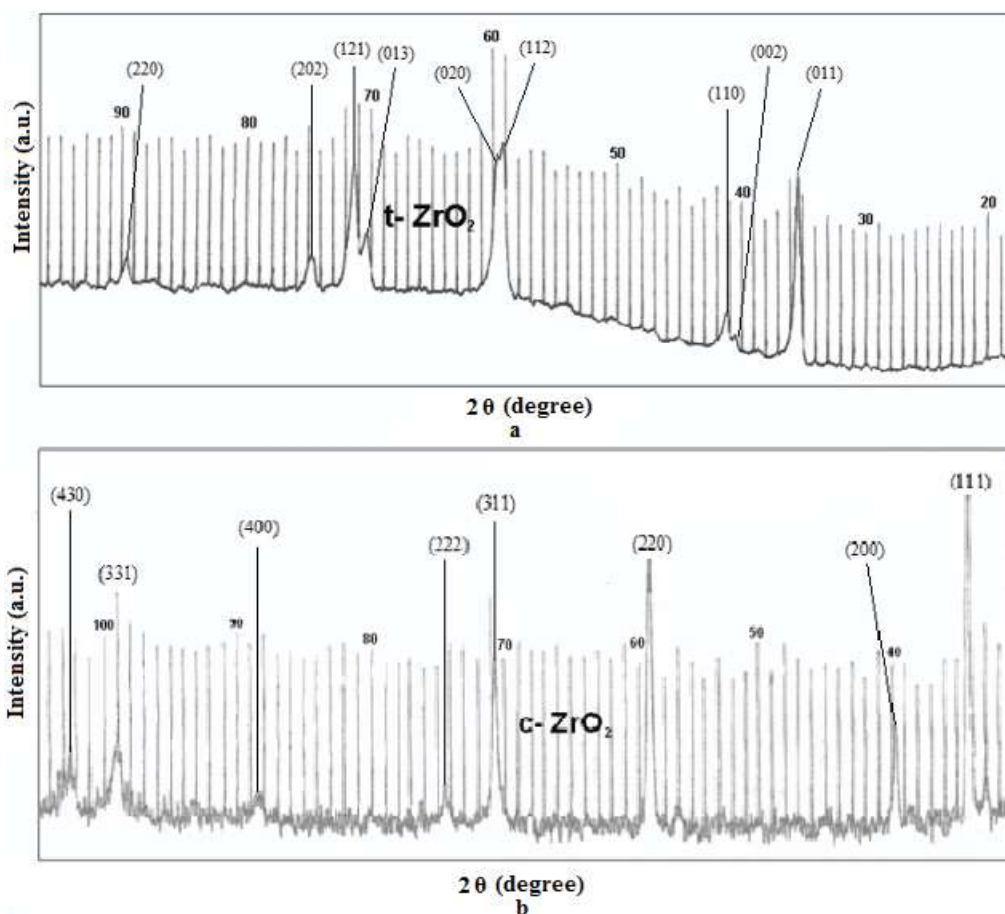


Рисунок 4.10 – Дифрактограммы покрытий, полученных при добавках 5 (а) и 8 г/л (б) нанопорошка оксида иттрия в электролит [30].

В отличие от силикатно-гипофосфитного электролита в силикатно-алюминатно-щелочном электролите происходило формирование кубической модификации диоксида циркония, что говорит о более высоких локальных температурах в процессе ПЭО, несмотря на более низкую плотность тока обработки. Однако, скорость роста покрытия ниже, чем в силикатно-гипофосфитном электролите. Увеличение концентрации нанопорошка оксида иттрия приводит к последовательному увеличению содержания тетрагональной фазы и сохранению кубической фазы при добавках Y_2O_3 более 8 г/л, что в соответствии с фазовой диаграммой показывает концентрацию оксида иттрия в твердом растворе более 10%.

4.3. Формирование ПЭО-покрытий в силикатно-гипофосфитном электролите с добавками субмикронных частиц оксида иттрия

В большинстве работ, посвященных повышению функциональных характеристик ПЭО-покрытий на цирконии и его сплавах, в качестве добавок в электролиты–суспензии

использовали нанопорошки. Работы, посвященные исследованию коррозионностойких ПЭО-покрытий, сформированных в электролитах–суспензиях с добавками субмикронных порошков, в научной литературе практически отсутствуют. В отличие от нанопорошков применение порошков субмикронных размеров не требуют дополнительных операций и оборудования по их диспергированию, они менее дороги и дефицитны.

В водном электролите–суспензии, содержащем 9 г/л $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 5 г/л $\text{Na}(\text{PH}_2\text{O}_2)$ и 6 г/л субмикронного порошка Y_2O_3 (средний размер частиц ~ 280 нм) проводили ПЭО-обработку образцов циркониевого сплава Э110 в анодно-катодном режиме при равных значениях анодного и катодного токов и суммарных плотностях тока 20; 30 и 40 А/дм².

В табл. 4.5 представлены средние значения толщины покрытий в центральной части образцов и их шероховатость (параметр R_a) в зависимости от плотности тока ПЭО-обработки.

Таблица 4.5 - Толщина и шероховатость ПЭО-покрытий.

Плотность тока, А/дм ²	Шероховатость покрытия, R_a , мкм	Толщина покрытия, мкм
20	0,5	40
30	0,5	113
40	0,8	150

При увеличении плотности тока толщина и шероховатость ПЭО-покрытий возрастают, поскольку скорость роста покрытий увеличивается, и крупные микроразряды появляются на более ранней стадии ПЭО-процесса.

4.3.1. Структура поверхности ПЭО-покрытий

Структура поверхности покрытий, полученных в течение 60 минут ПЭО, представлена на рис. 4.11. Размер кратерных областей возрастает при увеличении плотности тока обработки: при 20 А/дм² средний размер кратеров составляет ~ 30 мкм (рис. 4.11, а), при 30 А/дм² увеличивается до 50 мкм (рис. 4.11, в), а при 40 А/дм² достигает 100 мкм для отдельных кратеров (рис. 4.11, г). С увеличением плотности тока до 40 А/дм² их форма становится менее округлой, часто в центре остается пора – след после функционирования крупного микроразряда. При увеличении плотности тока уменьшается плотность упаковки кратеров на поверхности покрытия, но увеличивается площадь областей мелкой глобулярной структуры, сформированной, в основном, из соединений с участием элементов компонентов электролита.

На поверхности покрытий можно видеть адсорбированные частицы оксида иттрия размером до 300 нм (рис. 4.11, б, д, е), при этом плотность их упаковки возрастает с увеличением плотности тока ПЭО-обработки. Так, для покрытий, сформированных при 20 А/дм², плотность упаковки составляет $\sim 4 \cdot 10^7$ частиц/м², при этом слой частиц на поверхности ПЭО-покрытий не сплошной (рис. 4.11, б). Для покрытий, сформированных при 40 А/дм², плотность упаковки частиц Y₂O₃ возрастает в несколько раз, при этом характерна их многослойная адсорбция (рис. 4.11, е). Частицы оксида иттрия достаточно сплошно покрывают поверхность ПЭО-покрытия, что может способствовать снижению его открытой пористости. Кроме того, при попадании в области функционирования микрозарядов, температура которых достигает несколько тысяч градусов, возможно их плавление в покрытие и формирование твердого раствора с диоксидом циркония. При этом может происходить стабилизация высокотемпературных фаз диоксида циркония, как в случае добавок наночастиц. На рис. 4.11, д показана кратерная область покрытия, полученного при плотности тока ПЭО-обработки 40 А/дм², с фрагментами оплавленных частиц Y₂O₃.

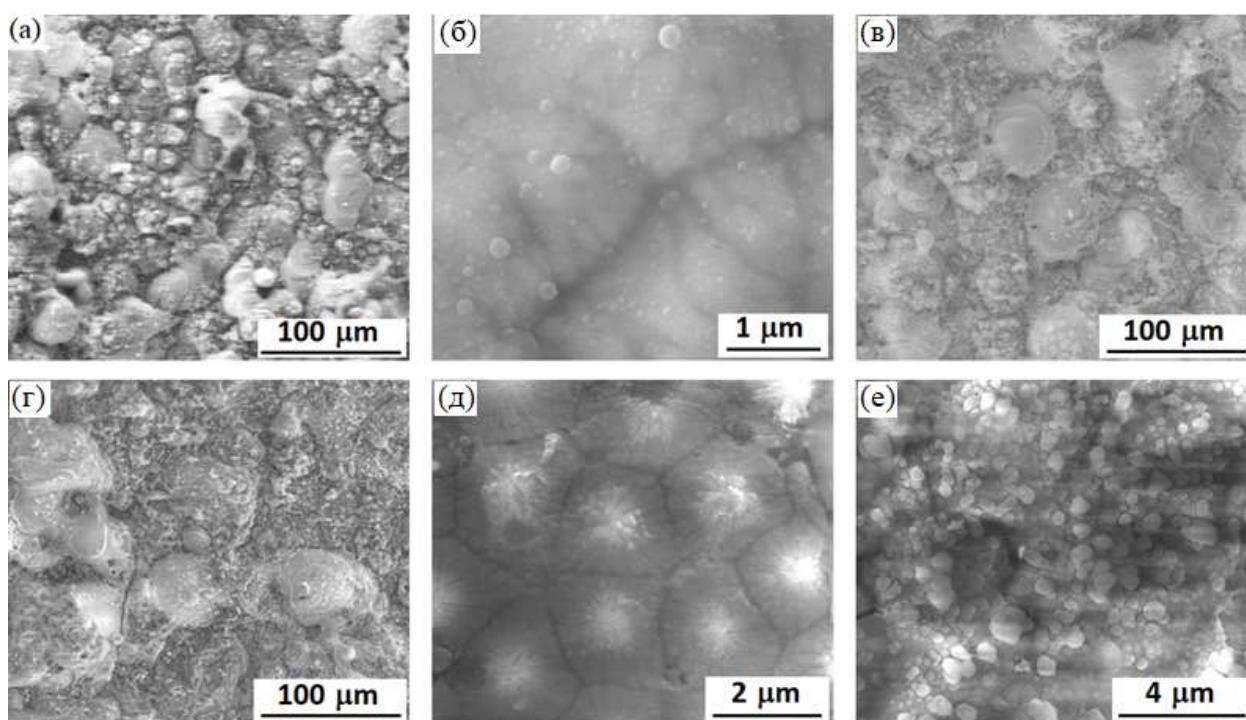


Рисунок 4.11 - Изображения РЭМ в режиме обратно отраженных электронах структуры ПЭО-покрытий, полученных при плотностях тока ПЭО-обработки 20 (а, б), 30 (в) и 40 А/дм² (г, д, е).

4.3.2. Основные слои ПЭО-покрытий

С увеличением плотности тока ПЭО-обработки от 20 до 40 А/дм² толщина покрытий возрастает от ~40 мкм до ~150 мкм (рис. 4.12). В структуре ПЭО-покрытий можно выделить три основных слоя: барьерный, срединный и внешний. Барьерный слой на границе с металлической основой обладает наибольшей плотностью, а его толщина не зависит от плотности тока и составляет ~1,5 мкм (рис. 4.12). Толщина внешнего слоя составляет ~10, ~20 и ~25 мкм для ПЭО-покрытий, сформированных, соответственно, при плотностях тока 20, 30 и 40 А/дм². Увеличение плотности тока до 40 А/дм² приводит к наибольшей неоднородности толщины внешнего слоя. Соотношение толщин срединного и внешнего слоев составляет примерно 3:1 для плотностей тока 20 и 30 А/дм² и примерно 5:1 для плотности тока 40 А/дм². Структура срединного слоя ПЭО-покрытия, полученного при плотности тока 40 А/дм², характеризуется наименьшей пористостью. Были отмечены особенности структуры срединного слоя на границе с барьерным: при плотности тока ПЭО-обработки 40 А/дм² его структура более плотная (рис. 4.12, в), чем при 20 А/дм² (рис. 4.12, а).

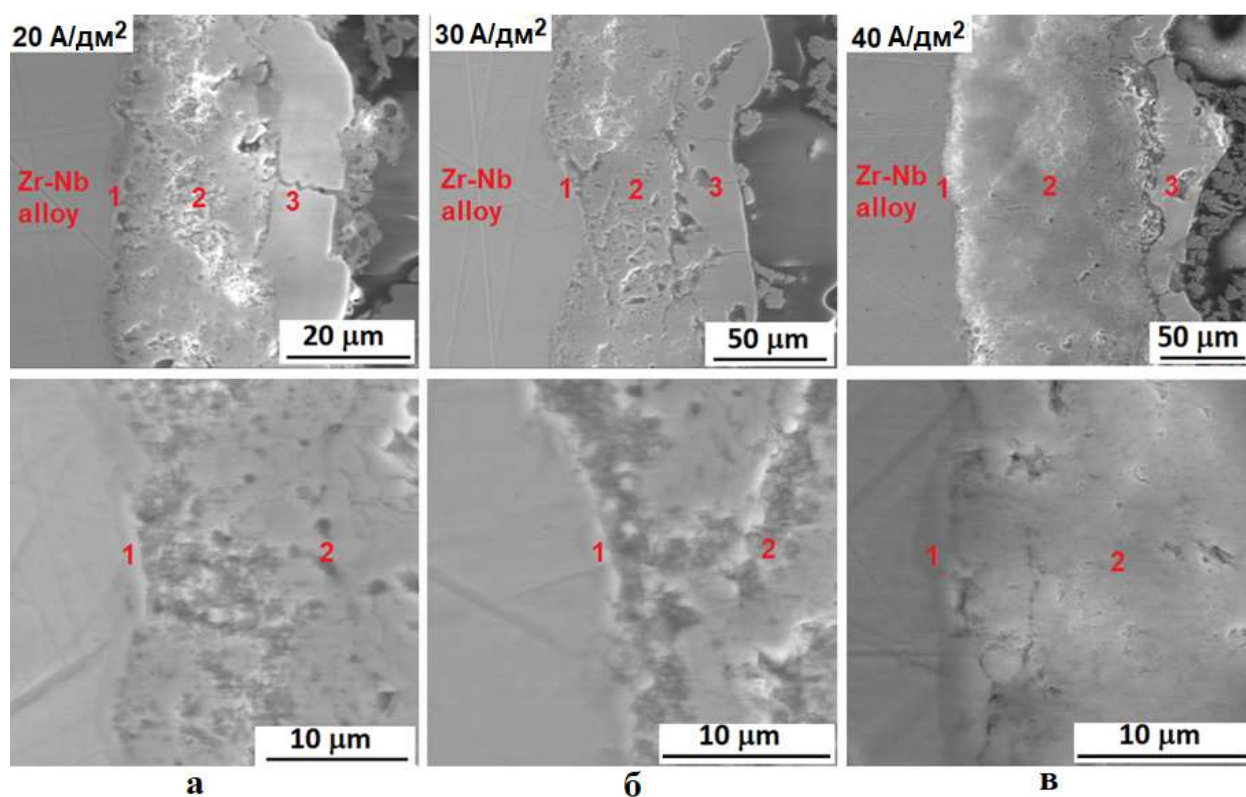


Рисунок 4.12 - Изображения РЭМ в режиме обратно отраженных электронов поперечной структуры и областей на границе барьерного и срединного слоев ПЭО-покрытий, полученных при плотностях тока 20 (а), 30 (б) и 40 (в) А/дм².

На рис. 4.13 представлена карта распределения химических элементов поперечного сечения ПЭО-покрытия, сформированного при плотности тока 40 A/дм^2 . Видно, что во внешнем слое покрытия содержание Si, Y и O заметно выше, чем в срединном, который имеет более однородный элементный состав. Внешний слой характеризуется двумя типами участков: с повышенным содержанием иттрия и других элементов компонентов электролита (Si, Na, P) и плотными участками, содержащими Zr, Y, Si. Элементный состав различных слоев покрытия согласно данным рентгеновского микроанализа РЭМ приведен в табл. 4.6.

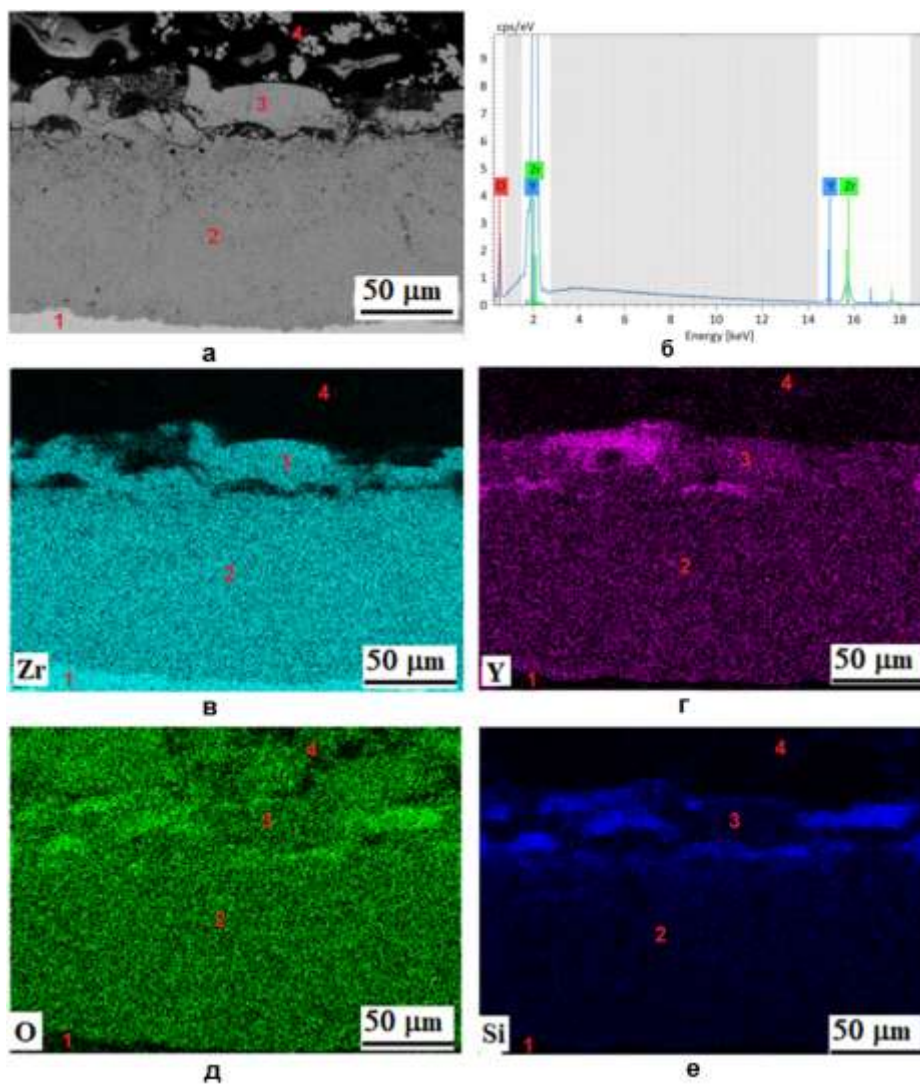


Рисунок 4.13 - Карта распределения химических элементов на поперечном сечении ПЭО-покрытия, сформированного при плотности тока 40 A/дм^2 . а - РЭМ-изображение в обратно отраженных электронах микроструктуры поперечного сечения; б - типичный спектр рентгеновского микроанализа области срединного слоя; распределение по поперечному сечению покрытия элементов Zr (в), Y (г), O (д), Si (е). 1 - сплав Zr-1%Nb, 2 - срединный слой ПЭО-покрытия, 3 - наружный слой, 4 –компаунд шлифованного образца.

Также можно отметить отсутствие Si и Y в барьерном слое. Увеличенное изображение барьерного слоя и распределение элементов вдоль отмеченной линии показано на рис. 4.14. Видно, что состав слоя характеризуется постепенным уменьшением содержания циркония и увеличением содержания кислорода при переходе от границы сплава к срединному слою ПЭО-покрытия.

Таблица 4.6 - Данные рентгеновского микроанализа.

Слой	Элемент, ат. %					
	Zr	O	Y	Si	Na	P
Внешний слой						
Области с пониженным содержанием иттрия	29	68	2	1	-	-
Области с повышенным содержанием иттрия	5	63	11	19	1	1
Срединный слой						
Срединный слой	27	71	1	1	-	-
Барьерный слой						
Барьерный слой	37	63	-	-	-	-

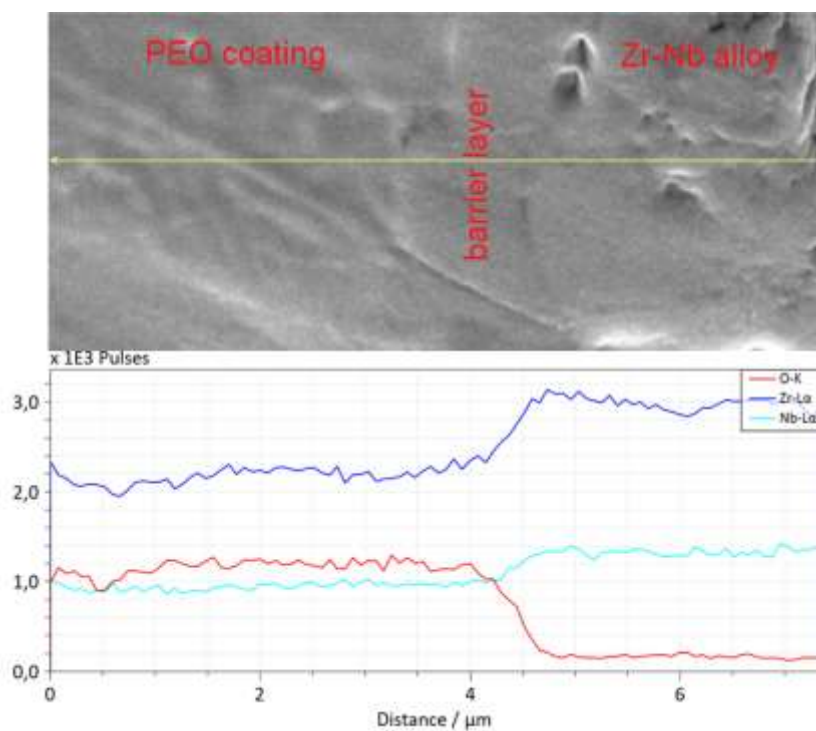


Рисунок 4.14 - Микроструктура поперечного сечения барьерного слоя и распределение элементов по отмеченной линии.

4.3.3. Основные процессы инкорпорирования субмикронных частиц в покрытия

На рис. 4.15 показана микроструктура поперечного сечения, а именно срединного слоя 1, внешнего слоя 2 и поверхностного слоя 3 покрытия, полученного при плотности тока 40 А/дм^2 . Поверхностный слой не сплошной, его толщина составляет несколько микрометров, он повторяет рельеф нижележащего внешнего слоя покрытия (рис. 4.15, б). На большей части поверхности слой сплошной (область 4), однако, замечены области, где остаются только фрагменты слоя в виде островков, содержащих расплавленные частицы (область 5), и в виде осадка на зернах диоксида циркония (область 6). Эти области показывают различные стадии инкорпорирования субмикронных частиц из поверхностного слоя в структуру покрытия. Можно выделить 3 основные стадии процесса: осаждение субмикронных частиц Y_2O_3 из электролита-сuspензии на поверхность покрытия в результате электрофоретического осаждения и перемешивания электролита (рис. 4.15, б, область 4), плавление частиц в результате воздействия электрических микрозарядов (область 5), инкорпорирование их в структуру покрытия и формирование твердого раствора (область 6).

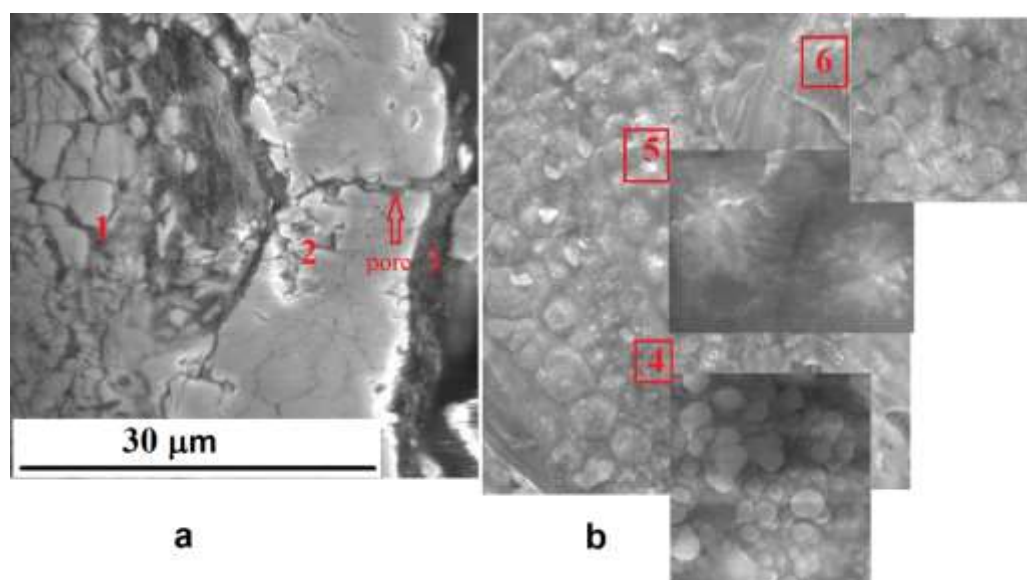


Рисунок 4.15 - Структура верхних слоев ПЭО-покрытия, полученного при 40 А/дм^2 , на поперечном шлифе (а); поверхностный слой ПЭО-покрытия (б). 1 – срединный слой; 2 – внешний слой; 3 – поверхностный слой; 4 – слой частиц Y_2O_3 ; 5 – остаточные оплавленные

области поверхностного слоя с фрагментами частиц; б – зерна диоксида циркония и оплавленные области поверхностного слоя [22].

Толщина поверхностного слоя, обогащенного оксидом иттрия, и содержание высокотемпературных фаз ZrO_2 увеличивались при больших плотностях тока ПЭО (30, 40 A/dm^2). Высокое содержание иттрия во внешнем слое покрытия и его практически полное отсутствие в глубинных слоях позволяет определить основным механизмом инкорпорирования субмикронных частиц их попадание в зоны действия микроразрядов со стороны поверхностного слоя, обогащенного оксидом иттрия, поскольку из-за большего размера попадание частиц в поры непосредственно из электролита ограничено.

4.3.4. Рентгенофазовый анализ

Для количественного фазового анализа была использована зависимость соотношения дифракционных пиков $I(101)t/I(111)m$ от массового содержания фазы $m-ZrO_2$ в контрольных порошковых образцах с различным массовым содержанием тетрагональной $t-ZrO_2$ и моноклинной $m-ZrO_2$ фаз диоксида циркония [29]. В покрытии, полученном при плотности тока ПЭО-обработки 20 A/dm^2 , было установлено присутствие фазы $m-ZrO_2$ в количестве ~34% и ~66% фазы $t-ZrO_2$ (рис. 4.16, а). С увеличением плотности тока до 30 A/dm^2 наблюдалось увеличение содержания фазы $t-ZrO_2$ до ~96% и уменьшение содержания фазы $m-ZrO_2$ до ~4%. (рис. 4.16, б). В покрытии, сформированном при плотности тока 40 A/dm^2 , содержание фазы $t-ZrO_2$ уменьшилось до ~86%, а фазы $m-ZrO_2$ увеличилось до ~14%. Было установлено, что пики фазы $t-ZrO_2$ уширены по центру, что позволяет предположить наличие в покрытии также высокотемпературной кубической фазы диоксида циркония $c-ZrO_2$ (рис. 4.16, в), образующейся вследствие высокой плотности тока (40 A/dm^2), а, следовательно, более высоких температур в микроразрядах, функционирующих в процессе ПЭО.

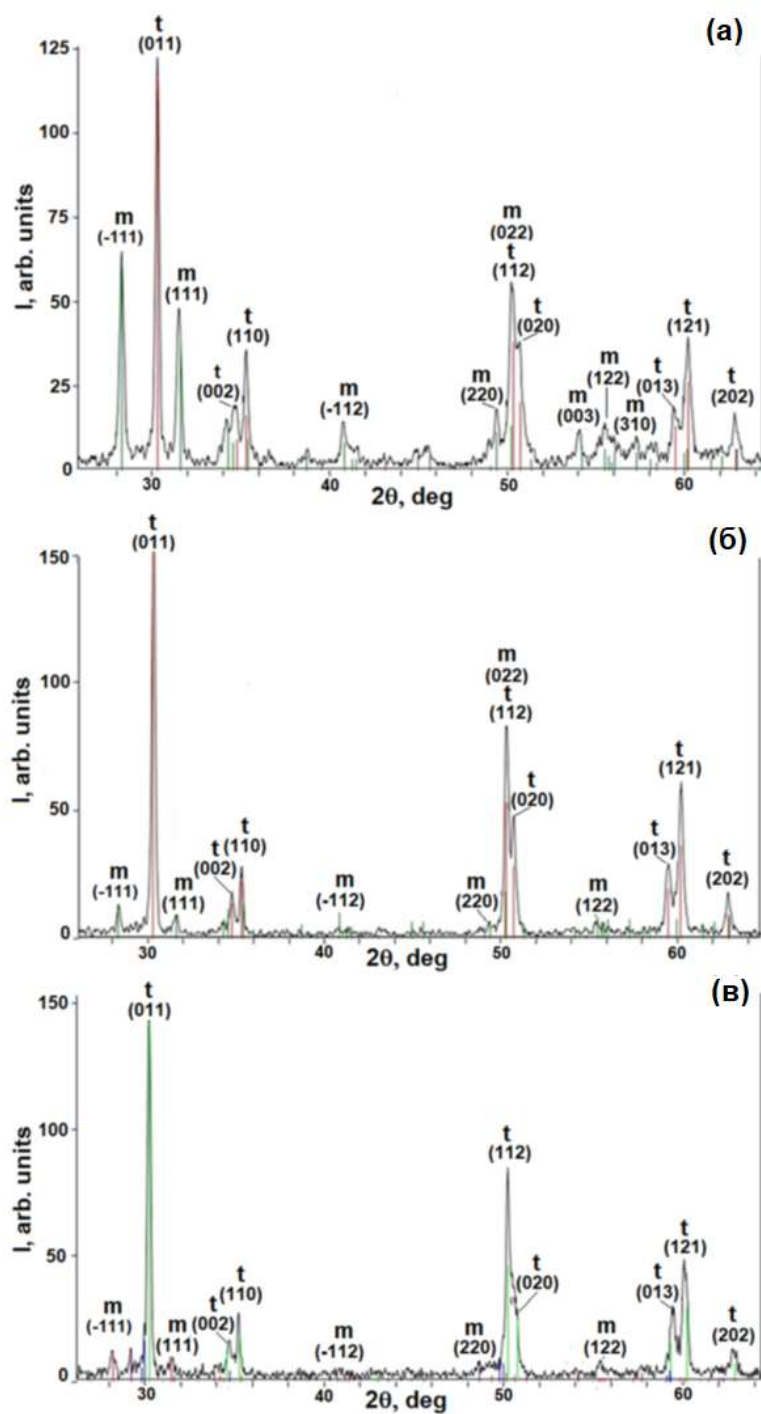


Рисунок 4.16 - Рентгенограммы ПЭО-покрытий, сформированных при плотностях тока 20 (а), 30 (б) и 40 (в) А/дм² [22].

Таким образом, в ПЭО-покрытиях, полученных в электролите с добавкой субмикронного порошка Y_2O_3 , происходит ингибирование формирования фазы $m-ZrO_2$, которое усиливается с ростом толщины покрытия при увеличении плотности тока ПЭО-обработки до 30 А/дм²

4.3.5. Электрохимические поляризационные исследования в коррозионной среде 0.5%LiOH

Поляризационные исследования в 0,5% растворе LiOH проводили при комнатной температуре и при нагреве коррозионной среды до 100 °С. Поляризационные измерения начинали через пять минут после погружения в раствор, которые требовались для того, чтобы потенциала достиг стационарного значения.

В результате поляризационных исследований образцов с покрытиями, полученными в течение 20 мин ПЭО, при комнатной температуре анодные токи на 1,5–2 порядка меньше, чем на сплаве, а при увеличении потенциала положительнее +600 мВ (х.с.э.) - уже на 4 порядка (рис. 4.17, а). Катодные токи на ПЭО-покрытиях меньше на 3 порядка. Анодные и катодные кривые слоев, полученных при 20 и 40 А/см², практически совпадают. Очень малые значения плотностей тока на анодных поляризационных кривых для ПЭО-покрытий свидетельствуют о том, что металл с покрытием находится в глубоком пассивном состоянии, а покрытия надежно защищают основной металл. Сравнение анодных токов при 0 V для ПЭО-покрытий, полученных при различных плотностях тока, приведено в табл. 4.7.

Один из важнейших параметров ПЭО-покрытий, влияющих на коррозионную стойкость, является сквозная пористость. Оценка сквозной пористости покрытий проводилась по соотношению плотностей тока в анодной области на покрытии и без покрытия при фиксированном анодном потенциале, и составляет менее 1%. Так как скорость коррозии является суперпозицией катодной и анодной реакции, можно предположить, что скорость коррозии на покрытиях должна быть меньше, чем на сплаве, не менее, чем на 2 порядка.

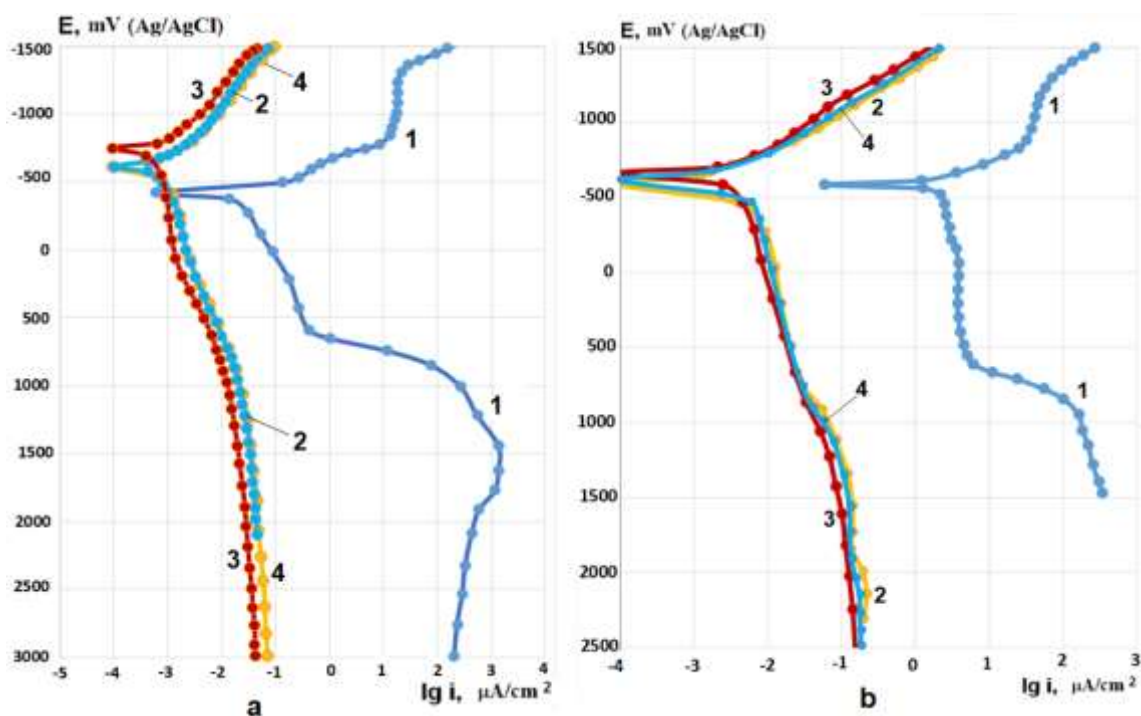


Рисунок 4.17 - Потенциодинамические поляризационные кривые после 5 мин погружения в коррозионный раствор 0,5% LiOH при комнатной температуре (а) и при 100 °С (б) для сплава Zr-1%Nb (1) и образцов с покрытиями, сформированными при плотности тока ПЭО 20 (2), 30 (3) и 40 А/дм² (4).

При повышении температуры раствора до 100 °С анодные токи на покрытиях возрастают примерно в 3 раза, но все равно соответствуют значениям плотности тока для пассивного состояния (рис. 4.17, б). Токи на анодных кривых для ПЭО-покрытия, полученного при 30 А/дм², немного меньше. Однако различие плотностей тока на анодных поляризационных кривых для ПЭО-покрытий, полученных при 20, 30 и 40 А/дм², незначительны, как и в условиях без нагрева. Сплав без покрытия при нагревании раствора показывает себя уже принципиально по-другому. Анодные токи в целом возрастают, и после анодной поляризации наблюдали локальные продукты коррозии в виде хлопьев белого цвета. На ПЭО-покрытиях в результате исследований изменений не обнаружено. Значения токов коррозии при нагреве коррозионной среды до 100 °С приведены в табл. 4.7.

Таблица 4.7 - Результаты поляризационных исследований (i – плотность тока коррозии)

Образец	Коррозионная среда	$lg i$, мкА/см ² при 0 V (Ag/AgCl)	i , мкА/см ²
Непокрытый сплав	0,5% LiOH	-1,06	0,087096
ПЭО, 20 А/дм ²	0,5% LiOH	-2,66	0,002188
ПЭО, 30 А/дм ²	0,5% LiOH	-2,85	0,001413
ПЭО, 40 А/дм ²	0,5% LiOH	-2,66	0,002188
Непокрытый сплав	0,5% LiOH, нагрев до 100 °С	0,58	3,801894
ПЭО, 20 А/дм ²	0,5% LiOH, нагрев до 100 °С	-1,95	0,01122
ПЭО, 30 А/дм ²	0,5% LiOH, нагрев до 100 °С	-1,93	0,011749
ПЭО, 40 А/дм ²	0,5% LiOH, нагрев до 100 °С	-1,95	0,01122

4.3.6. Электрохимические поляризационные исследования в коррозионной среде 10% HCl

Для сплава без покрытия на поляризационной кривой, полученной сразу после погружения в раствор, имеется площадка пассивного состояния от -400 до +100 мВ, затем происходит возрастание плотности анодного тока, и при 1.3 В происходит резкое увеличение тока из-за питтингообразования (рис. 4.18, а; кривая 1). Для образцов с ПЭО-покрытиями сразу после погружения в раствор токи коррозии находились ниже чувствительности прибора. Наилучшими электрохимическими свойствами после первых суток выдержки в кислоте обладает образец с ПЭО-покрытием, сформированном при 30 А/дм², для него получены наименьшие значения как анодных, так и катодных токов (рис. 4.18, а; кривая 3). Наибольшие анодные токи соответствуют образцу с ПЭО-покрытием, полученным при 40 А/дм² (кривая 4). Катодные токи образцов с оксидными слоями, сформированными при плотностях тока ПЭО 20 А/дм² и 40 А/дм², близки. Значения плотностей анодных токов при +500 мВ приведены в табл. 4.8. Для образцов с покрытиями питтингообразования не наблюдали.

При увеличении времени выдержки в кислоте до 7 дней значения анодных токов на поляризационных кривых возрастают (рис. 4.18, б; кривые 2, 3, 4). Большую стойкость показали образцы с покрытиями, полученными при 30 и 40 А/дм² с толщинами ~110 и ~150 мкм по сравнению с покрытием, полученным при 20 А/дм² (~40 мкм).

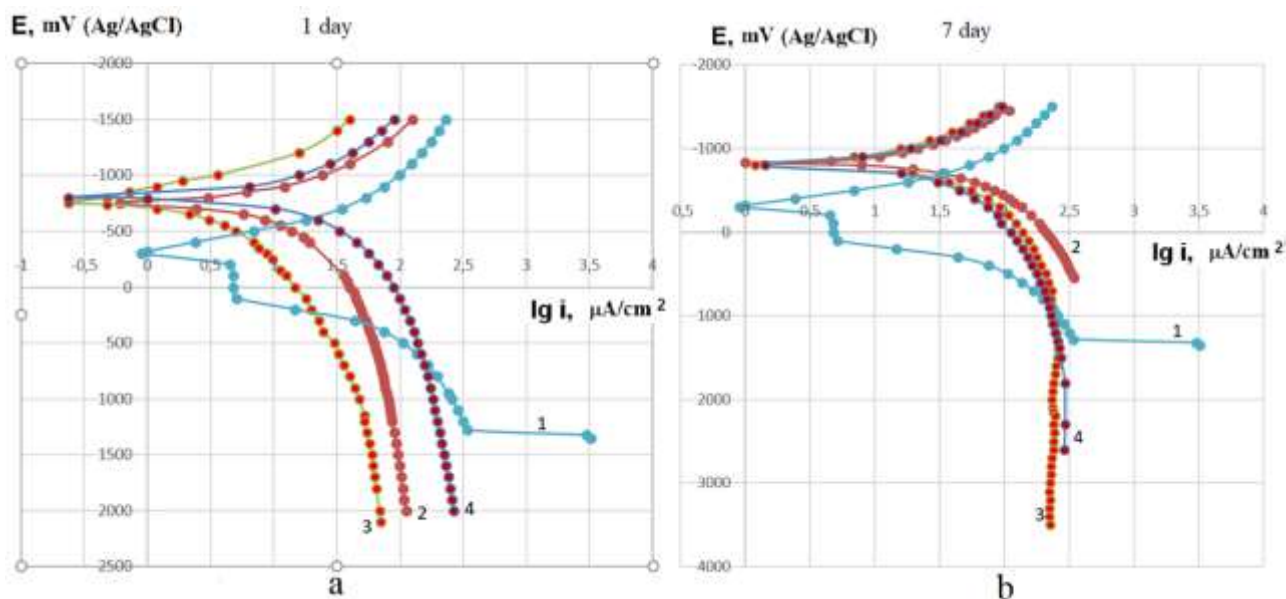


Рисунок 4.18 - Поляризационные кривые сплава (1) и образцов с ПЭО-покрытиями, полученными при плотностях тока, А/дм²: 20(2), 30(3), 40(4) в 10% соляной кислоте через 1 (а) и 7 дней (б) выдержки. Для сплава без покрытия приведены кривые, полученные сразу после погружения в коррозионную среду.

При увеличении времени выдержки более 15 дней происходит стабилизация токов во времени (рис. 4.19). Такое поведение характерно для всех трех покрытий, что может быть связано с постепенным разрушением барьерного слоя в сквозных порах покрытий и в дальнейшем стабилизации анодного растворения во времени за счет химического равновесия. Для покрытия, полученного при 40 А/дм², различие в значениях токов как катодных, так и анодных поляризационных кривых, снятых при разном времени выдержки, наименьшее, что может косвенно свидетельствовать о более качественном барьерном слое на дне сквозных пор (рис. 4.19, с). Таким образом, увеличение плотности тока ПЭО-обработки до 30 и 40 А/дм² способствовало увеличению коррозионной стойкости оксидных покрытий на сплаве Zr-1%Nb, что может косвенно свидетельствовать о более плотном барьерном слое, сформировавшемся в результате воздействия более высоких локальных температур в процессе обработки. Сравнение анодных токов при 0 V для покрытий, полученных при разных плотностях тока приведено в табл. 4.8.

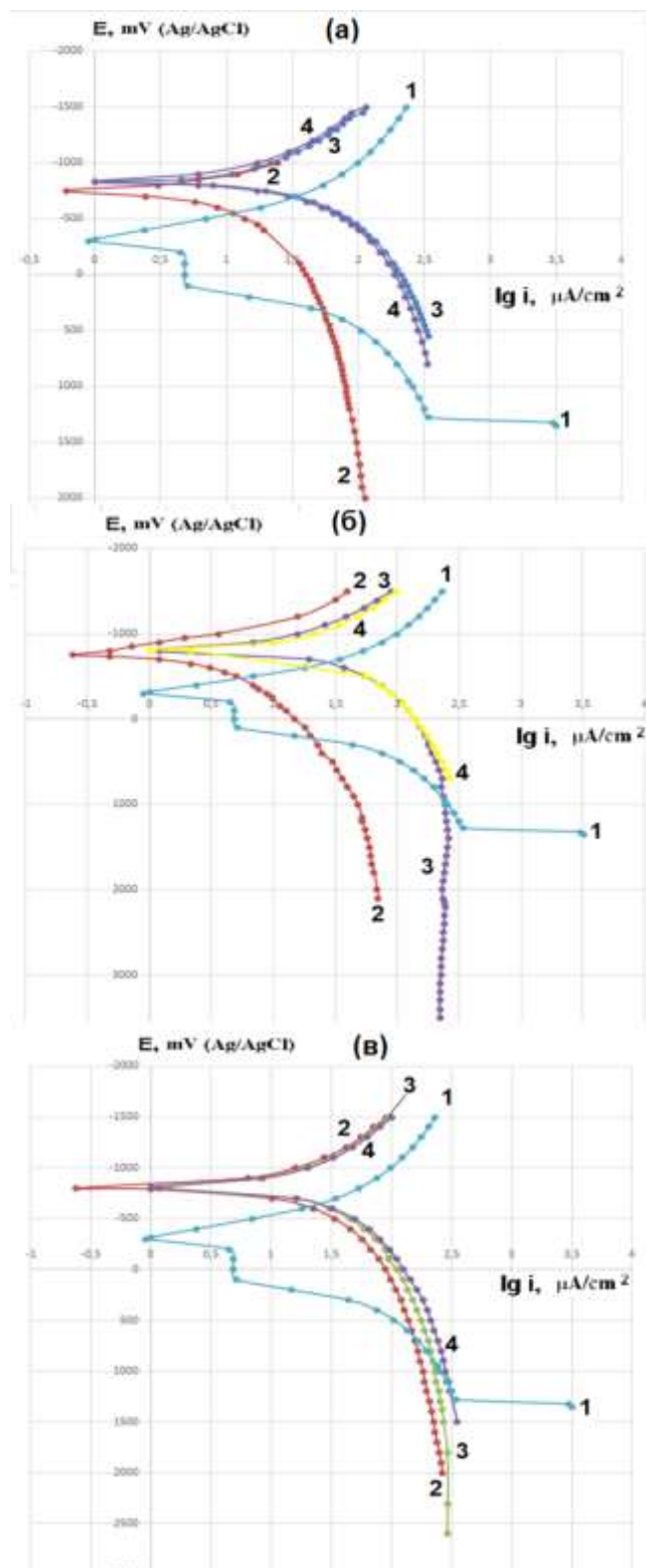


Рисунок 4.19 - Поляризационные кривые образцов Zr-1%Nb с ПЭО-покрытиями, полученными при 20 (а), 30 (б) и 40 А/дм² (в) через сутки (2), 7(3) и 15 дней (4), и циркониевом сплаве без покрытия сразу после погружения в раствор (1).

Таблица 4.8 - Результаты поляризационных исследований после 1 дня выдержки в 10% HCl (*i* – плотность тока коррозии)

Образец	$\lg i$, мкА/см ² при 0 V (Ag/AgCl)	<i>i</i> , мкА/см ²
ПЭО, 20 А/дм ²	1,63	42,65795
ПЭО, 30 А/дм ²	1,17	14,79108
ПЭО, 40 А/дм ²	1,99	97,72372

Полученные за 60 минут ПЭО-покрытия продемонстрировали высокую коррозионную стойкость, как в 10% HCl, так и в 0.5% LiOH. Зависимость коррозионных токов от плотности тока ПЭО-обработки при испытаниях в 0.5% LiOH незначительная. В результате исследований в 10% HCl увеличение плотности тока ПЭО-обработки до 30 и 40 А/дм² способствовало некоторому повышению коррозионной стойкости оксидных покрытий. Этот эффект может косвенно указывать на более плотные барьерные слои, образованные в результате воздействия более высоких локальных температур во время процесса ПЭО.

Несколько большая коррозионная стойкость покрытий, полученных при плотности тока 30 А/дм², может быть связана с его фазовым составом. Рентгенофазовый анализ показал для данного покрытия наименьшее содержание моноклинной модификации диоксида циркония. В работах [259, 262] показано, что увеличение содержания тетрагональной фазы диоксида циркония в ПЭО-покрытии увеличивает его износостойкость в связи с его большей компактностью, уменьшением количества пор и трещин. Это может способствовать предотвращению растрескивания барьерного слоя и увеличивать коррозионную стойкость покрытия.

Различная толщина покрытий, получаемая при изменении плотности тока ПЭО, вероятно, не играла существенной роли при электрохимических исследованиях, о чем говорят близкие значения полученных анодных и катодных токов. При анализе в 0,5% LiOH и 10% HCl, по всей видимости, оказывало существенное влияние только качество барьерного слоя, поскольку его толщина оставалась постоянной в процессе испытаний, а толщина и структура остальных слоев изменялась. Толщина внешнего слоя росла при увеличении плотности тока, однако увеличивалась и неоднородность его толщины.

Во многих работах была отмечена высокая коррозионно-защитная способность более тонких ПЭО-покрытий. Однако, более толстые и износостойкие верхние слои могут защищать от механических воздействий и предотвращать разрушение барьерного слоя,

отвечающего за коррозионно-защитные свойства, а также выполнять термобарьерные функции.

Выводы по Главе 4

1. Введение наночастиц Y_2O_3 в силикатно-гипофосфитный электролит при плазменном электролитическом оксидировании циркониевого сплава Э110 приводит к их «инкорпорированию» в образующийся оксидный слой и формированию твердого раствора $ZrO_2-Y_2O_3$, что подтверждается стабилизацией тетрагональной высокотемпературной фазы диоксида циркония.
2. Добавление наночастиц Y_2O_3 в силикатно-гипофосфинный электролит приводит к формированию дополнительного нанокompозитного поверхностного слоя ПЭО-покрытия (помимо барьерного, промежуточного и внешнего слоев), а также системы $ZrO_2-Y_2O_3-SiO_2$ во внешнем слое покрытия, а увеличение плотности тока обработки приводит к увеличению толщины поверхностного нанокompозитного слоя.
3. Основным механизмом инкорпорирования наночастиц Y_2O_3 в структуру покрытия является попадание их в зоны действия микрозарядов непосредственно из электролита. Избыточная часть частиц Y_2O_3 не участвует в процессе формирования твердого раствора $ZrO_2-Y_2O_3$ и остается в покрытиях в виде нановключений. Эффект увеличения содержания $t-ZrO_2$ усиливается с ростом толщины покрытия и концентрации нанопорошка оксида иттрия в электролите.
4. Содержание оксида иттрия в твердом растворе по оценке параметра тетрагональности кристаллической решетки от 5 до 7 мол.%. Значения параметра тетрагональности указывают на формирование в ПЭО-покрытиях нетрансформируемой t' фазы.
5. Формирование твердого раствора $ZrO_2-Y_2O_3$ в покрытиях улучшило как их критическую нагрузку разрушения, найденную методом скретч-тестирования, так и микротвердость по сравнению с ПЭО-слоями, полученными в идентичном электролите без добавок наночастиц.
6. В отличие от силикатно-гипофосфитного электролита в силикатно-алюминатно-щелочном электролите происходило формирование кубической модификации диоксида циркония, что говорит о более высоких локальных температурах в процессе ПЭО, несмотря на более низкую плотность тока обработки. Увеличение концентрации нанопорошка оксида иттрия приводит к последовательному увеличению содержания тетрагональной фазы и сохранению кубической фазы при добавках Y_2O_3 более 8 г/л, что в соответствии с фазовой диаграммой показывает концентрацию оксида иттрия в твердом растворе более 10%.

7. При увеличении размера частиц порошка Y_2O_3 в электролите до субмикронного размера содержание высокотемпературной модификации оксида циркония значительно уменьшается по глубине ПЭО-покрытия. Основным механизмом инкорпорирования субмикронных частиц является их попадание в зоны действия микрозарядов со стороны поверхностного слоя, обогащенного оксидом иттрия.

8. Образцы Zr-1%Nb сплава с ПЭО-покрытия продемонстрировали высокую коррозионную стойкость как в 10% HCl, так и в 0,5% LiOH при нагреве раствора до 100 °C по сравнению с непокрытым сплавом. Увеличение плотности тока ПЭО до 30 и 40 А/дм² способствовало повышению коррозионно-защитной способности оксидных покрытий в 10% HCl.

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ ПЭО-ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИЕВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

Порошковые алюминиевые материалы являются перспективными конструкционными материалами с точки зрения их малого веса и низких капитальных затрат на производство. Они могут применяться для изготовления различных деталей турбонасосных агрегатов ракетных двигателей, таких как, например, рабочие колеса, втулки, распорки, защелки, упорные пластины. Однако их использование ограничено применениями, в которых не требуются высокие прочность и коррозионная стойкость. Повышению эксплуатационных характеристик порошковых алюмоматричных композитов способствует их модифицирование легирующими добавками металлов (Cu, Zr, Cr, Co, Ti и др.), а также частицами тугоплавких веществ. Легирование медью упрочняет алюминий за счет образования твердого раствора, зон Гинье–Престона, выделений фазы Al_2Cu , однако существенно снижает его коррозионную стойкость. Задача увеличения коррозионной стойкости и качества поверхности при обработке плазменным электролитическим оксидированием алюминиевых композиционных материалов является актуальной. Структура формируемых керамикоподобных ПЭО-покрытий может заметно отличаться от покрытий, получаемых на объемных материалах, например, сильно зависеть от структуры, наличия остаточных оксидных пленок на границах частиц, от качества поверхности основы, определяющейся предварительной обработкой.

В Главе 5 исследовали особенности ПЭО-процесса и структуру покрытий, полученных на образцах спеченного алюминия и алюминиевых композитов, легированных медью (Al + 1%; 2%; 3%; 4%; 4,5% Cu) и цирконием (Al + 0,2; 0,5; 1% Zr).

5.1 Особенности ПЭО-процесса при обработке алюминиевых композиционных материалов

Коррозионностойкие ПЭО-покрытия формировали в силикатно-щелочном электролите в анодно-катодном режиме при равенстве анодного и катодного токов. Суммарные плотности тока обработки, обеспечивающие стабильное протекание процесса ПЭО, составляли 10 A/дм^2 для спеченного алюминия и композитов, легированных медью, и 12 A/дм^2 для композитов, легированных цирконием. Продолжительность процесса ПЭО составляла 60 мин для композитов, легированных металлами (медь, цирконий), и 60, 90 и 180 мин для спеченного алюминия.

Легирующие добавки значительно влияли на скорость роста ПЭО-покрытий. На рис. 5.1 показано сравнение зависимостей анодного напряжения (U_a) от продолжительности процесса ПЭО на начальных стадиях для композитов систем Al-Cu и Al-Zr.

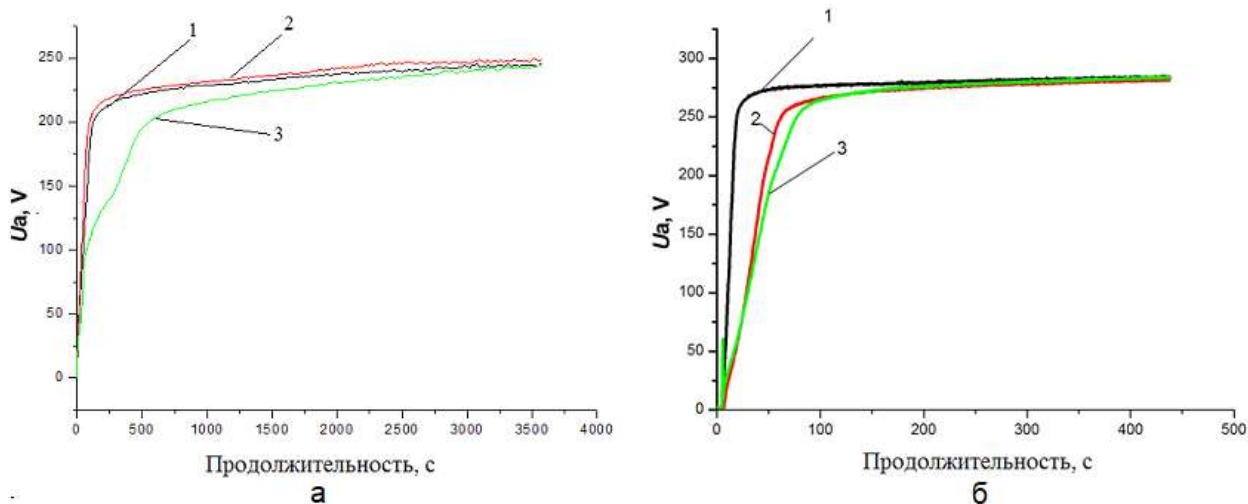


Рисунок 5.1 - Зависимости анодного напряжения U_a от продолжительности ПЭО-процесса для алюминиевых композитов а) 1 - Al, 2 - Al+1%Cu, 3 - Al+4.5%Cu; б) 1 - Al+0,2%Zr, 2 - Al+0,5%Zr, 3 - Al+1%Zr.

При увеличении концентрации циркония в алюминиевом спеченном сплаве до 0.5%, а меди – более 2%, происходило замедление роста напряжения на начальном этапе ПЭО-процесса, связанного с образованием барьерного слоя, что приводило к уменьшению средней толщины покрытия. Для композитов Al+0,5%Zr и Al+1%Zr формовочные кривые практически совпадают. При добавке в композит 0,2%Zr и 1%Cu происходил более быстрый рост напряжения на начальном этапе, показывающий, что данные концентрации практически не оказывают влияния на скорость роста покрытий.

5.2 Характеристики структуры покрытий

Средний размер зерен спеченных материалов Al и Al-Cu составляет около 5 мкм (рис. 5.2, а). Структура поверхности полученных в течение 60 мин ПЭО-покрытий на спеченном алюминии соответствует типичной для ПЭО-покрытий на алюминиевых сплавах и характеризуется кратерообразными областями оксида алюминия (~30 мкм) и областями с глобулярной структурой, включающими соединения, синтезированные из элементов, входящих в состав компонентов электролита (рис. 5.2, б). Увеличение содержания меди в алюминиевых композитах до 4,5 % приводит к росту диаметра кратерных областей и площади участков с глобулярной структурой (рис. 5.2, в).

Толщина покрытий на спеченном алюминии и композитах Al-Cu составляет $25 \div 40$ мкм. Разброс толщины соответствует среднему размеру зерен алюминия ~ 5 мкм. В покрытиях присутствуют три слоя: барьерный на границе с композитом ($\sim 0,5$ мкм), срединный и наружный (рис. 5.2, г). Структуры ПЭО-покрытий на спеченных материалах (Al) и (Al+1%Cu) практически идентичны. Толщина наружного слоя достигает ~ 15 мкм. Для него характерна плотная структура с отдельными кратерными каналами, оставшимися в покрытии после завершения горения микроразрядов. Срединный слой имеет зернистую структуру. Его пористость увеличивалась при приближении к барьерному слою, что может быть обусловлено структурно-наследственной связью композит-покрытие (рис. 5.2, д). Отличительной особенностью покрытий на композитах является то, что барьерный слой углублен относительно ПЭО-покрытия на ~ 1 мкм в материал, что может быть связано с замедлением ПЭО-процесса в результате последовательной обработки зерен композита сначала с внешней стороны и последующего включения их в покрытие с сохранением металлического центра.

Толщина покрытия на спеченном алюминии составляет $\sim 35, 50$ и 75 мкм после 60, 90 и 180 мин ПЭО (рис. 5.2, е). Внешний слой стал более пористым, а пористость на границе с барьерным слоем уменьшилась (рис. 5.2, ж).

Легирование медью в количестве более 2% приводит к неоднородности толщины ПЭО-покрытия (от 16 до 40 мкм) и уменьшению толщины (рис. 5.2, з). Когда барьерный слой при формировании покрытия приближается к медьсодержащим включениям, они постепенно входят в структуру покрытия в виде оксидов меди и шпинелей (рис. 5.2, и). Неравномерность толщины покрытия может быть связана с распределением фазы Al_2Cu в композите, что повлияло на изменение скорости формирования ПЭО-покрытия на разных участках фронта окисления. При приближении барьерного слоя к включениям Al_2Cu скорость образования ПЭО-покрытия уменьшается за счет их более высокого электрического сопротивления и более низкой теплопроводности. Включения оксида меди в покрытии приводят к его растрескиванию из-за большой разницы теплового расширения с оксидом алюминия. Толщина ПЭО-покрытия на композите Al+1% Cu выше, чем на спеченном алюминии (~ 40 мкм). Увеличение скорости роста покрытия связано с меньшим содержанием Al_2Cu фазы и более однородным ее распределением по сравнению с образцами, содержащими более 2%Cu, а также с немного меньшей пористостью материала по сравнению со спеченным алюминием.

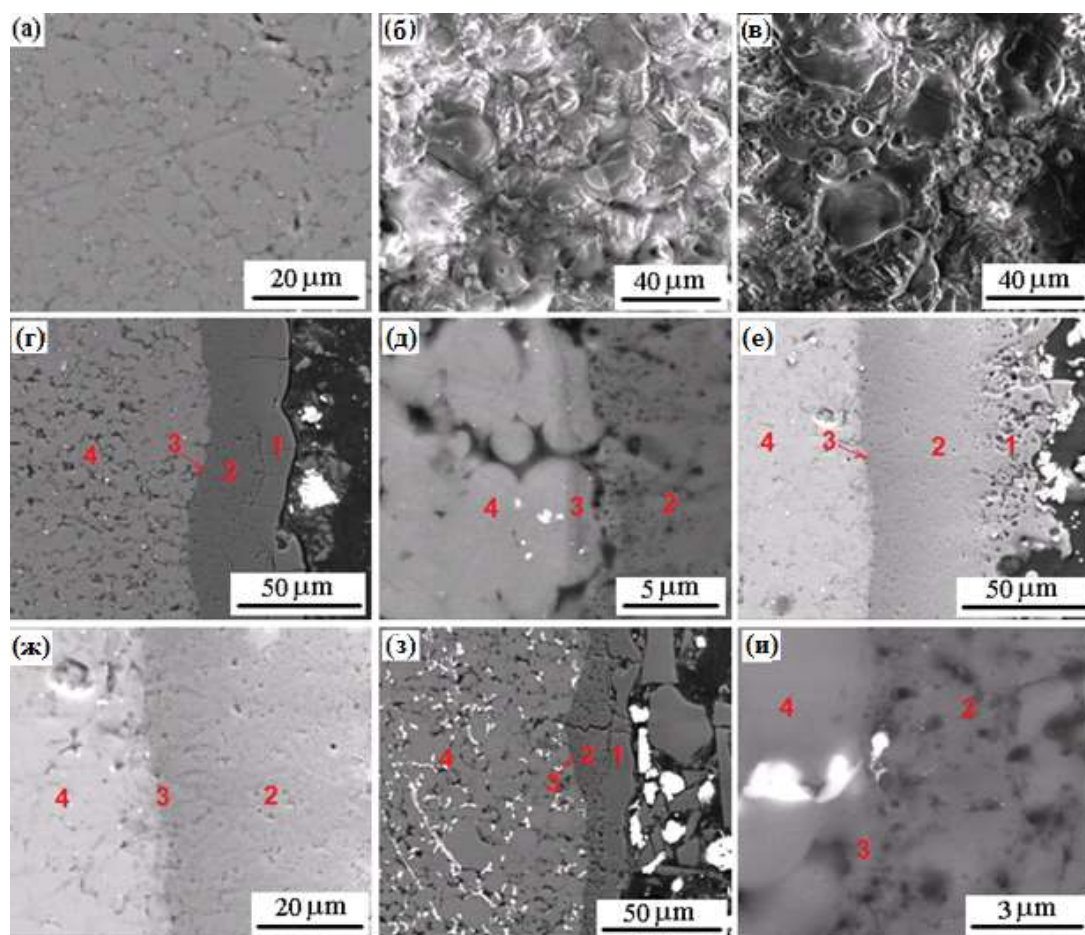


Рисунок 5.2 - Изображения РЭМ в обратно отраженных электронах исходной структуры алюминиевого композита (а); во вторичных электронах морфологии поверхности ПЭО-покрытий на спеченном Al (б) и композите (Al + 4,5 % Cu) (в); в обратно отраженных электронах структуры на поперечных шлифах покрытия на спеченном Al после 60 мин ПЭО-обработки (г) и его барьерного слоя (д); покрытия на спеченном Al после 180 мин ПЭО-обработки (е) и его барьерного слоя (ж); покрытия на композите (Al + 4,5 % Cu) после 60 мин ПЭО-обработки (з) и его барьерного слоя (и).

Средний размер зерен композитов Al-Zr составляет ~ 3.5 мкм (рис. 5.3, а). Толщины ПЭО-покрытий после 60 мин обработки образцов Al + 0,2, 0,5 и 1 %Zr, составляют $20 \div 25$ мкм, наибольшая – для композита, содержащего 0,2%Zr. ПЭО-покрытия характеризуются преобладанием кратерной структуры с порами в центре кратеров размером до 10 мкм (рис. 5.3, б, в). Их структура поверхности отличается от покрытий на Al и Al-Cu меньшими площадями, обогащенными соединениями на основе компонентов из электролита, что связано меньшими толщинами покрытия, поскольку обычно их интенсивное внедрение происходит на более поздних стадиях ПЭО. Толщина наружного слоя достигает 17 мкм (рис. 5.3, г). Внутренний слой более тонкий и составляет ~ 10 мкм. Для основного слоя

характерна поликристаллическая структура. ПЭО-покрытия также характеризуются наличием тонкого (барьерного) слоя на границе с подложкой толщиной около 0,5 мкм.

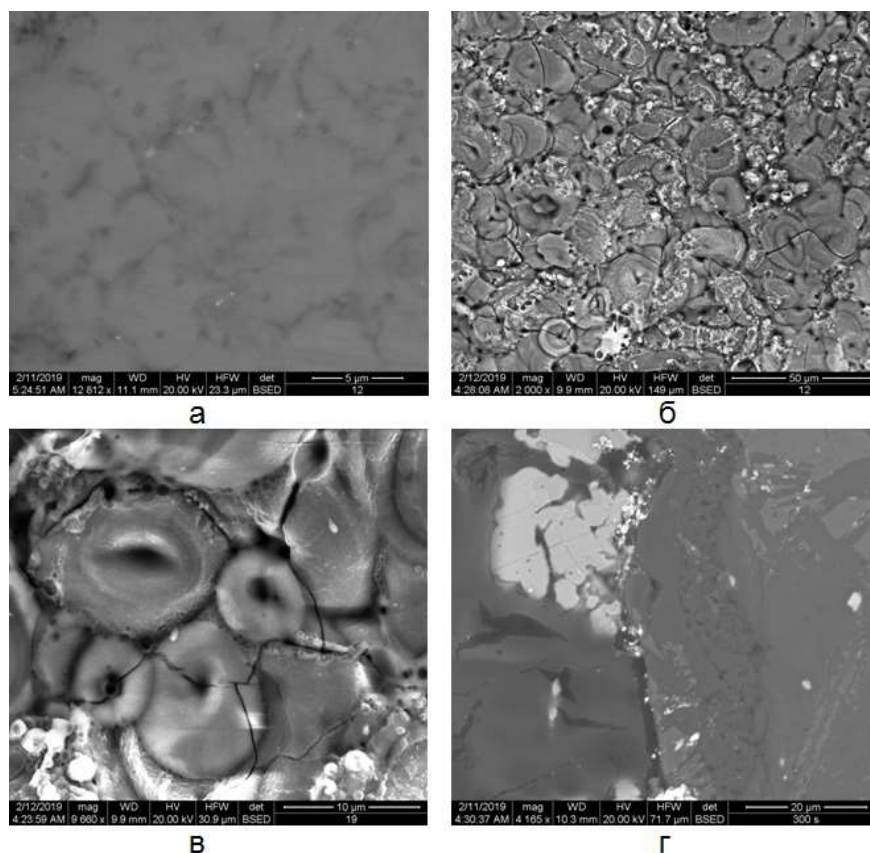


Рисунок 5.3 - Изображения РЭМ в обратно отраженных электронах структуры композита Al + 1 %Zr (а), ПЭО-покрытия на нем (б, в) и поперечной структуры покрытия на композите Al + 0,5 %Zr (г).

Увеличение содержания фазы Al_3Zr в виде сферических и игольчатых включений, обладающих большим электрическим сопротивлением, приводило к замедлению скорости формирования ПЭО-покрытия на композитах с более высоким содержанием Zr. Например, средняя толщина оксидного слоя на образце Al + 1 %Zr приблизительно на 10 мкм ниже, чем на образце спеченного алюминия.

5.3 Элементный состав покрытий

Поверхностный слой ПЭО-покрытия на спеченном Al по данным рентгеновского микроанализа РЭМ (по области 100 мкм^2) содержит Al (25 ат.%), O (60 ат.%), Si (14 ат.%), Na (0.5 ат.%), K (0.5 ат.%); на Al, легированном 1%Cu - Al (27 ат.%), O (58 ат.%), Si (14

ат.%), Na (0.3 ат.%), K (0.7 ат.%); на Al, легированном 4,5% Cu - Al (21 ат.%), O (58 ат.%), Si (17 ат.%), Na (1 ат.%), K (1 ат.%), Cu (2%). Верхний слой ПЭО-покрытия на алюминиевом композите, легированном 1%Zr, состоит из Al (26 ат.%), O (65 ат.%), Si (7 ат.%), Na (0.5 ат.%), K (1 ат.%), Zr (до 0,5 ат.%).

По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии содержание Al в приповерхностном слое значительно ниже. Пример РФС-спектра для композита Al + 1% Cu показан на рис. 5.4. Для оценки химического состава покрытий фотоэлектронные пики были аппроксимированы функциями Гаусса и Лоренца. РФС-анализ показал, что в поверхностном слое ПЭО-покрытий на алюминиевом композите преобладают кислород (~70 ат.%) и кремний (~19 ат.%) (табл. 5.1). Содержание алюминия составляет всего около 9 ат. %. Найдены Na и K в количестве менее 1 ат. %. В композите Al + 1 % Cu содержание меди в поверхностном слое ПЭО-покрытий составляет около 0,7 ат.%, а в композите Al + 4,5 %Cu — около 2 ат. %. Кремний, калий и натрий входят в состав компонентов электролита и могут включаться в состав покрытия в процессе ПЭО в виде оксидов, в том числе комплексных. Разложение пиков Al и Si выявило наличие соединений Al_2O_3 , SiO_2 , Al_2SiO_5 и $NaAlSi_3O_8$ в поверхностном слое ПЭО-покрытия.

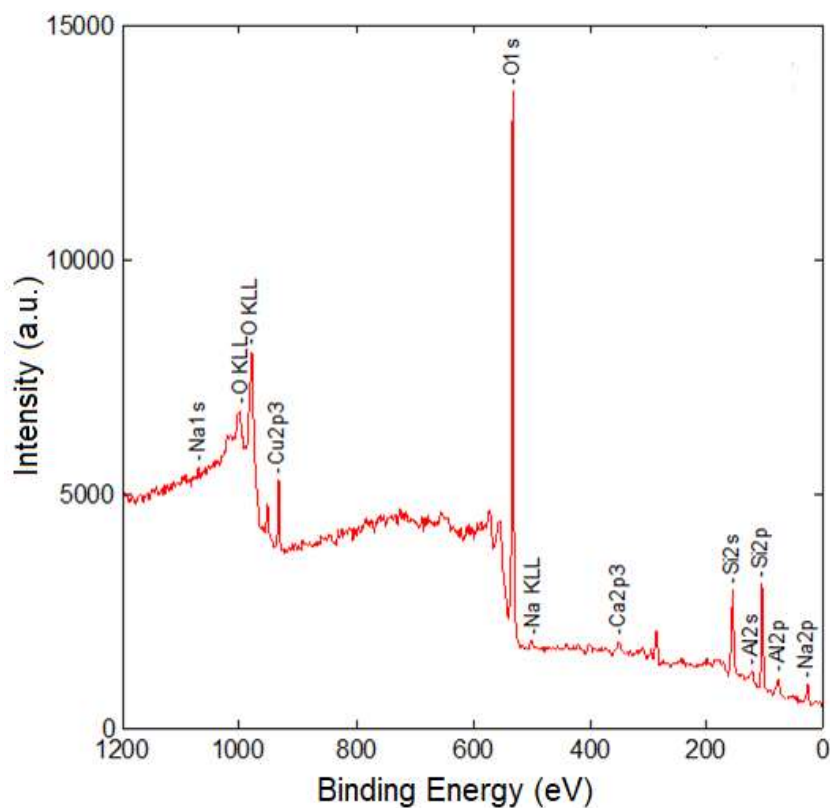


Рисунок 5.4 –Спектр РФС поверхности ПЭО-покрытия на композите Al + 1% Cu [21].

Таблица 5.1 - Элементный состав поверхности ПЭО-покрытий по данным РФС

Материал	Элемент, ат.%
----------	---------------

	O	Si	Al	Na	Ca	Cu	K
Al	70	19	9	<1	2	-	<1
Al+1%Cu	70	21	6	<1	1	1	<1
Al+4.5%Cu	67	22	8	<1	1	2	<1

Состав внутренних слоев ПЭО-покрытий исследовали рентгеновским микроанализом РЭМ. Во внешнем слое ПЭО-покрытий на алюминиевом композите выявлено помимо элементов оксида алюминия (Al ~42 ат.% и O ~57 ат.%) около 1 ат.% Si, являющегося элементом компонента электролита (силикат натрия), который может входить в состав покрытия при образовании сложных оксидов (табл. 5.2). Можно предположить, что молекулы Na_2SiO_3 попадают из электролита в области функционирования микродуговых разрядов, а после плазменной обработки в разрядном канале образуют муллит и SiO_2 .

Таблица 5.2 - Данные рентгеновского микроанализа слоев ПЭО-покрытий

Материал	Слой	Элемент, ат.%			
		Al	O	Si	Cu
Al	Внешний	42	57	1	-
	Срединный	45	54	-	-
Al + 1% Cu	Внешний	41	58	1	-
	Срединный	42	58	1	-
Al + 4.5% Cu	Внешний	41	56	1	2
	Срединный	43	56	1	1

Основной слой ПЭО-покрытий состоит из алюминия и кислорода, но характеризуется повышенным содержанием алюминия (~45 ат.%), что предполагает наличие остаточных металлических включений в оксидном слое. Внешний слой ПЭО-покрытий для всех композитов содержит кроме Al и O также 1 ат.% Si, а покрытия на Al + 4.5% Cu содержат также 2 ат.% Cu, которые, вероятно, присутствуют в виде оксидов.

5.4 Исследования состава покрытий по глубине с помощью спектрометрии ЯОР

Для определения соотношения алюминия и кислорода в ПЭО-покрытиях по глубине был проведен элементный анализ с использованием спектрометрии ЯОР протонов энергии 7,4 МэВ. На рис. 5.5 показаны энергетические спектры обратно рассеянных протонов для покрытий, полученных на спеченном Al после 60 мин (а) и 180 мин (б) ПЭО. Рассеяние протонов на атомных ядрах в поверхностном слое покрытия соответствовали правым краям пиков Al (~ 230 канал) и O (~ 210 канал), а левые части пиков спектра соответствуют рассеянию протонов на атомных ядрах внутреннего слоя

покрытия. Ширина пиков позволяла оценить толщины слоев покрытия, в которых присутствовал каждый элемент. При анализе спектров ЯОР толщина слоев определяется без учета пористости (массовая толщина). Моделирование ЯОР показало постепенное уменьшение содержания кислорода при приближении к барьерному слою ПЭО-покрытий, полученных в течение 60 мин. При моделировании покрытия были условно разделены на три слоя с различными соотношениями алюминия к кислороду (табл. 5.3). Первый слой соответствовал оксиду алюминия, второй слой содержал металлические включения с преобладанием Al_2O_3 , а третий слой на границе с основой характеризовался повышенным содержанием алюминия.

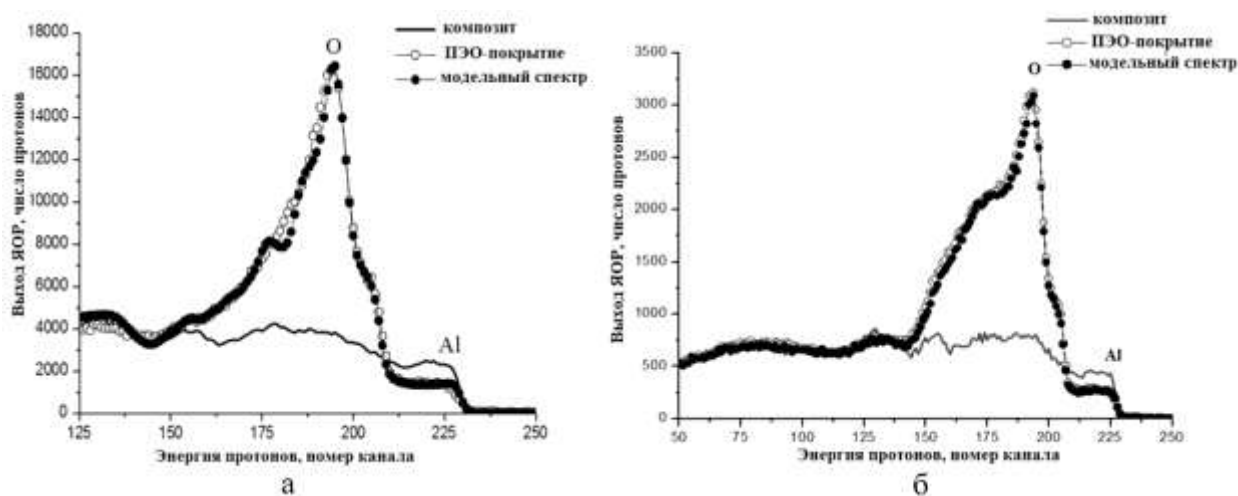


Рисунок 5.5 – Спектры ЯОР для ПЭО-покрытий на спеченном алюминии после 60 (а) и 180 минут (б) обработки.

Таблица. 5.3 - Результаты моделирования состава ПЭО-покрытий по данным ЯОР.

Al, ПЭО 60 мин.		Al+1Cu, ПЭО 60 мин		Al+4.5Cu, ПЭО 60 мин.		Al, ПЭО 180 мин.	
Состав слоя	Толщина, мкм	Состав слоя	Толщина, мкм	Состав слоя	Толщина, мкм	Состав слоя	Толщина, мкм
Al_2O_3	17	Al_2O_3	23	Al_2O_3	13	Al_2O_3	50
Al_2O_3+Al	9	Al_2O_3+Al	9	Al_2O_3+Al	9		
$Al+Al_2O_3$	12	$Al+Al_2O_3$	10	$Al+Al_2O_3$	9		

Повышенное содержание алюминия во внутренних слоях покрытий обусловлено структурно-наследственной связью спеченный материал-покрытие: достаточно толстые оксидные пленки на границах зерен могли препятствовать полному окислению их объемов. Полученный состав третьего внутреннего слоя может быть также связан с

неравномерностью толщины покрытий. Увеличение длительности ПЭО-обработки способствовало окислению остаточных металлических включений внутри покрытия. Эффект присутствия металло-керамического слоя исчезал для ПЭО-покрытий, полученных в течение 180 мин: покрытия состояли из слоя оксида с массовой толщиной более 50 мкм, без металлических включений. Таким образом, увеличение длительности ПЭО-обработки приводит к окислению остаточных металлических включений внутри покрытия.

5.5. Рентгенофазовый анализ покрытий

В отличие от ПЭО-покрытий, получаемых в силикатно-щелочном электролите на компактных алюминиевых сплавах, покрытия на алюминиевых спеченных сплавах при обработке в течение 60 мин содержали только низкотемпературные модификации Al_2O_3 ($\gamma-Al_2O_3$ и $\eta-Al_2O_3$) (рис. 5.6 в). Пики $\eta-Al_2O_3$ фазы уширены, что характеризует наличие аморфной составляющей и гидратированных оксидов. Несмотря на наличие некоторого количества кремния во внешнем слое, рефлексы, соответствующие его оксидам, отсутствуют, что указывает на его аморфное состояние.

Медьсодержащие фазы в спеченном сплаве значительно влияли на ПЭО-процесс и структуру покрытий. Анодное напряжение процесса для композитов с содержанием меди более 2% достигало значений, наблюдаемых для Al без добавок только в конце ПЭО (~ 50 мин). В этом случае, более низкое напряжение формирования покрытия приводило к кристаллизации муллита из-за уменьшения пространственной плотности микрозарядов и образования областей, обогащенных кремнием, которые оставались на поверхности в течение длительного времени (рис. 5.6, б). Следует отметить, что рефлексы CuO появляются на рентгенограмме покрытия Al + 4,5% Cu.

Для Al композита без добавок после 90 мин ПЭО в структуре появляется $\alpha-Al_2O_3$, что связано с увеличением локальной температуры в областях микрозарядов, а также сохранением их в течение более длительного времени из-за ухудшения теплоотвода к металлической основе и электролиту из-за более высокой толщины оксидного слоя. Содержание $\alpha-Al_2O_3$ возрастает для ПЭО-покрытия, полученного за 180 мин (рис. 5.6.а). Как было показано в [225], основной причиной образования композитного ПЭО-покрытия, содержащего как низко-, так и высокотемпературные модификации Al_2O_3 , является недостаточный нагрев (ниже 1200 °C) многих его участков во внутренних слоях покрытия.

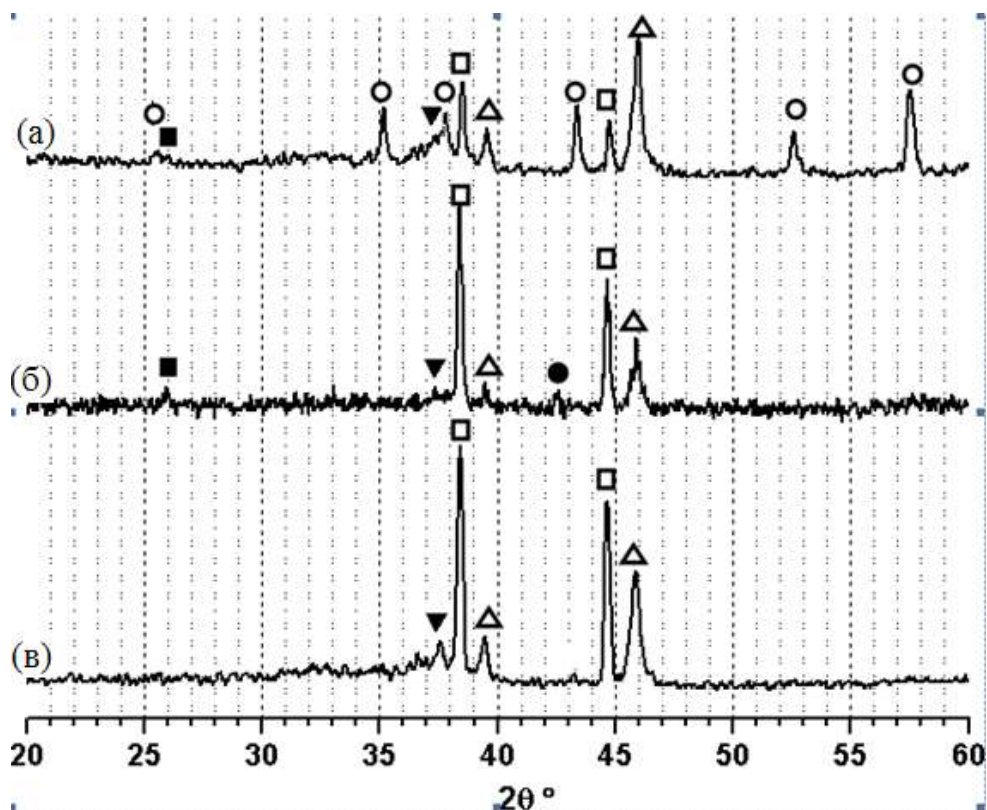


Рисунок 5.6 – Рентгенограммы ПЭО-покрытий на композите Al после 180 (а) и 60 минут (в), и композите Al-4.5%Cu после 60 минут ПЭО (б). □—Al; ○— α - Al_2O_3 ; Δ— γ - Al_2O_3 ; ▼— η - Al_2O_3 ; ●—CuO; ■—муллит [21].

В ПЭО-покрытиях, полученных на образцах композитов Al-Zr после 60 мин обработки в силикатно-щелочном электролите, преобладает γ - Al_2O_3 (рис. 5.7). Интенсивность рефлексов ниже по сравнению с пиками алюминия, что связано с небольшой толщиной покрытий (~20 мкм).

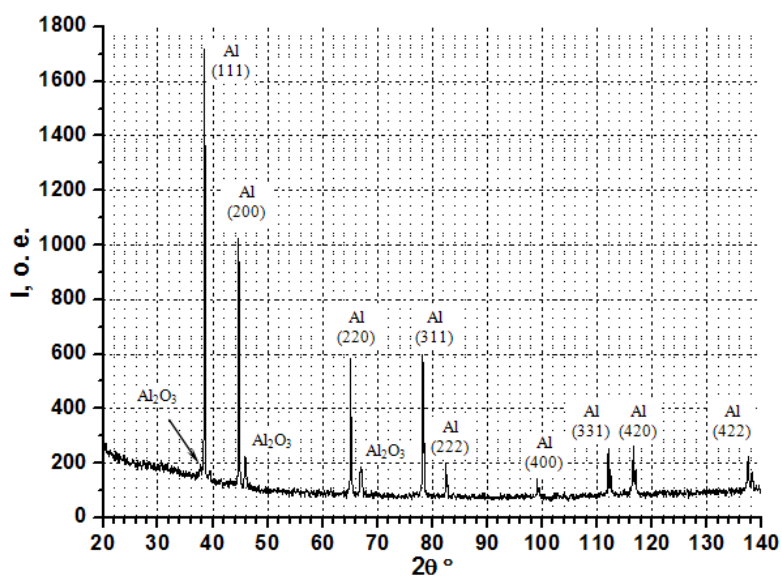


Рисунок 5.7 - Рентгенограмма ПЭО-покрытия на композите Al-1%Zr. Рефлексы Al_2O_3 соответствуют γ фазе.

Таким образом, выявлены такие особенности ПЭО-процесса алюминиевых композиционных материалов, как более позднее образование $\alpha-Al_2O_3$ и формирование композитного покрытия.

5.6 Электрохимические исследования композитов с покрытиями

Электрохимические исследования проводили для спеченного Al и композитов Al + 1; 2; 3% Cu с ПЭО-покрытиями и без покрытий в 3%-ном растворе NaCl. Результаты поляризационных исследований представлены на рис. 5.8 и в табл. 5.4. Добавки меди в алюминий из-за увеличения электрохимической гетерогенности повышают коррозионную активность спеченных порошковых материалов. Так, плотности токов при анодной поляризации (-500 мВ) возрастают примерно в 3 раза, а при катодной (-900 мВ) – в 5–10 раз в зависимости от содержания меди в композите. ПЭО-покрытия во всех случаях «облагораживают» потенциал коррозии, что косвенно свидетельствует об их защитном действии. Значения токов на всех катодных (левая часть) и анодных (правая часть) поляризационных кривых, полученных для образцов с покрытиями, меньше, чем токи для образцов из спеченных порошковых материалов, что свидетельствует о положительном влиянии ПЭО-покрытий на коррозионную стойкость спеченных материалов (рис. 5.8). Так, для спеченного Al величина плотности тока на катодных поляризационных кривых на порядок, а на анодных – на три порядка меньше для образцов с ПЭО-покрытиями (табл. 5.4). Это показывает сильное торможение покрытиями анодного процесса растворения металла основы [43].

Добавки меди в порошковый алюминий приводят к снижению коррозионно-защитного действия ПЭО-покрытий, по-видимому, из-за увеличения их пористости, прежде всего, сквозной. Так, плотности тока на анодных поляризационных кривых для всех алюминиево-медных композитов уменьшаются по сравнению с непокрытыми образцами только на два порядка (рис. 5.8, кривые 2-4). Плотности тока на катодных поляризационных кривых для композитов Al + 2% Cu и Al + 3% Cu уменьшаются на полпорядка, а для композита Al + 1% Cu наличие ПЭО-покрытия практически не оказывает влияния на катодные токи (рис.5.8, кривая 2').

Наименьшие анодные и катодные токи на поляризационных зависимостях были получены для спеченного Al с ПЭО-покрытием (рис. 5.8, кривая 1'), что связано, по-

видимому, с отсутствием в них соединений меди, вносящих электрохимическую гетерогенность в основу и структурную неоднородность в покрытие.

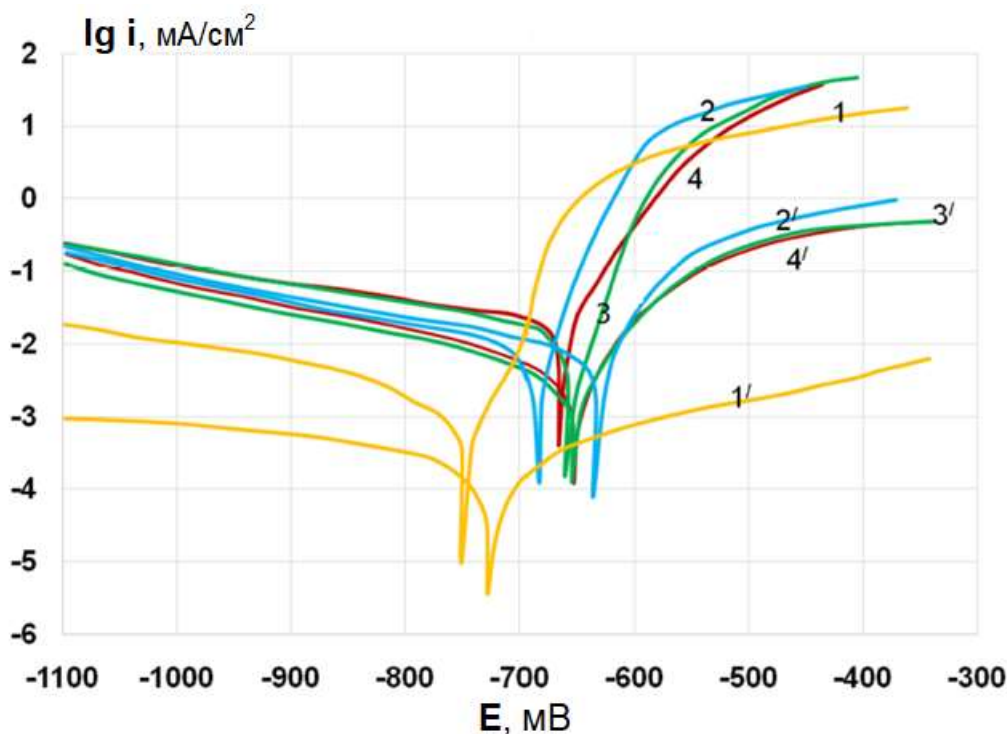


Рисунок 5.8 - Поляризационные зависимости плотности тока $\lg i$ от потенциала E композитов без покрытий из Al (1), Al+1%(2), Al+2% (3), Al+3%(4) и композитов с ПЭО-покрытиями на Al (1'), Al+1%(2'), Al+2% (3'), Al+3%(4') в 3%NaCl при скорости развертки потенциала 1 мВ/с [21].

Таблица 5.4 - Результаты поляризационных исследований (компакт – компактный; порош–порошковый. $E_{\text{корр}}$ – потенциал коррозии; х.с.э – хлор-серебряный электрод сравнения; i –плотность тока) [43]

Образец	$E_{\text{корр}}$, мВ (х.с.э.)	i , mA/cm ² (при -500 мВ)	$\lg i$, [mA/cm ²] (при -500 мВ)	i , mA/cm ² (при -900 мВ)	$\lg i$, [mA/cm ²] (при -900 мВ)
Al (компакт)	-704	5,1286	0,71	0,0033	-2,48
Al (компакт) + ПЭО	-640	$5,86 \cdot 10^{-5}$	-4,232	$1,81 \cdot 10^{-5}$	-4,742
Al (порош)	-754	18,6209	1,27	0,0072	-2,14
Al (порош) + ПЭО	-737	0,0030	-2,53	0,0007	-3,14
Al + 1% Cu (порош)	-834	54,9541	1,74	0,0363	-1,44
Al + 1% Cu (порош) + ПЭО	-647	0,8892	-0,051	0,0398	-1,4
Al + 2% Cu (порош)	-673	53,7032	1,73	0,0891	-1,05

Al + 2% Cu (порош) + ПЭО	-668	0,5495	-0,26	0,0339	-1,47
Al + 3% Cu (порош)	-680	43,6516	1,64	0,0891	-1,05
Al + 3% Cu (порош) + ПЭО	-666	0,4677	-0,33	0,0427	-1,37

На рис. 5.9 представлены поляризационные зависимости для образцов из компактного алюминия и спеченного порошкового Al без покрытий и с ПЭО-покрытиями. Видно, что для непокрытых образцов компактного алюминия плотности анодного тока примерно в 4 раза, а катодного – в 2 раза меньше (табл. 5.4). Это может быть связано с меньшей дефектностью (развитостью морфологии, пористостью, наличием трещин и т.п.) поверхности компактного алюминия по сравнению с порошковым материалом. Значения плотностей анодного и катодного токов для образца компактного алюминия с ПЭО-покрытием почти на два порядка меньше по сравнению с покрытым спеченным порошковым Al (табл. 5.4).

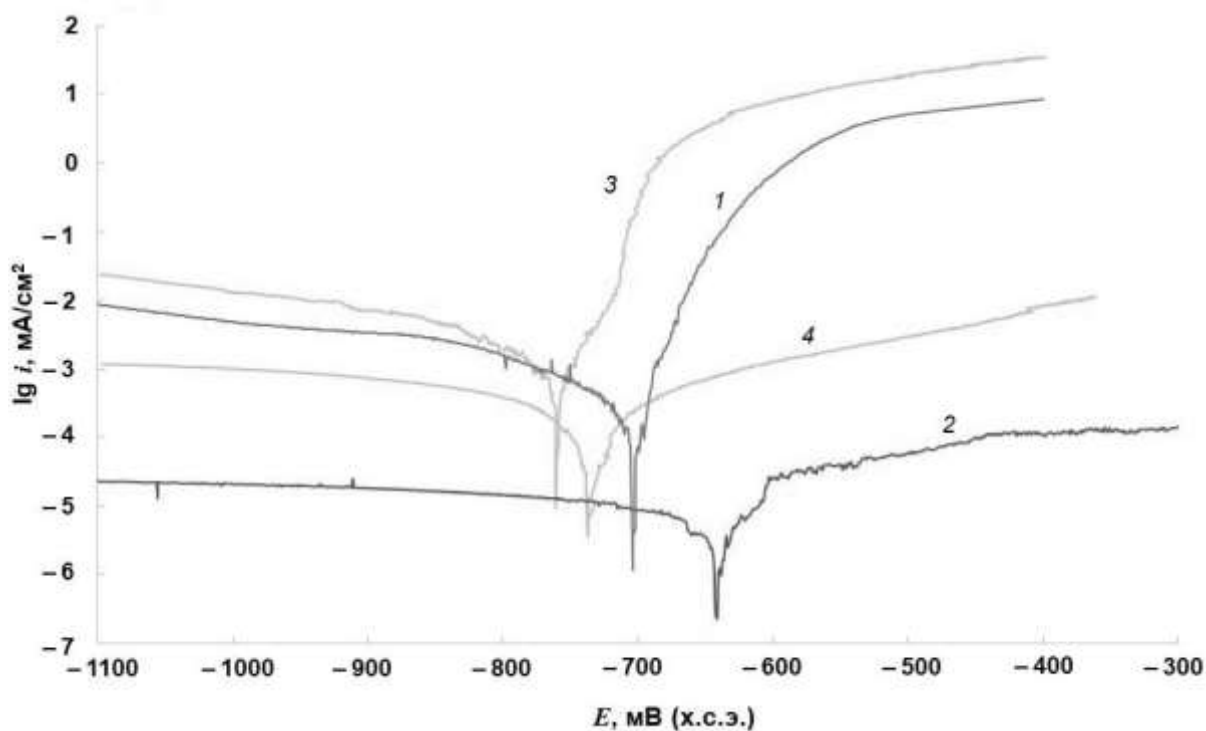


Рисунок 5.9 - Поляризационные зависимости логарифма плотности тока $\lg i$ от потенциала E (относительно х.с.э. – хлор-серебряного электрода сравнения), полученные в 3% NaCl при скорости развертки потенциала 1 мВ/с для образцов из: 1 – компактного и

3 – порошкового алюминия без покрытия; 2 – компактного и 4 – порошкового алюминия с ПЭО-покрытиями [43].

5.7. Структура и фазовый состав покрытий после электрохимических исследований

На рис. 5.10, а, б представлены РЭМ-изображения (в обратно отраженных электронах) морфологии поверхности спеченных композитов Al + 1% Cu и Al + 3% Cu без покрытий после электрохимической поляризации в 3% NaCl. Видно, что на поверхности образцов присутствуют области, покрытые пленкой, по всей видимости, из оксидно-хлоридных комплексов (рис. 5.10, а, области 2). Они образуются в результате хемосорбции хлорид-анионов на поверхности композитов. Также наблюдаются фрагменты структуры спеченных композитов (рис. 5.10, а, б, области 1).

Исследование морфологии поверхности алюминиево-медных композитов с ПЭО-покрытиями после поляризации в 3% NaCl, в общем, показало отсутствие в них каких-либо дефектов (рис. 5.10, в, г). Тем не менее, на поверхности покрытий присутствуют островки размером до 100 мкм, по всей видимости, тех же оксидно-хлоридных комплексов (рис. 5.10, в, г). На поперечных шлифах композитов с ПЭО-покрытиями также были отмечены фрагменты оксидно-хлоридной пленки (рис. 5.10, д), образование которой происходит в результате хемосорбции хлорид-анионов на поверхности покрытия после электрохимической поляризации. В локальных областях ПЭО-покрытий, характеризующихся меньшей толщиной (до 30 мкм), было отмечено их расслоение на внутренний (рис. 5.10, д, е, слой 3) и наружный (слой 4) слои с встроенной оксидно-хлоридной пленкой в результате проникновения хлорида натрия через поры внешнего слоя покрытия (рис. 5.10, е). Вклинивание этой пленки в ПЭО-покрытие может приводить к его растрескиванию [305].

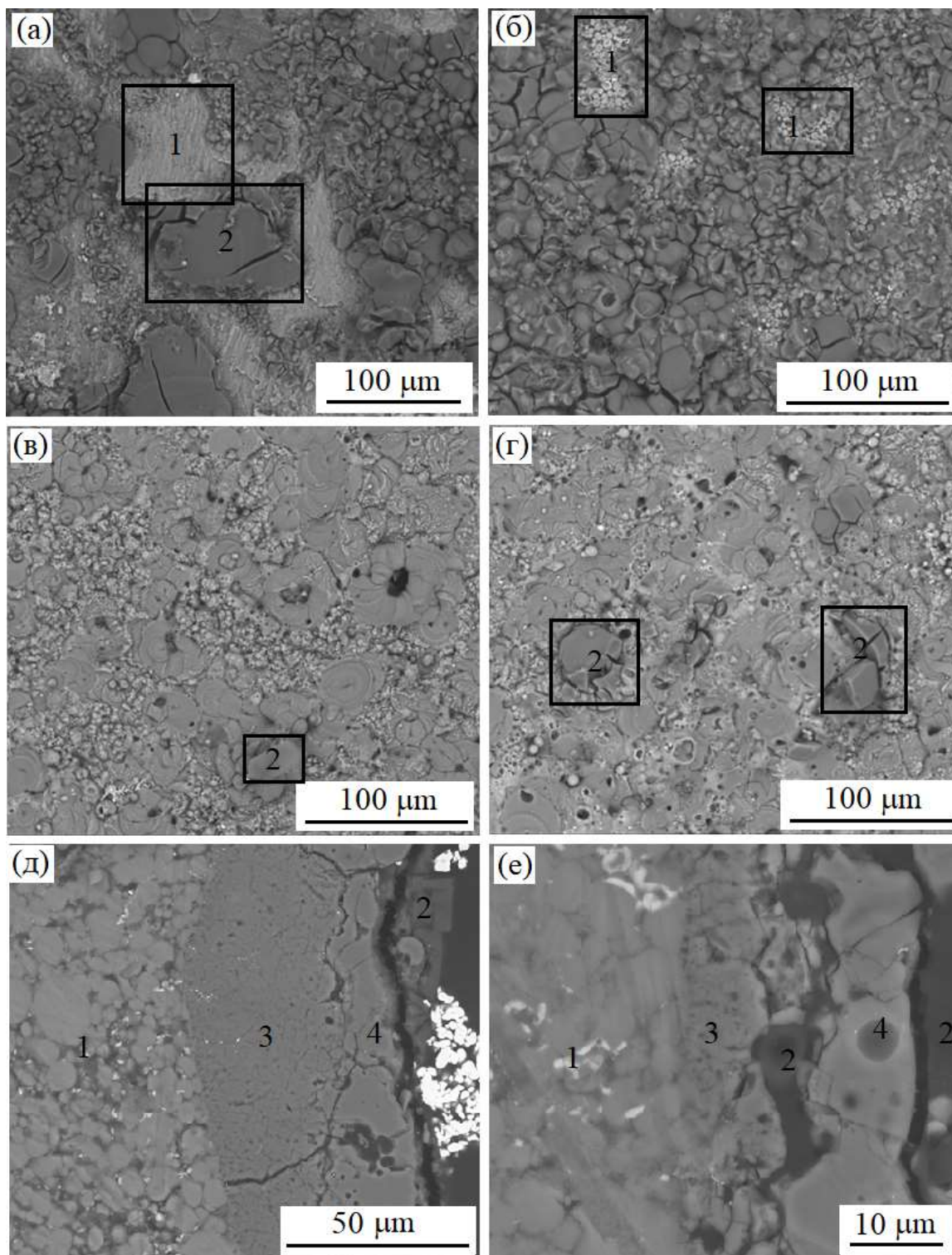


Рисунок 5.10 - Изображения РЭМ в обратно отраженных электронах после поляризации в 3% NaCl морфологии поверхности образцов из спеченных порошковых композитов без покрытий: а – Al + 1% Cu; б – Al + 3% Cu; с ПЭО-покрытиями: в – Al + 1% Cu; г – Al + 3% Cu; структуры поперечных шлифов композитов с ПЭО-покрытиями: д – Al + 1% Cu; е – Al + 3% Cu. 1 – структура спеченных композитов; 2 – области оксидно-хлоридной пленки; 3 – внутренний слой ПЭО-покрытия; 4 – наружный слой ПЭО-покрытия.

На рентгенограмме порошкового композита Al + 3%Cu без покрытия после электрохимической поляризации в 3% NaCl присутствуют рефлексы Al и интерметаллидной фазы Al₂Cu (рис. 5.11). Рефлексы от фаз оксидно-хлоридной пленки отсутствуют, что позволяет предположить ее аморфное состояние.

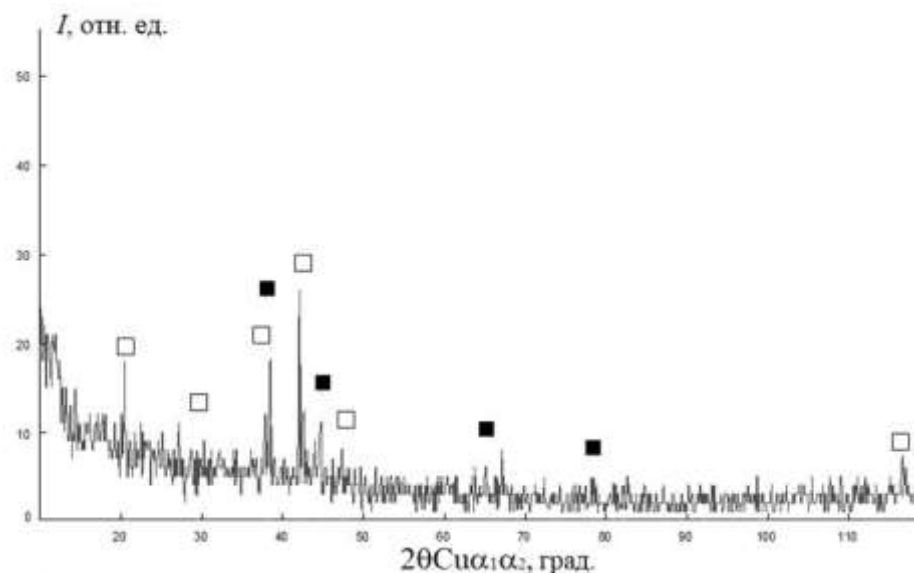


Рисунок 5.11 - Рентгеновская дифрактограмма композита Al + 3% Cu без покрытия после электрохимической поляризации в 3% NaCl. ■ – Al, □ – Al₂Cu.

На рентгенограмме порошкового композита Al + 1% Cu с ПЭО-покрытием (рис. 5.12, а) были отмечены пики Al и Al₂Cu, а также рефлексы γ -Al₂O₃ и алюмосиликата муллита. Для композита Al + 3% Cu с ПЭО-покрытием (рис. 5.12, б) найден также пик оксида меди CuO (рис. 5.11, б). При этом, наличием γ -Al₂O₃, муллита и оксида меди ПЭО-покрытия на Al-Cu композитах характеризуются и до электрохимических исследований, таким образом, они не являются продуктами коррозии. Локальные температуры в области микроразрядов при ПЭО достигают нескольких тысяч градусов, что допускает синтез муллита, и зависят, в том числе, и от состава обрабатываемого материала. Дифрактограмма композита Al + 3% Cu с ПЭО-покрытием показывает высокое содержание аморфной составляющей, о чем свидетельствует гало с максимумом при $2\theta = 27^\circ$, относящееся, скорее всего, к оксидно-хлоридным соединениям, попавшим в покрытие после электрохимической поляризации.

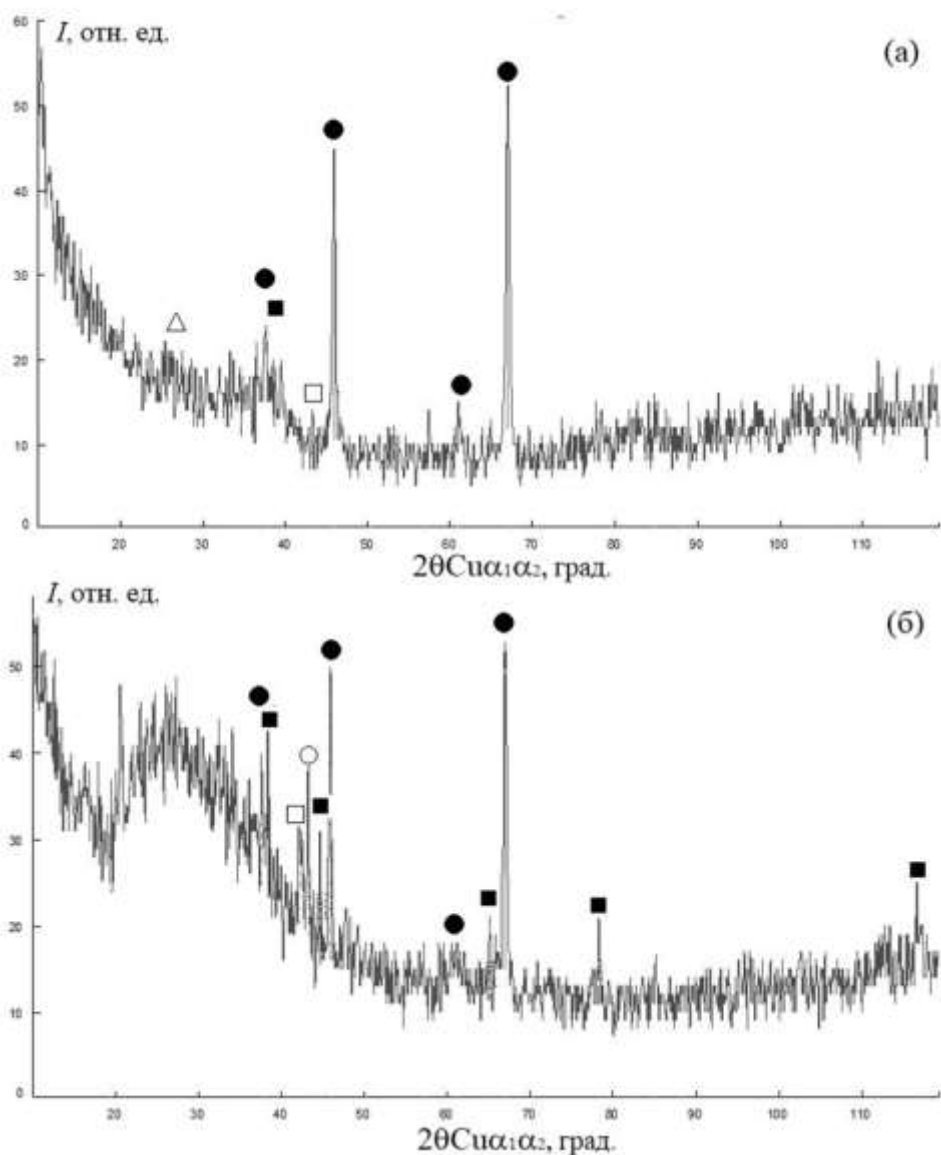


Рисунок 5.12 - Рентгеновские дифрактограммы спеченных композитов с ПЭО-покрытиями после электрохимической поляризации в 3% NaCl: а – Al + 1% Cu; б – Al + 3% Cu. ■ – Al, □ – Al_2Cu , ● – $\gamma-Al_2O_3$, ○ – CuO, Δ – муллит.

В общем, исследование структуры и фазового состава алюминиево-медных композитов с ПЭО-покрытиями после электрохимической поляризации в 3%-ном растворе NaCl показало отсутствие в них каких-либо существенных дефектов (в целом). Тем не менее, на поверхности покрытий присутствовали островки оксидно-хлоридных комплексов.

5.8 Твердость и критическая нагрузка разрушения ПЭО-покрытий

Измерения микротвердости (по Виккерсу) проводили на полированных образцах поперечного сечения алюминиевых спеченных материалов с покрытиями в области срединного слоя. Микротвердость покрытий на спеченных сплавах Al и Al + 1% Cu после 60 мин обработки ПЭО достигала 12 ГПа. Более низкая микротвердость (9 ГПа) получена для ПЭО-покрытий на сплаве Al + 4.5% Cu. Несмотря на формирование $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в ПЭО-покрытии, полученном после 180 мин обработки спеченного Al, его микротвердость снизилась до 10 ГПа, что может определяться уменьшением плотности основного слоя в связи с увеличением размеров разрядных каналов, формирующихся в процессе горения микроразрядов при более длительной обработке. Исходная микротвердость композитов составляла $0,4\div 0,6$ ГПа.

Критическую нагрузку разрушения и трибологические характеристики ПЭО-покрытий исследовали методом скретч тестирования. Испытания проводили алмазным индентором при линейно возрастающей нагрузке от 1 до 135 Н при скорости нагружения 50 Н/мин. Длина царапины - 6 мм. Результаты скретч-тестирования для спеченного Al с ПЭО-покрытием толщиной 50 мкм приведены на рис. 5.13.

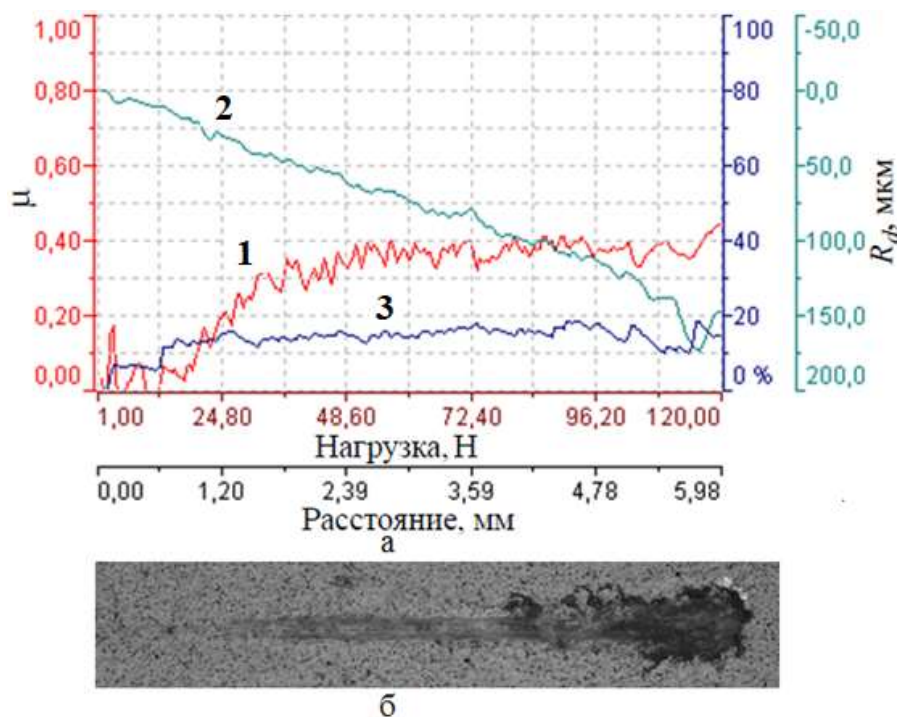


Рисунок 5.13 - Графики изменения коэффициента трения μ (1), глубины проникновения R_d (2), сигнала акустической эмиссии (3) по длине царапины и изображение РЭМ царапины (б).

Сравнение графиков изменения коэффициента трения μ , глубины проникновения P_d и сигнала акустической эмиссии с РЭМ-изображением полученной царапины показало, что критическая нагрузка разрушения покрытия составляет ~ 70 Н. Можно предположить, что началу и окончанию разрушения наружного слоя ПЭО-покрытия соответствуют небольшие впадины на графике изменения глубины проникновения, соответствующие ~ 5 и 20 Н. Коэффициент трения на поверхности покрытия не превышает 0.1 . С увеличением глубины проникновения индентора коэффициент трения сначала уменьшается, а затем увеличивается до постоянного значения $(0,4)$, что соответствует материалу основы.

Изображения РЭМ характерных этапов разрушения ПЭО-покрытия спеченного Al при скретч тестировании приведены на рис. 5.14. Можно выделить 3 области: 1) зона с локальными участками повреждения верхнего слоя покрытия; 2) зона локального отслаивания покрытия до основы с преобладанием областей покрытия; 3) зона с преобладанием областей основы над областями покрытия.

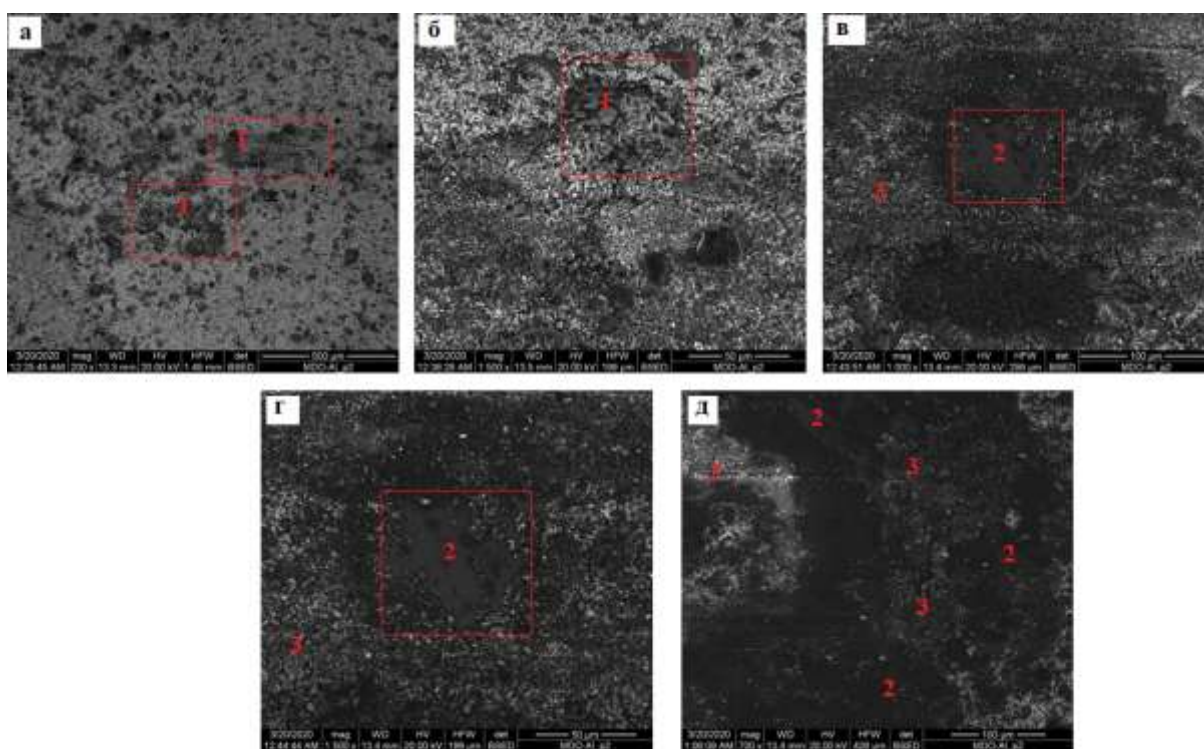


Рисунок 5.13 - Характерные области разрушения ПЭО-покрытия при скретч тестировании. 1 – области разрушения верхнего слоя ПЭО-покрытия, 2 – области без покрытия; 3 – области срединного слоя покрытия.

Таким образом, разрушение ПЭО-покрытия происходит послойно. Сначала разрушается локально верхний слой с образованием трещин, затем происходит его отслаивание и происходит разрушение срединного слоя.

Выводы по главе 5

1. Керамикоподобные коррозионностойкие покрытия толщиной до 75 мкм получены на алюминиевых спеченных материалах без добавок и легированных медью и цирконием методом плазменного электролитического оксидирования. Найдено, что увеличение концентрации циркония в композиционном материале до 0.5 %, а меди – более 2% приводит к замедлению роста напряжения на начальном этапе ПЭО-процесса, связанного с образованием барьерного слоя, и уменьшению средней толщины покрытия.
2. После ПЭО-обработки в течение 60 мин покрытия на алюминиевых композитах содержат металло-керамические слои. Повышенное содержание алюминия во внутренних слоях покрытий обусловлено структурно-наследственной связью спеченный материал-покрытие: достаточно толстые оксидные пленки на границах зерен могли препятствовать полному окислению их объемов. Увеличение продолжительности процесса до 180 мин приводит к оксидированию металлических включений.
3. Выявлено такое отличие структуры формируемых ПЭО-покрытий на алюминиевых композиционных материалах, как более позднее формирование α -Al₂O₃. ПЭО-покрытия, полученные в течение 60 мин, содержат только низкотемпературные модификации оксида алюминия. Покрытия, сформированные в течение более 90 мин, характеризовались композитной структурой: содержали также высокотемпературную фазу α -Al₂O₃, что связано с увеличением локальной температуры в областях микроузоров, а также сохранением их в течение более длительного времени из-за ухудшения теплоотвода к металлической основе и электролиту из-за более высокой толщины оксидного слоя.
4. Микротвердость поверхности спеченного алюминия увеличивается до 12 ГПа после 60 мин. ПЭО, а критическая нагрузка разрушения ПЭО-покрытия толщиной 50 мкм по данным скретч тестирования составляет ~ 70 Н.
5. Формирование ПЭО-покрытий на спеченных порошковых материалах “облагораживает” потенциал коррозии и приводит к снижению анодных и катодных токов на поляризационных кривых, что свидетельствует о положительном влиянии ПЭО-обработки на коррозионную стойкость материалов. Наименьшие поляризационные токи были получены для спеченного порошкового алюминия с ПЭО-покрытием, что связано с отсутствием в них соединений меди, вносящих электрохимическую гетерогенность в основу и структурную неоднородность в покрытие.

ГЛАВА 6. ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИТНЫХ СЛОЕВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ

Поиск надежных и долговечных материалов для верхнего керамического слоя ТЗП является ключевым фактором для увеличения эффективности ЖРД. Применение диоксида гафния в ТЗП, обладающего более высокими температурами плавления и фазовых переходов, по сравнению с диоксидом циркония, способствует увеличению рабочей температуры на внешней границе покрытия и уменьшению теплового потока, снимаемого охлаждающей жидкостью в системе охлаждения, что приводит к повышению надежности ее работы, предотвращению «закипания» охлаждающей жидкости и может позволить снизить массовые характеристики двигательной установки на 15-20%. Нанокomпозитная структура покрытий улучшает их термическую и химическую стабильность, механическую прочность, уменьшают теплопроводность. Использование тройных среднеэнтропийных и высокоэнтропийных систем в покрытиях позволит расширить температурно-концентрационный диапазон стабильности флюоритоподобных твердых растворов на основе диоксидов циркония и гафния. Формирование наноструктурных и нанокomпозитных слоев в высокотемпературных теплозащитных покрытиях способствует предотвращению их магистрального растрескивания при термоциклических нагрузках.

В Главе 6 приведены результаты исследования механизмов получения наноструктурных ($ZrO_2-7\%Y_2O_3$ (7YSZ), $HfO_2-9\%Y_2O_3$ (9YSH)) и нанокomпозитных ($NiCoCrAlY+7YSZ$, $7YSZ+9YSH$) покрытий при плазменном напылении. Слои формировали в вакуумной камере методом плазменного напыления сверхзвуковой струей с разрежением плазмотроном, оснащенный соплом с разворачивающим насадком. При развороте плазменной струи с напыляемым материалом в насадке сопла формируется веер волн разрежения, и происходит увеличение скорости падения температур ($\sim 10^8$ К/с), что способствует интенсивной конденсации наночастиц из паровой фазы.

6.1. Экспериментальные исследования формирования наноструктурных пленок на основе диоксида циркония

При плазменном напылении повышение температуры, увеличение скорости и изменение размеров частиц (в том числе, диспергирование) приводят к появлению интенсивно испаряющихся частиц и паровой фазы напыляемого материала. Большая часть паровой фазы по линиям тока обтекает образец и не вносит вклад в структуру покрытия. Формирование веера волн разрежения Прандтля-Майера при плазменном напылении в

вакууме, при котором происходит резкое расширение паровой фазы, способствует конденсации наночастиц напыляемого материала. При развороте сверхзвукового потока в течении Прандтля–Майера на значительные углы порядка нескольких десятков градусов в окрестности точки разворота охлаждение паровой фазы напыляемого вещества происходит быстрее, чем вдоль сопла, и статическое давление при этом также падает быстрее, чем внутри сопла. Известно, что течение Прандтля-Майера можно получить при обтекании свободно расширяющейся струей газа препятствия с острой кромкой. В модельном эксперименте порошок $ZrO_2-7\% Y_2O_3$ подавали в плазматрон мощностью до 10 кВт, где происходило его плавление. Расплавленные, диспергированные частицы порошка, а также паровая фаза напыляемого материала попадали в газовую струю и расширялись в область с пониженным давлением (~ 100 Па), где на пути расширения струи располагали маску с острой боковой кромкой. Таким образом, фронт напыления был разделен на 2 части по оси сопла (рис. 6.1, а). Затем исследовали формируемое покрытие в областях 1 и 2. Для областей 2, находившихся в открытой зоне, характерна структура плазменного покрытия, состоящая из сильно деформированных частиц и фрагментов частиц. В области 1 получена наноструктурная пленка, состоящая из конгломератов наночастиц размером $10\div 20$ нм (рис. 6.1, б). В результате разворота сверхзвукового потока в течении Прандтля–Майера при обтекании маски локальные параметры течения (статическое давление и температура) резко падали, что приводило к образованию кластеров из паровой фазы напыляемого материала.

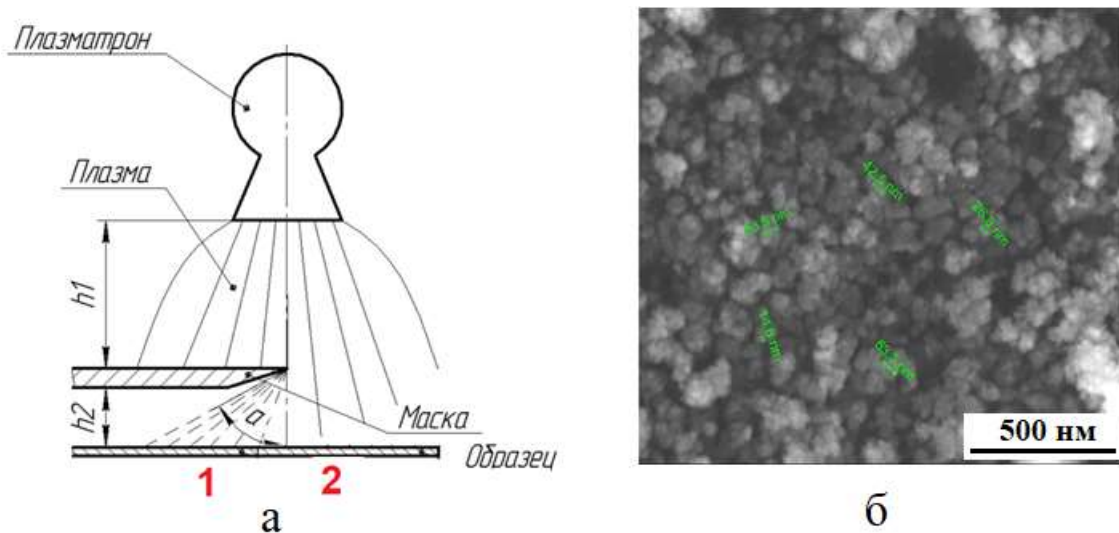


Рисунок 6.1 – Схема модельного эксперимента по формированию наноструктурной пленки $ZrO_2-7\% Y_2O_3$ (а) и структура слоя в области 1 (б).

На рис. 6.2 показаны дифрактограммы слоя в областях 1 и 2. Структура покрытия в области 2 соответствует тетрагональной модификации диоксида циркония (рис. 6.2, а). В области 1 также доминирует тетрагональная модификация ZrO_2 , однако, соотношение сигнал–шум меньше, по сравнению с покрытием в области 2. Кроме того, происходит уширение рефлексов, что связано с повышенным содержанием нанокристаллической и аморфной составляющей (рис. 6.2, б).

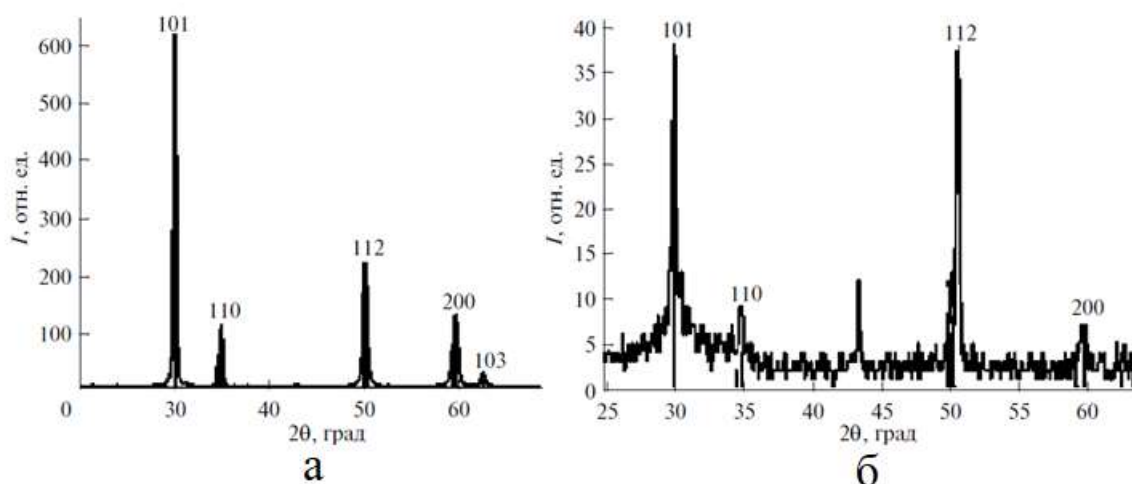


Рисунок 6.2 - Дифрактограммы областей 2 (а) и 1 (б) пленки ZrO_2 -7% Y_2O_3 , полученной в модельном эксперименте. На спектрах отмечены рефлексы тетрагональной модификации диоксида циркония.

Рентгеновский микроанализ также подтвердил сохранение стехиометрического соотношения Zr и O в области 1. Таким образом, тетрагональная модификация диоксида циркония в процессе напыления сохраняется как в области обычного, так и наноструктурного покрытия.

6.2. Результаты моделирования условий формирования наноструктурных покрытий на основе оксида гафния

Расчеты геометрических параметров сверхзвуковых сопел для плазменного напыления в вакууме, создающих веер волн разрежения Прандтля–Майера, и позволяющих формировать наноструктурное покрытие на основе оксида гафния проводили для условий, при которых плазмообразующий газ, содержащий порошок на основе оксида гафния, подается в камеру плазмотрона, в которой нагревается дугой плазмотрона до среднemasсовой температуры ~ 4400 К при давлении 10^5 Па. При этом часть напыляемого

материала переходит в паровую фазу, которая затем в сверхзвуковом сопле при резком расширении будет попадать в области с уменьшающейся статической температурой - до ~2800 К и 1900 К (приблизительные температуры фазовых переходов для оксида гафния).

6.2.1 Определение углов Прандтля-Майера

Отношение статической температуры газа в рассматриваемом сечении к полной температуре в плазмотроне (4400 К) (M - число Маха в рассматриваемом сечении сопла):

$$\tau = \frac{T_{CT}}{T_0} = \frac{1}{1 + \frac{K-1}{2}} M^2.$$

Находим числа Маха, соответствующие статическим температурам 3050, 2800 и 1900 К.

Отношение статического давления газа в рассматриваемом сечении к полному давлению в плазмотроне ($\sim 10^5$ Па)

$$\pi = \frac{p_{CT}}{p_0} = \frac{1}{\left(1 + \frac{K-1}{2} M^2\right)^{\frac{K}{K-1}}}.$$

Определяем статические давления, соответствующие полученным числам Маха.

Определяем угол Прандтля-Майера для каждого случая - угол на который должен повернуться поток, чтобы достигнуть скорости, соответствующей числу Маха, равному M ,

$$\theta = \sqrt{\frac{K+1}{K-1} \arctg \sqrt{\frac{K-1}{K+1} (M^2 - 1)}} - \arctg \sqrt{M^2 - 1}.$$

Величину K для трехатомного газа, которым является парообразная фаза оксида гафния, принимали равной 1.33.

Полученные значения числа M , угла Прандтля-Майера θ , отношения статической температуры газа к полной температуре в плазмотроне τ , отношения статического давления газа к полному давлению в плазмотроне π приведены в табл. 6.1.

Таблица 6.1 - Значения числа M , угла Прандтля-Майера θ , соответствующие приведенным значениям $T_{ст}$; отношения статической температуры газа к полной температуре в плазмотроне τ , отношения статического давления газа к полному давлению в плазмотроне π .

M	τ	$T_{ст}$ (К)	π	$P_{ст}$ (Па)	θ (град.)
1,65	0,700	3050	0,195	$1,9 \cdot 10^4$	19
1,85	0,641	2800	0,145	$1,45 \cdot 10^4$	25
2,85	0,436	1900	0,080	$8 \cdot 10^3$	52
5,1	0,190	840	0,0012	120	-

Конденсация паровой фазы оксида гафния будет происходить при числе M , при котором статическая температура паров оксида гафния станет равной ~ 3050 К (приблизительная температура плавления оксида гафния), что соответствует $\tau=0,7$. Отсюда $M=1.65$ ($\pi=0.195$, $\theta_1=19^\circ$). При статической температуре ~ 2800 К $\theta_2=25^\circ$ ($M=1.85$), следовательно, угол разворота потока должен быть равен $\theta_2-\theta_1 = 6^\circ$. При статической температуре ~ 1900 К $\theta_3= 52^\circ$ ($M=2.85$), угол разворота $\theta_3-\theta_2 = 27^\circ$. В выходном сечении статическое давление равно давлению в вакуумной камере (~ 120 Па), что соответствует числу $M=5.1$.

6.2.2 Определение геометрических параметров сопла

Расчеты проводили для диаметра критического сечения сопла 5 мм.

Безразмерная функция расхода, равная отношению площади критического сечения сопла (где $M=1$) к площади рассматриваемого сечения сопла, где достигается скорость потока с числом M ,

$$q = \frac{M}{\left[\frac{2}{K+1} \left(1 + \frac{K-1}{2} M^2 \right) \right]^{\frac{K+1}{2(K-1)}}},$$

где $K=C_p/C_v$.

Определяем q для каждого из найденных чисел Маха, что позволяет определить диаметр соответствующего сечения плазмотрона, в котором будет происходить разворот сверхзвукового сопла из выражения:

$$\frac{d}{d_{кр}} = \frac{1}{q}$$

Для достижения статической температуры ~ 2800 К ($M=1.85$) следует сделать разворот стенки сопла на угол, равный разнице углов Прандтля-Майера $\theta_2 - \theta_1 = 6^\circ$. Данным условиям будет отвечать $d/d_{кр} = 1,3$. Для достижения температуры ~ 1900 К ($M=2.85$), угол разворота стенки сопла следует выполнить равным разнице углов Прандтля-Майера $\theta_3 - \theta_2 = 27^\circ$ при $d/d_{кр} = 2,1$. В выходном сечении сопла статическое давление будет равно давлению в вакуумной камере (~ 120 Па), что соответствует числу $M=5.1$. Для этого числа M величина $d/d_{кр} = 6.2$. Полученные значения $d/d_{кр}$ и соответствующие для сечений сопла углы разворота приведены в табл. 6.2.

По полученным параметрам углов разворота сопла и отношений $d/d_{кр}$ изготовлено сверхзвуковое сопло из молибдена марки М-МП. Схема сопла приведена на рис. 2.3 (Глава 2). Выбор расстояния 40 мм от критического сечения до 1-го сечения излома основан на максимальном прогреве плазмообразующего газа электрической дугой плазмотрона.

Таблица 6.2 - Значения числа M , угла разворота стенки сопла в данном сечении $\Delta\theta$ и отношения диаметра рассматриваемого сечения d , отнесенного к диаметру критического сечения сопла $d_{кр}$.

M	$\Delta\theta$, град.	$d/d_{кр}$
1,65	-	1,2
1,85	6	1,3
2,85	27	2,1
5,1	-	6,2

По полученным результатам расчетов были составлены графики зависимостей газодинамических функций, приведенных выше, позволяющих проводить оценку геометрических характеристик сопла для напыления различных материалов. В зависимости от текущего значения числа M на графике приведено отношение диаметра рассматриваемого сечения d , отнесенное к диаметру критического сечения сопла $d_{кр}$ (рис. 6.1).

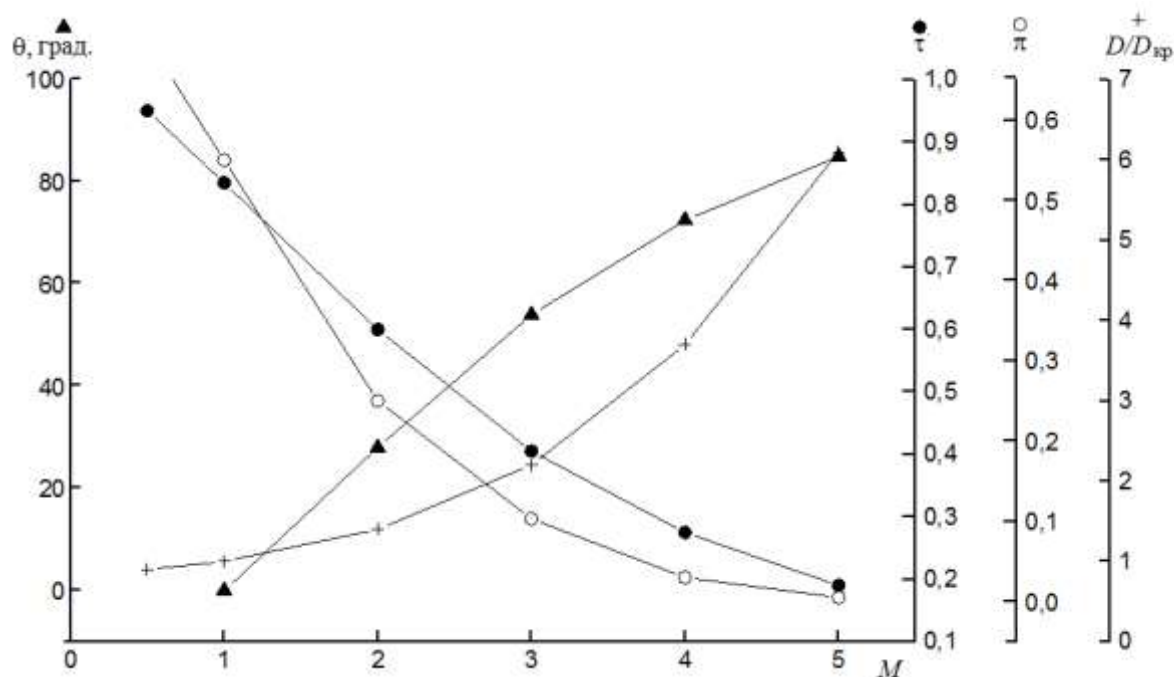


Рисунок 6.1 - Графики зависимостей текущего значения числа M от угла Прандтля-Майера θ , отношения статической температуры газа в рассматриваемом сечении к полной температуре в плазматроне τ , отношения статического давления газа в рассматриваемом сечении к полному давлению в плазматроне π , отношения диаметра рассматриваемого сечения D , отнесенного к диаметру критического сечения сопла $D_{кр}$ [34].

6.2.3 Экспериментальные исследования формирования наноструктурной пленки из оксида гафния с использованием сопла с разворачивающим насадком

В модельном эксперименте пластину из стали 12X18Н10Т длиной 150 мм и шириной 15 мм устанавливали на диск, расположенный перпендикулярно оси плазматрона, оснащенного соплом с разворачивающим насадком, на расстоянии 20 мм от него (рис. 6.2). С помощью питателя в плазматрон подавали порошок $\text{HfO}_2\text{-}9\%\text{Y}_2\text{O}_3$ (средний размер частиц ~ 30 мкм, производитель АО «Чепецкий механический завод») и проводили напыление в течение 5 секунд. При этом центральная часть пластины была расположена напротив оси сопла плазматрона, а внешняя часть располагалась за пределами выходного сечения сопла. Эксперимент проводили на установке плазменного напыления в условиях динамического вакуума в камере (давление ~ 120 Па) с помощью плазматрона постоянного тока с мощностью, рассчитанной по параметрам дуги, до 10 кВт. Расход плазмообразующего газа – азота составлял 0,9 г/с, расход порошка – 0,2 г/с.

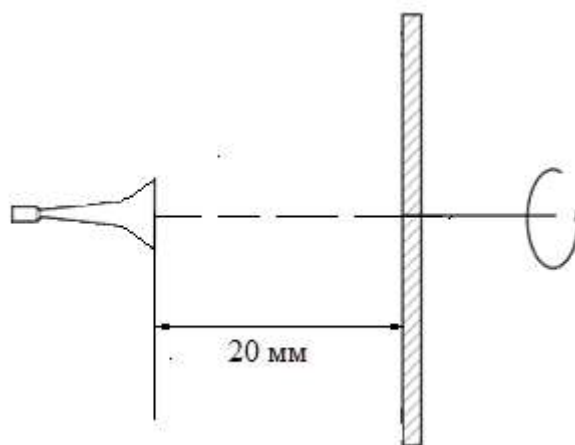


Рисунок 6.2 - Схема модельного эксперимента.

Исследования полученных пленок проводили с помощью РЭМ на различном расстоянии от центра пластины в 4-х областях: на расстояниях 20 мм, 40 мм и 60 мм и в центральной части.

Исследования области пластины, расположенной в 60 мм от центра, показали наличие на поверхности тонкой пленки, состоящей из наночастиц размером $0.015 \div 0.025$ мкм (рис. 6.3, а, б). Видно, что поверхность пластины полностью покрыта nanoостровками оксида гафния (рис. 6.3, б). Замечены отдельные конгломераты из наночастиц размером до 0.5 мкм, а также фрагменты расплавленных частиц напыляемого порошка (рис. 6.3, а).

На расстоянии 40 мм от центра пластины пленка из оксида гафния уже гораздо толще (рис. 6.3, в, г), для нее характерны конгломераты наночастиц в виде островков размером до 0.08 мкм (рис. 6.3, г). На поверхности пленки видны крупные островки из наночастиц размером до нескольких мкм, формирующие следующие слои пленки (рис. 6.3, в). В данной области замечены также сфероидизованные частицы, образованные из расплавленного напыляемого материала (рис. 6.3, в), закрепление на поверхности которых произошло в результате обтекания ими пластины и механического сцепления с поверхностью покрытия.

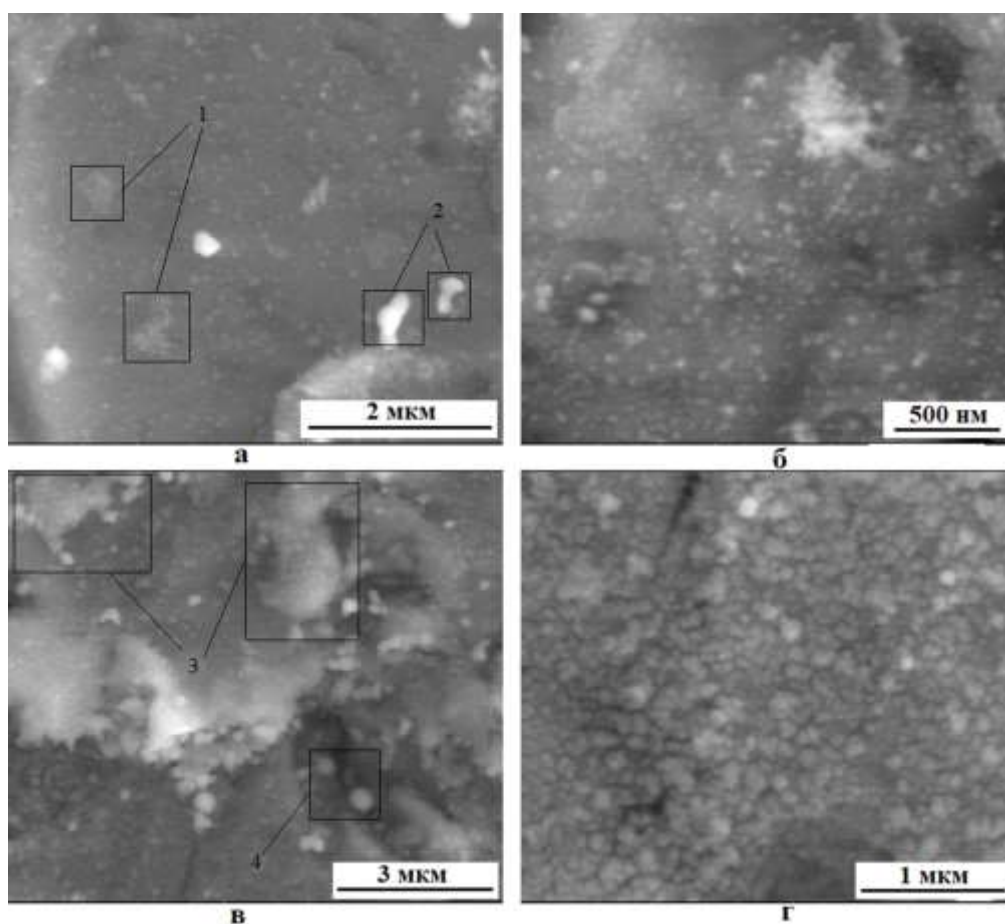


Рисунок 6.3 - Изображения РЭМ во вторичных электронах с различным увеличением областей пластины, расположенных на расстоянии 60 мм (а, б) и 40 мм от центра (в, г). 1 – конгломераты наночастиц оксида гафния, 2 – фрагменты расплавленных диспергированных частиц напыляемого материала в покрытии; 3 – островки пленки из наночастиц оксида гафния, формирующие следующий слой покрытия; 4 – сфероидизованные частицы [34].

Для области, расположенной в 20 мм от центра пластины, характерна глобулярная структура покрытия, состоящая из наночастиц и глобул субмикронного размера (рис. 6.4, а, б). Глобулы, в свою очередь, также сформированы из мелкодисперсных частиц (рис. 6.4, б). В структуре данной области замечены также сфероидизованные частицы и отдельные расплавленные частицы небольшого размера (рис. 6.4, а).

В центре пластины структура покрытия больше соответствует плазменному покрытию (рис. 6.4, в). Для нее характерны гребни и впадины, образованные при деформации частиц напыляемого порошка. Структуру формируют деформированные частицы и фрагменты частиц. Однако, заметно повышенное содержание глобул и мелких частиц (рис. 6.4, г), размер которых значительно меньше размера напыляемого порошка,

чему, вероятно, способствовало их диспергирование в плазменном потоке и фрагментирование при деформации о поверхность пластины.

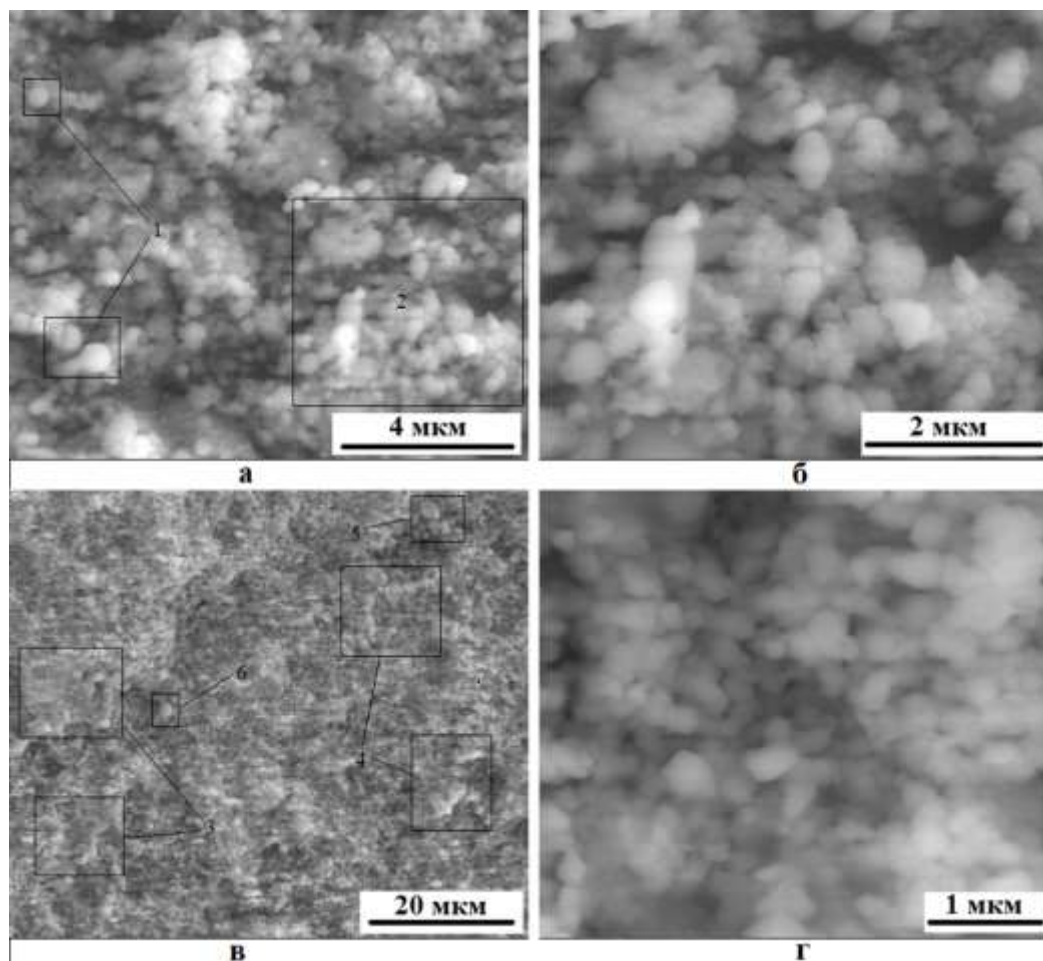


Рисунок 6.4 - Изображения РЭМ во вторичных электронах с различным увеличением областей пластины, расположенных на расстоянии 20 мм от центра (а, б) и в центре пластины (в, г). 1, б – сфероидизованные частицы, 2 – область глобулярной структуры покрытия, увеличенное изображение которой представлено справа (б); 3 – деформированные частицы; 4 – борозды от краев деформированных частиц; 5 – фрагменты частиц [34].

Рентгеновский микроанализ показал наличие в наноструктурной пленке 23 ат.% Hf, 66 ат.% O и 9 ат.% Y (рис. 6.5).

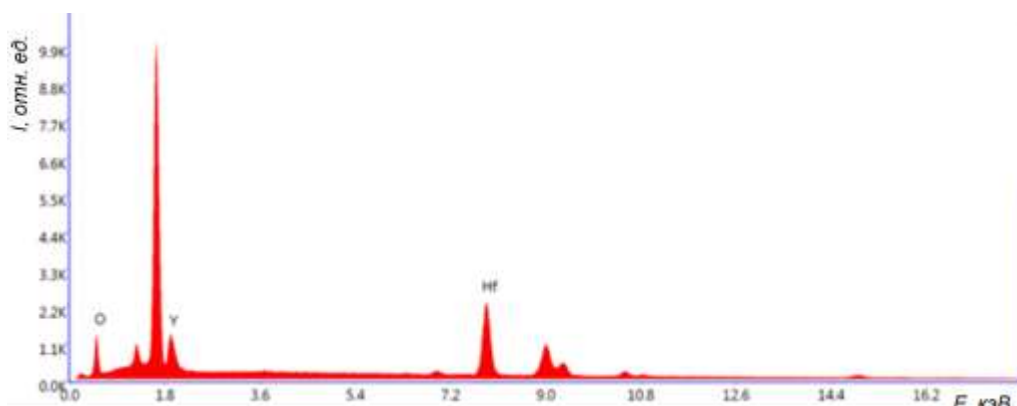


Рисунок 6.5 - Спектр рентгеновского микроанализа области 100 мкм^2 пленки $\text{HfO}_2\text{-}9\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ толщиной 30 мкм.

При напылении с использованием сопла с разворачивающим насадком в центральной части пластины напыление покрытия проходило преимущественно расплавленными и диспергированными в плазменном потоке частицами напыляемого порошка, а на краях пластины преимущественно с использованием наночастиц, образованных из паровой фазы на развернутых периферийных частях сверхзвукового сопла. Таким образом, в процессе напыления при возвратно-поступательном перемещении образца при прохождении центральной части сопла происходит формирование покрытия, преимущественно содержащего частицы микронного размера, а периферийные участки сопла способствуют формированию пленок из наночастиц. При напылении порошком диоксида гафния происходит формирование наноструктурного покрытия, а при использовании смеси порошков сопло позволяет получать нанокompозитное покрытие.

6.3. Результаты исследования наноструктурных и нанокompозитных пленок на основе оксидов циркония и гафния

На образцах из меди М1 диаметром 30 мм и толщиной 2 мм плазменным напылением формировали наноструктурные (7YSZ, 9YSH) и нанокompозитные слои ($\text{NiCoCrAlY}+7\text{YSZ}$, $7\text{YSZ}+9\text{YSH}$) толщиной $\sim 20 \text{ мкм}$. Для напыления использовали порошки NiCoCrAlY , 7YSZ, 9YSH с размером частиц $10\div 40 \text{ мкм}$, а также смеси порошков $50\% \text{ NiCoCrAlY}+50\% 7\text{YSZ}$ и $50\% 7\text{YSZ}+50\% 9\text{YSH}$, полученные в шаровой мельнице. Процесс напыления осуществлялся возвратно-поступательным перемещением плазмотрона мощностью до 10 кВт вдоль вращающегося держателя с образцами.

6.3.1 Структура слоев

Наибольшее содержание нанофракции и наименьший размер частиц в структуре получен для металлокерамического покрытия NiCoCrAlY+7YSZ (рис. 6.6, а). В покрытии 7YSZ присутствуют как наноструктурные области, так и области крупных частиц (рис. 6.6, б). Структура покрытий 7YSZ и 7YSZ+9YSH схожа, в основном состоит из глобулярных частиц размером от 0.06 до 0.3 мкм (рис. 6.6, в, г).

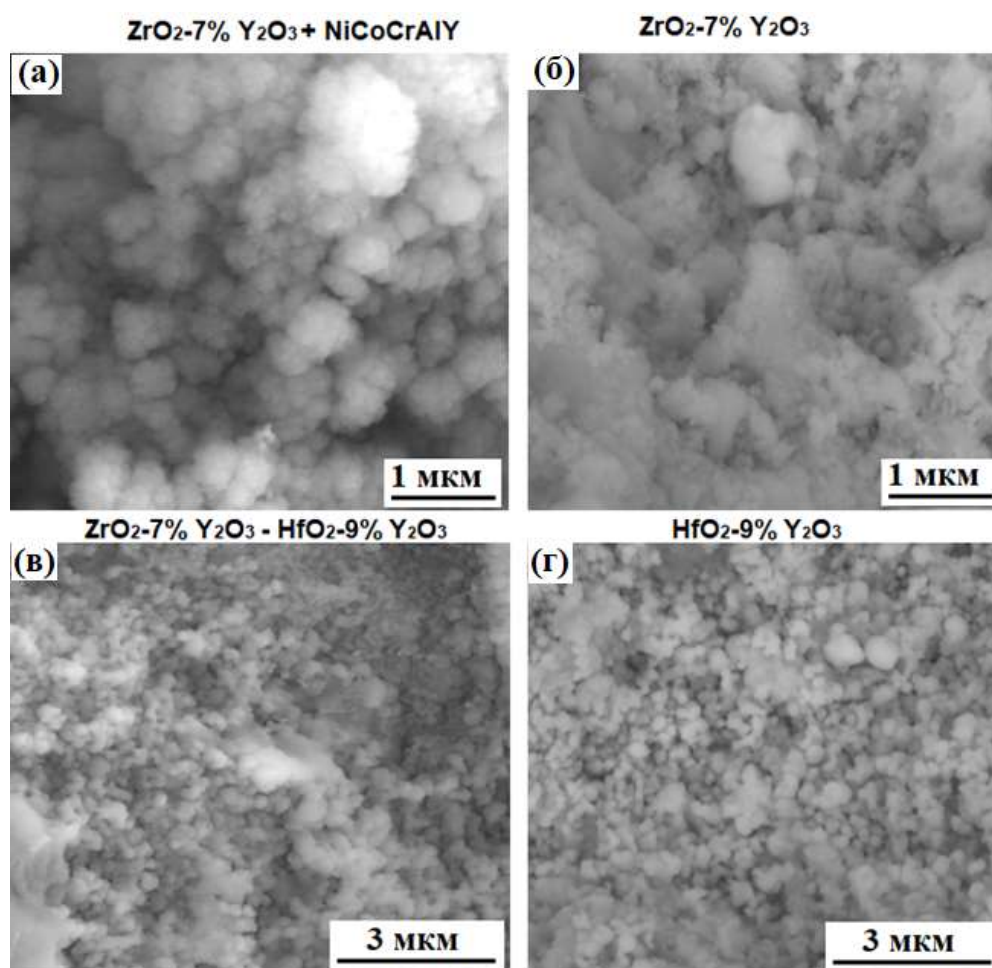


Рисунок 6.6 – Изображения РЭМ в обратно отраженных электронах структуры поверхности слоев NiCoCrAlY+7YSZ (а), 7YSZ (б), 7YSZ+9YSH (в) и 9YSH (г).

Рентгеновский микроанализ покрытия 7YSZ+9YSH показал преобладание областей смешенного состава (рис. 6.7). Картирование осуществляли рентгеновским микроанализом РЭМ при ускоряющем напряжении электронов 20 кэВ. На рис. 6.8 показаны значения конфигурационной энтропии, рассчитанной по данным микроанализа в 15 различных точках поверхности.

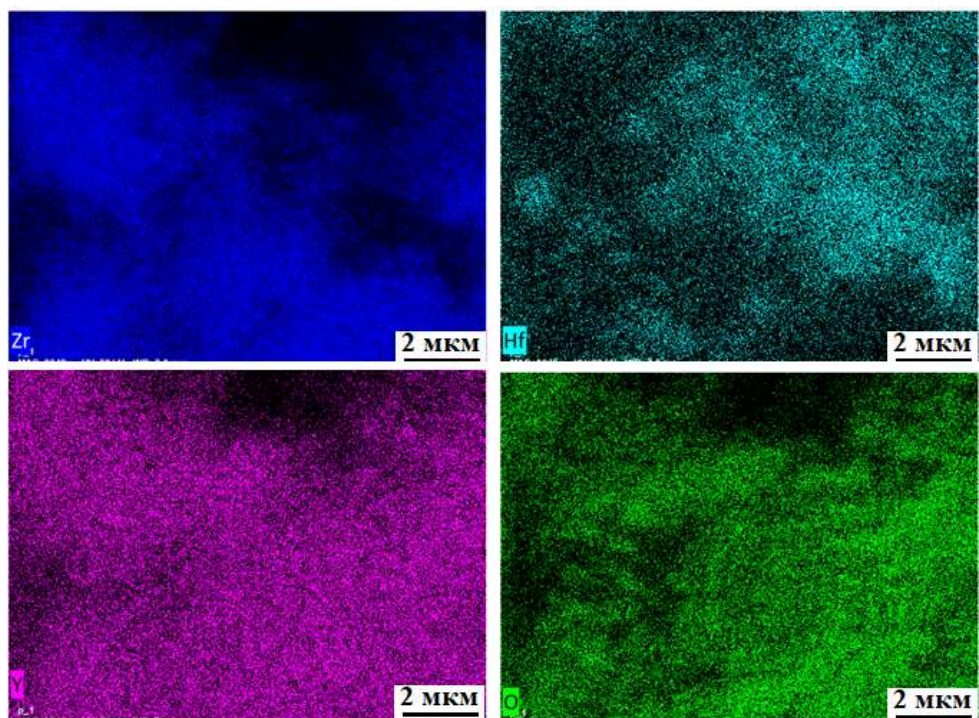


Рисунок 6.7 - Карта распределения элементов по поверхностному слою покрытия 7YSZ+9YSH по данным микроанализа РЭМ,

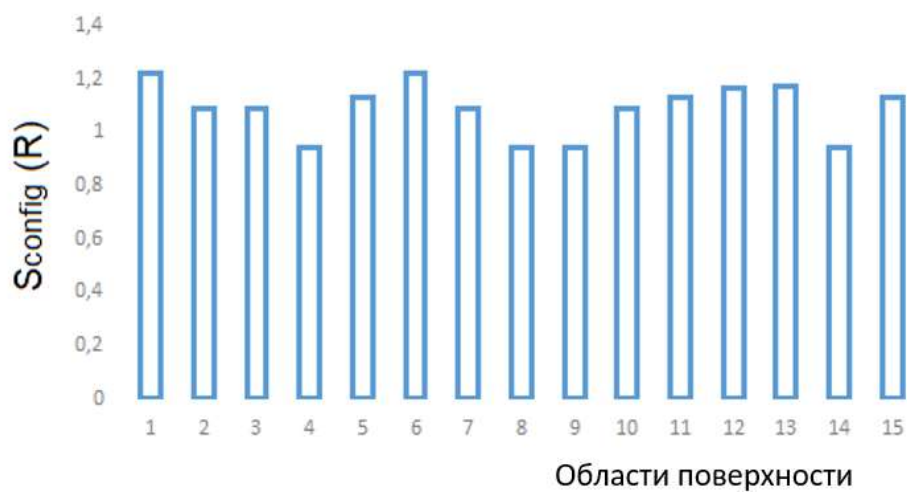


Рисунок 6.8 - Конфигурационная энтропия, рассчитанная по данным рентгеновского микроанализа в различных областях покрытия 7YSZ+9YSH. R – универсальная газовая постоянная.

Полученные значения конфигурационной энтропии преимущественно находятся в интервале $1.5R > S_{config} \geq 1 R$, что позволяет предположить формирование нанокompозитных комплексно-легированных областей твердого раствора ZrO_2 - HfO_2 - Y_2O_3 со структурой флюорита, характеризующейся перемешиванием ионов Zr^{4+} и Hf^{4+} , имеющих свойства среднеэнтропийных оксидов.

6.3.2. Термическая стабильность наноструктурных и нанокомпозитных слоев

Термическую стабильность исходных порошков и плазменных слоев NiCoCrAlY+7YSZ, 7YSZ, 7YSZ+9YSH, 9YSH исследовали синхронным термическим анализом в корундовых тиглях в температурном диапазоне 40–1600 °С при скорости нагрева 10 °/мин. Среда внутри камеры печи: защитный газ – аргон, поток – 50 мл/мин; продувочный газ – воздух с расходом 50 мл/мин. Образцы готовили путем механического отслаивания однослойных покрытий соответствующего состава от основы.

Термическая стабильность напыляемых порошков по данным синхронного термического анализа в основном выше, чем для соответствующих слоев покрытий после напыления, что связано с наличием кислородных вакансий, хемисорбированных гидроксильных групп, аморфной и нанокристаллической составляющей в покрытиях после напыления. На рис. 6.9 приведены графики зависимости дифференциальной сканирующей calorиметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГ) от температуры для порошка NiCoCrAlY и покрытия NiCoCrAlY+7YSZ. На кривой ДТГ для порошка можно отметить серию пиков в температурных диапазонах 800 – 1000° С и 1300 – 1500 °С, сопровождаемых итоговым увеличением массы на ~ 39% и связанных с окислением различных фаз в сплаве NiCoCrAlY. Первое заметное увеличение массы приходится на температуру ~ 450 ° С. В этой же области найден плавный пик на кривой ДСК. Этот пик связан с постепенным формированием тонких оксидных пленок компонентов покрытия. Этот пик также можно ассоциировать с ростом зерна частиц порошка, поскольку он не сопровождается значительным изменением массы. Итоговое увеличение массы в исследуемом интервале температур для металлокерамического покрытия NiCoCrAlY+7YSZ составляет ~16% (рис. 6.9). В NiCoCrAlY интенсивно происходят процессы, связанные с окислением Co, Ni, Al, формированием шпинелей NiAl₂O₄, CoAl₂O₄, NiCr₂O₄, также химическими реакциями между оксидами Al₂O₃, Cr₂O₃, NiO с формированием шпинели Ni(Cr,Al)₂O₄ и др. При температуре более 1300°С происходит небольшое уменьшение массы (~1,3%), которое может соответствовать выходу связанных гидроксильных групп с поверхности оксидных частиц.

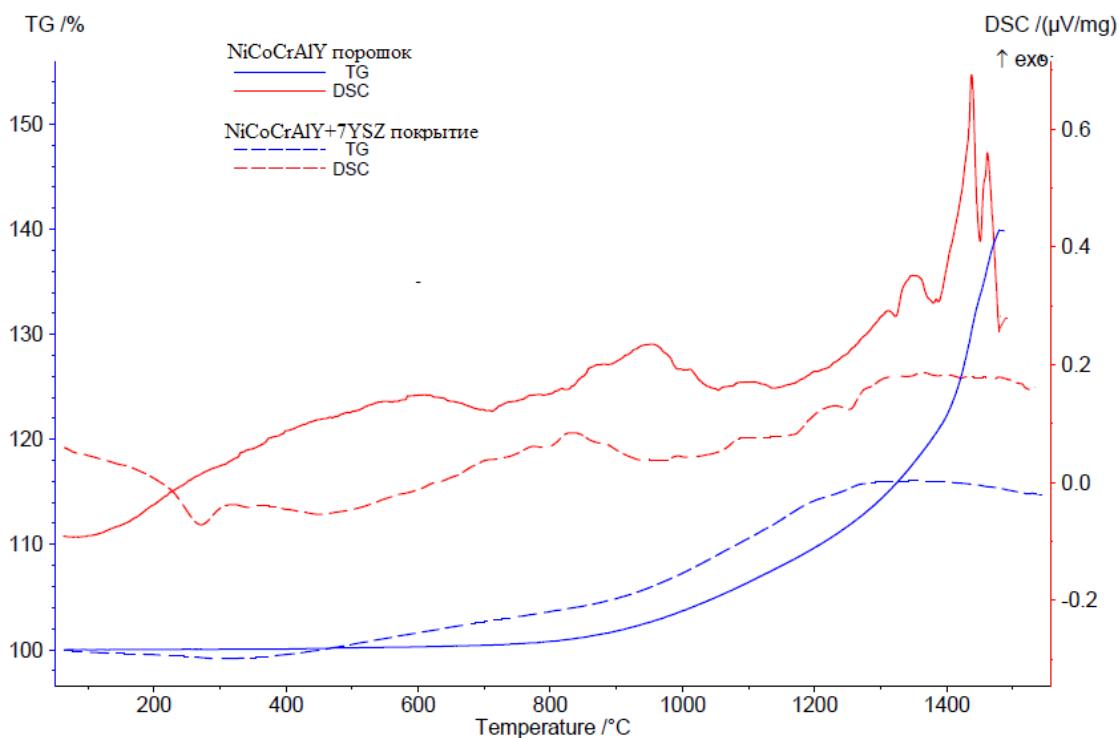


Рисунок 6.9 - Графики зависимости дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГ) от температуры для порошка NiCoCrAlY и покрытия NiCoCrAlY+7YSZ.

Для керамических покрытий 7YSZ, 9YSH+7YSZ, 9YSH кривые ДСК и ТГ имеют вид плато (рис. 6.10, 6.11, 6.12). Широкие эндотермические пики ниже температуры 300 °C могут быть следствием выхода газов из материалов покрытий (паров воды, CO₂). Слабые экзотермические пики при температурах 800 - 1000 °C, сопровождающиеся увеличением массы, могут быть связаны с процессами окисления остаточного углерода на поверхности покрытия. Наличие ДСК пиков при температуре выше 1000 °C может говорить о процессах кристаллизации аморфной составляющей, росте зерна и восстановлении не стехиометрического оксида в покрытии. Наибольшей термической стабильностью обладает слой 9YSH+7YSZ - изменение массы в диапазоне 1200-1600 °C составляет менее 0.7% (рис. 6.11). Для слоя 9YSH масса изменяется на ~1.2 % (рис. 6.12), а для 7YSZ ~ 5% (рис. 6.10). Термический анализ исходных порошков 9YSH, 7YSZ, 9YSH+7YSZ показал отсутствие экзотермического процесса и потери массы при температуре около 1400 °C.

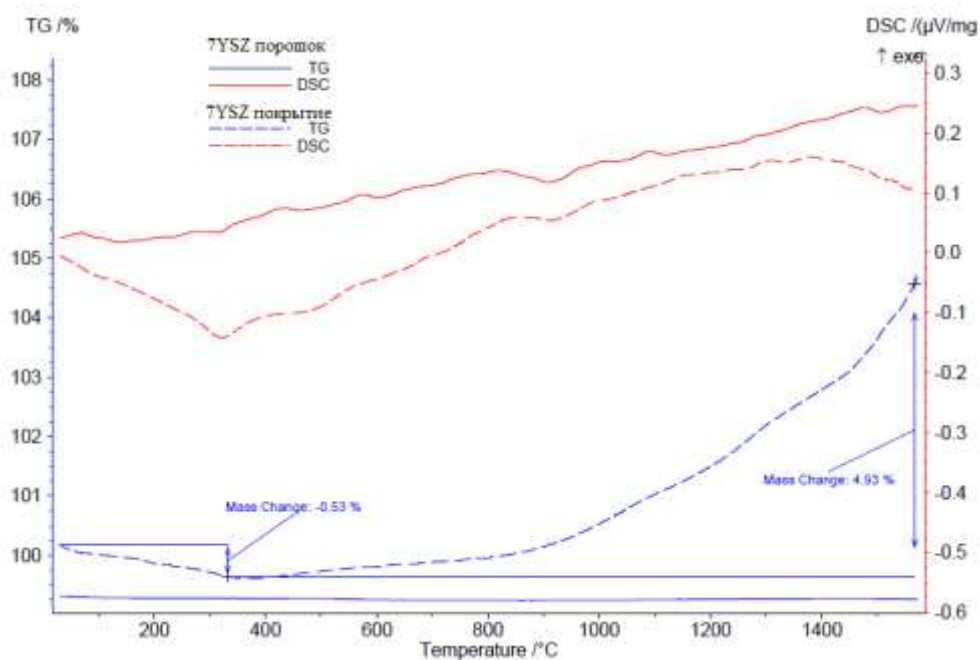


Рисунок 6.10. - Графики зависимости дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГ) от температуры для порошка 7YSZ и покрытия 7YSZ.

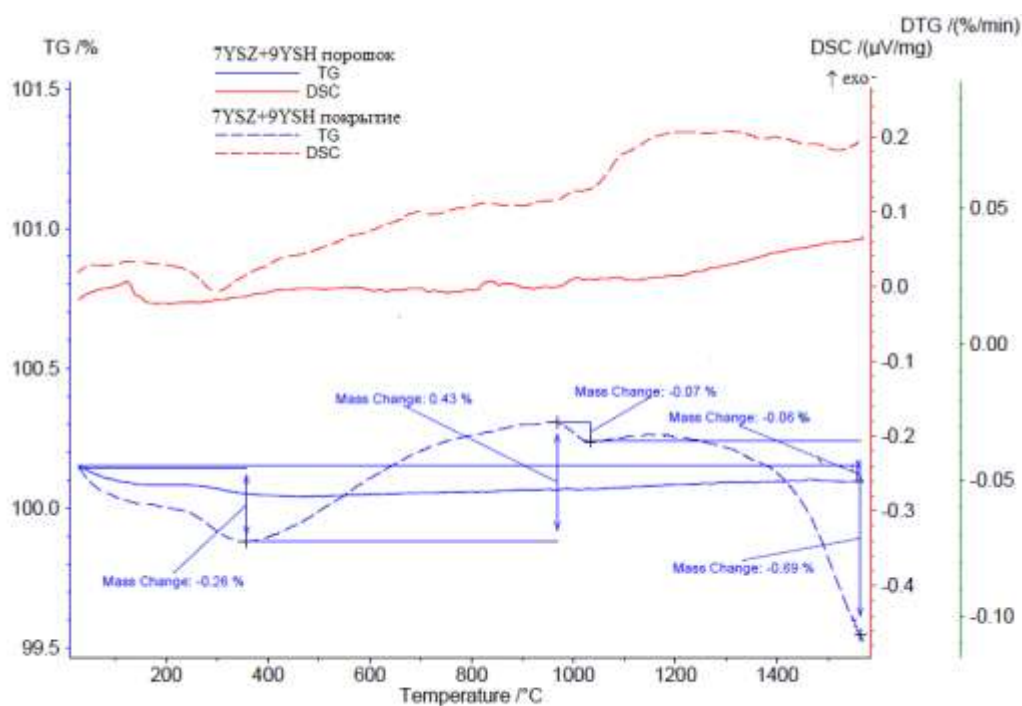


Рисунок 6.11 - Графики зависимости дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГ) от температуры для порошка 7YSZ+9YSH и покрытия 7YSZ+9YSH.

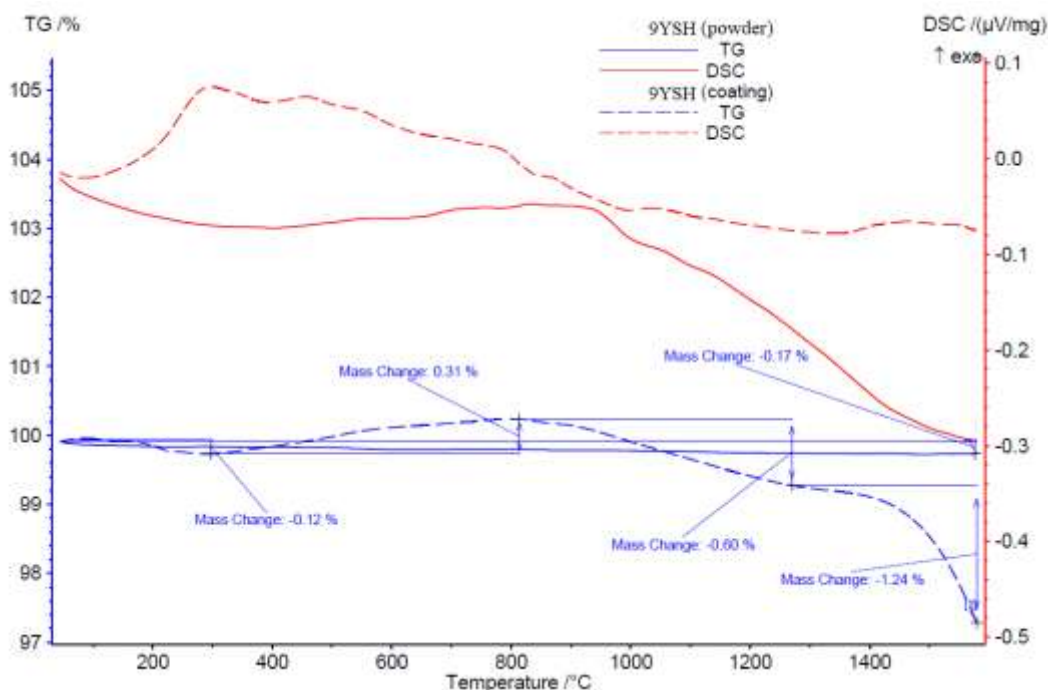


Рисунок 6.12 - Графики зависимости дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГ) от температуры для порошка 9YSH и покрытия 9YSH.

Пики потери массы в интервале температур от 1300 до 1600 °С могут быть связаны с освобождением хемосорбированных гидроксильных групп. В результате воздействия высоких температур при плазменном напылении в вакууме кислород может быть частично удален в оксидном покрытии. Кислородные вакансии в поверхностном слое покрытия из оксида гафния могут действовать как активные каталитические центры для связывания адсорбатов. Когда поверхность оксидного покрытия подвергалась воздействию атмосферы, это могло привести к образованию прямого продукта диссоциации воды в кислородных вакансиях - парных гидроксильных групп, как было отмечено в работе [305]. В [306] эксперименты по нагреванию показали, что для полного удаления гидроксильных групп из синтезированных в плазме частиц оксида гафния требуется температура более 1200 °С.

Таким образом, наибольшей термической стабильностью из полученных покрытий обладает слой 9YSH+7YSZ, что позволяет предположить формирование в нем областей твердого раствора $ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3$ с дефектной структурой флюорита, характеризующейся перемешиванием ионов Zr^{4+} , Hf^{4+} и Y^{3+} .

6.3.3. Фазовый состав наноструктурных и нанокомпозитных слоев

Спектры рентгеновской дифракции для керамических слоев 7YSZ, 7YSZ+9YSH, 9YSH практически идентичны и отличаются небольшим смещением и изменением формы пиков (рис. 6.13). Для покрытия 9YSH характерна кубическая модификация, для 9YSH+7YSZ – смесь тетрагональной и кубической фаз, а для 7YSZ - тетрагональная фаза (рис. 6.14). Для слоя 7YSZ+NiCoCrAlY найдены рефлексы тетрагональной модификации диоксида циркония и Ni₃Al. Результаты оценки размера субзерна по области когерентного рассеяния методом рентгеновской дифракции показали наименьшие размеры для нанокомпозитных слоев 7YSZ+NiCoCrAlY (210 Å) и 7YSZ+9YSH (330 Å), и выше для слоев 7YSZ и 9YSH (табл. 6.3).

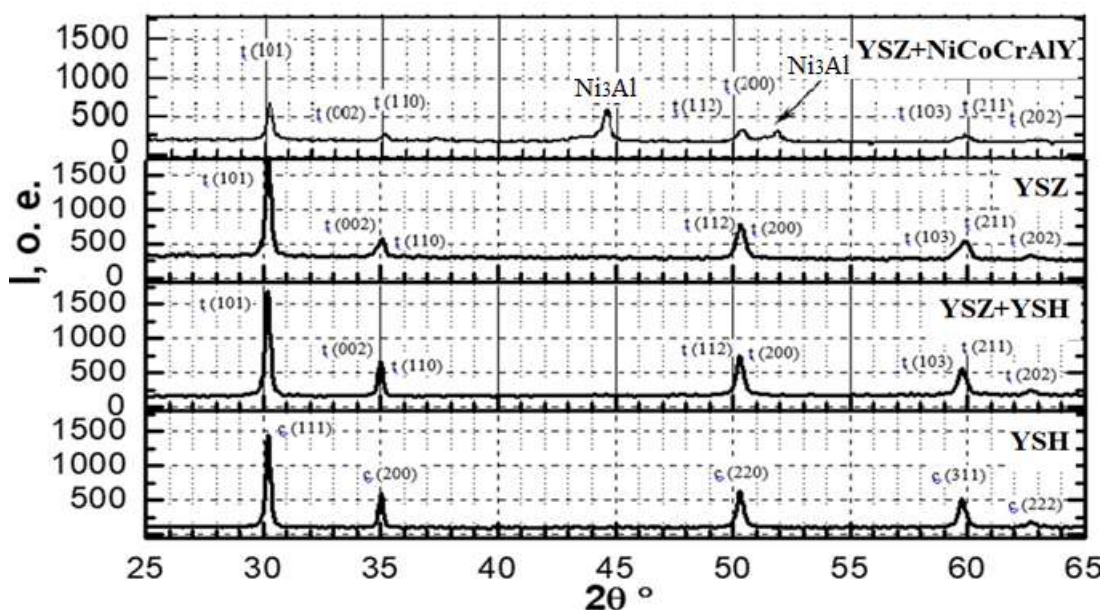


Рисунок 6.14 - Спектры рентгеновской дифракции слоев 9YSH, 7YSZ+9YSH, 7YSZ, 7YSZ+NiCoCrAlY.

Таблица 6.3 - Параметры тетрагональности и размеры области когерентного рассеяния наноструктурных и нанокомпозитных слоев.

Покрытие	Фазовый состав	Параметр тетрагональности	ОКР (101) Å
YSZ+NiCoCrAlY	Ni ₃ Al+ t-ZrO ₂	1.010	210
YSZ	t	1.006	355
YSH+YSZ	t+c	0.994	325
YSH	c	1	360

Параметр тетрагональности кристаллической решетки покрытия 7YSZ соответствует ~ 6% Y_2O_3 в твердом растворе [102]. В исходном порошке содержание оксида иттрия было 7%, что позволяет предположить его наличие в аморфной фракции в покрытия, и, возможно, в виде кластеров. Для металлокерамического слоя для областей диоксида циркония параметр тетрагональности выше и соответствует содержанию в твердом растворе оксида иттрия ~ 5%. Полученные параметры тетрагональности ниже 1.014 соответствуют нетрансформируемой t' фазе ZrO_2 в структуре слоев. Более высокие значения параметра тетрагональности характерны для структуры, которая претерпевает фазовый переход в моноклинную фазу, в том числе, при механических напряжениях.

Фрагменты дифрактограмм в области рефлекса (311) покрытий 9YSH, 9YSH+7YSZ и 7YSZ приведены на рис. 6.15. Присутствие в рассматриваемой области только рефлекса (311) для покрытия HfO_2 -9% Y_2O_3 подтверждает наличие в нем только кубической модификации оксида гафния (рис. 6.15, б) с параметром кристаллической решетки $a = 5,18$ Å. С увеличением содержания Y_2O_3 в твердом растворе параметр a возрастает, поскольку ионный радиус Y^{3+} превышает Hf^{4+} . Найденный параметр a фазы флюорита по данным [308] соответствует содержанию оксида иттрия в твердом растворе более 20 %. Однако, при напылении слоя использовали порошок оксида гафния, стабилизированный 9% Y_2O_3 . Такое значение параметра a соответствует достаточно высокому среднему КТР – более $10 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ (в температурном диапазоне 500 – 1830 К) [308], и может быть следствием высоких скоростей напыления и деформаций частиц при ударе, воздействия высоких температур при формировании слоя, резкого охлаждения после выключения плазмотрона.

Для покрытия ZrO_2 -7% Y_2O_3 в рассматриваемой области дифрактограммы наблюдается широкий пик, который соответствует наложению рефлексов (103), (211) тетрагональной фазы и (311) кубической фазы и, однако, пик (311) менее интенсивный, чем в предыдущем случае, что говорит о преимущественном содержании тетрагональной модификации (рис. 6.15, с). Параметры кристаллической решетки $c = 5,165$ Å и $a = 3,674$ Å.

Структуру слоя ZrO_2 -7% Y_2O_3 + HfO_2 -9% Y_2O_3 можно отнести к «псевдокубической». Параметры кристаллической решетки $c = 5,157$ Å и $a = 3,627$ Å. В данном случае происходит уширение рефлекса (311) по краям с признаками «раздваивания» на рефлексы (103) и (211) (рис. 6.15, а), что свидетельствует также о формировании тетрагональной структуры и может говорить о наличии в покрытии областей оксидов циркония и гафния и их твердого раствора ZrO_2 - HfO_2 - Y_2O_3 . Кроме того, замечено смещение рефлекса влево относительно рефлексов в данной области для ZrO_2 -7% Y_2O_3 и HfO_2 -9% Y_2O_3 , что как раз характерно для дифрактограмм системы ZrO_2 - HfO_2 - Y_2O_3 . Наличие оксида циркония в твердом растворе оксида гафния обычно приводит к увеличению параметра a

кристаллической решетки типа флюорит. Происходит частичное замещение иона Hf^{4+} ионом Zr^{4+} , радиус которого выше, однако масса меньше. Искажение кристаллической решетки увеличивается, когда количество ионов Zr^{4+} превышает количество Hf^{4+} в матрице, что приводит к расширению решетки. В такой системе высокое содержание легирующих добавок приводит к возрастанию КТР по сравнению с диоксидом гафния за счет уменьшения прочности связей [309]. Таким образом, система YSZ+YSH характеризуется промежуточным значением усредненного КТР между YSZ и YSH. Однако, при формировании многочисленных комплексов дефектов (например, в системах с высоким содержанием Y_2O_3) происходит большее сжатие решетки и уменьшение КТР.

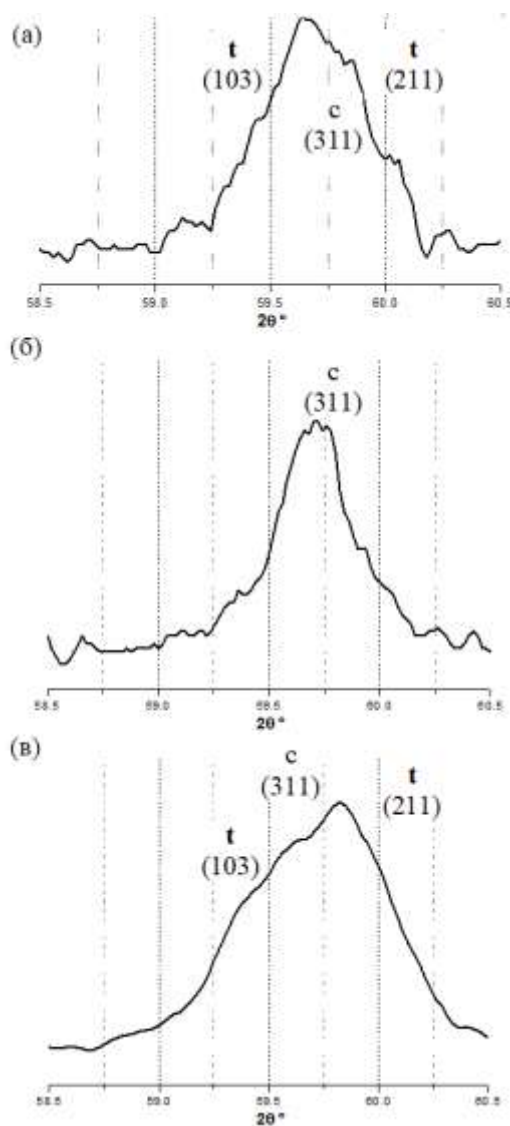


Рисунок 6.15 - Сравнение рентгенограмм покрытий $\text{ZrO}_2\text{-7\%Y}_2\text{O}_3\text{+HfO}_2\text{-9\%Y}_2\text{O}_3$ (а), $\text{HfO}_2\text{-9\%Y}_2\text{O}_3$ (б) и $\text{ZrO}_2\text{-7\%Y}_2\text{O}_3$ (с) в области рефлекса (311) [18].

Исследование с помощью метода рентгеновской дифракции покрытия 9YSH после термического анализа (рис. 6.16) показало, что в нем сохранилась кубическая модификация оксида гафния, однако, параметр кристаллической решетки уменьшился. Параметр $a = 5,137 \text{ \AA}$, что показывает 9-10% содержание оксида иттрия в твердом растворе и соответствует параметрам структуры исходного порошка 9YSH. Уменьшение параметра a после термического анализа можно связать с перераспределением ионов Y^{3+} в кристаллической решетке оксида гафния, с уменьшением дефектности и снятием внутренних напряжений в покрытии, вызванных сильной деформацией частиц оксида гафния при напылении со сверхзвуковыми скоростями, кристаллизацией аморфной составляющей в покрытии в процессе термического анализа при температурах до $1600 \text{ }^\circ\text{C}$.

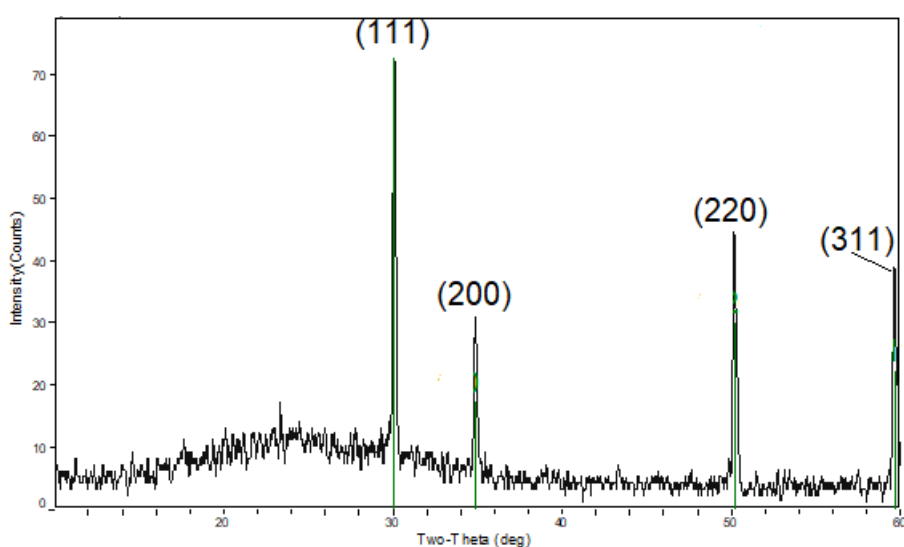


Рисунок 6.16 – Спектр рентгеновской дифракции покрытия HfO_2 -9% Y_2O_3 после термического анализа до $1600 \text{ }^\circ\text{C}$.

Более высокий экзотермический пик на ДСК диаграмме слоя 9YSH (рис. 6.12), который можно связать с освобождением гидроксильных групп, говорит о большей концентрации в нем дефектов по сравнению со слоем 7YSZ+9YSH (рис. 6.11). Керамическое покрытие смешенного состава 7YSZ+9YSH показало как большую термическую стабильность при температуре до $1600 \text{ }^\circ\text{C}$, так и меньший размер субзерна по сравнению с 7YSZ и 9YSH. Такие особенности подтверждают наличие областей твердого раствора ZrO_2 - Y_2O_3 - HfO_2 , способствующих предотвращению роста зерна и фазовых переходов, как это происходит в среднеэнтропийных и высокоэнтропийных системах.

Выводы по Главе 6

1. Проведены расчеты геометрических параметров сверхзвукового сопла плазмотрона для плазменного напыления оксидов гафния и циркония в разреженной атмосфере, создающего веер волн разрежения Прандтля–Майера, и позволяющего формировать наноструктурное покрытие. Экспериментально показано, что сопло с разворачивающим насадком способствует конденсации наночастиц напыляемого материала в результате охлаждения паровой фазы в окрестностях сечений разворота.
2. При плазменном напылении соплом с разворачивающим насадком центральная его часть способствует формированию покрытия, преимущественно содержащего частицы микронного размера, а периферийные участки сопла – получению пленок из наночастиц, что показано в модельном эксперименте. При использовании смеси порошков сопло позволяет формировать нанокompозитное покрытие.
3. Получены наноструктурные и нанокompозитные слои $7YSZ+NiCoCrAlY$, $7YSZ$, $7YSZ+9YSH$, $9YSH$. Наибольшее содержание нанofракции в структуре найдено для металлокерамического покрытия $NiCoCrAlY+7YSZ$. Покрытие $7YSZ+9YSH$ показало, как большую термическую стабильность при температуре до $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$, так и меньший размер субзерна по сравнению с $7YSZ$ и $9YSH$.
4. Для покрытия $7YSZ+9YSH$ характерно высокое содержание областей смешенного состава. Полученные значения конфигурационной энтропии преимущественно находятся в интервале $1.5 R > S_{\text{config}} \geq 1 R$, кроме того, найдено смещение рефлеков влево на дифрактограмме, что показывает формирование областей твердого раствора $ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3$, характеризующихся массовой разупорядоченностью в катионной подрешетке, имеющих свойства среднеэнтропийных оксидов.

ГЛАВА 7. ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МНОГОСЛОЙНОГО ТЕПЛОЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ С ВЕРХНИМ СЛОЕМ ОКСИДА ГАФНИЯ

Теплозащитное покрытие на основе диоксидов циркония и гафния перспективно для защиты камер сгорания разрабатываемых жидкостных ракетных двигателей, в том числе двигателя, реализующего беззавесное детонационное горение. Интерес к использованию стабилизированного оксида гафния для верхнего слоя ТЗП обусловлен его высокими температурами плавления, фазовых переходов, более низкой теплопроводностью и меньшими скоростями спекания по сравнению с диоксидом циркония. Кроме того, объемное изменение при температурах выше 1500 °С для оксида гафния меньше, чем для диоксида циркония. Однако, разница КТР с используемыми в ТЗП сплавами никеля выше. Многослойное покрытие с градиентом химического состава позволяет лучше выдерживать изменения объема при термоциклических нагрузках. Эффективное применение оксида гафния возможно при добавлении в структуру ТЗП дополнительных переходных слоев.

Найденные механизмы формирования наноструктурных и нанокомпозитных слоев (Глава 6) использовали при нанесении трехслойных ($\text{NiCoCrAlY/ZrO}_2\text{-7\%Y}_2\text{O}_3\text{(7YSZ)/HfO}_2\text{-9\%Y}_2\text{O}_3\text{(9YSH)}$) и пятислойных теплозащитных покрытий ($\text{NiCoCrAlY/7YSZ+NiCoCrAlY/7YSZ/7YSZ+9YSH/9YSH}$).

7.1. Разработка многослойной структуры покрытия

КТР системы 8-9YSH составляет приблизительно $6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при комнатной температуре и увеличивается до значений более $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при повышенных температурах. КТР стабилизированного оксидом иттрия диоксида гафния выше, чем нестабилизированного, что связано с большим ионным радиусом Y^{3+} и большей длиной связи Y-O по сравнению с Hf-O. Для NiCoCrAlY КТР увеличивается от $14 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при комнатной температуре до значения более $18 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при температурах выше 1000 °С. Для уменьшения разницы в тепловом расширении между металлическим связующим слоем и верхним слоем на основе оксида гафния в теплозащитном покрытии целесообразно использовать промежуточный слой на основе диоксида циркония, поскольку эти оксиды имеют значительные сходства по структурной модификации, химическим и физическим свойствам и могут образовывать твердый раствор. Для 6-7YSZ КТР выше, чем для системы на основе оксида гафния, и составляет более $8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при комнатной температуре и более $12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при повышенных температурах [308-313]. Получается следующая трехслойная система ТЗП: NiCoCrAlY/YSZ/YSH (рис. 7.1, а).

Для создания ТЗП с более плавным изменением теплового расширения предложена пятислойная структура покрытия: NiCoCrAlY/YSZ+NiCoCrAlY/YSZ/YSZ+YSH/YSH (рис. 7.1, б). Для формирования пятислойных теплозащитных покрытий на границах основных слоев формируют слои смешенного состава YSZ+NiCoCrAlY и YSZ+YSH. Для системы YSZ+YSH целесообразно предположить значения КТР выше, чем для слоя YSH, но ниже, чем для YSZ, поскольку наличие ионов Zr^{4+} с большим радиусом в матрице на основе оксида гафния приводит к расширению кристаллической решетки. Для слоя смешенного состава YSZ+NiCoCrAlY КТР увеличивается от $\sim 10 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ при комнатной температуре до значений более $14 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ при повышенных температурах, что является промежуточными значениями по сравнению с 7YSZ и NiCoCrAlY.

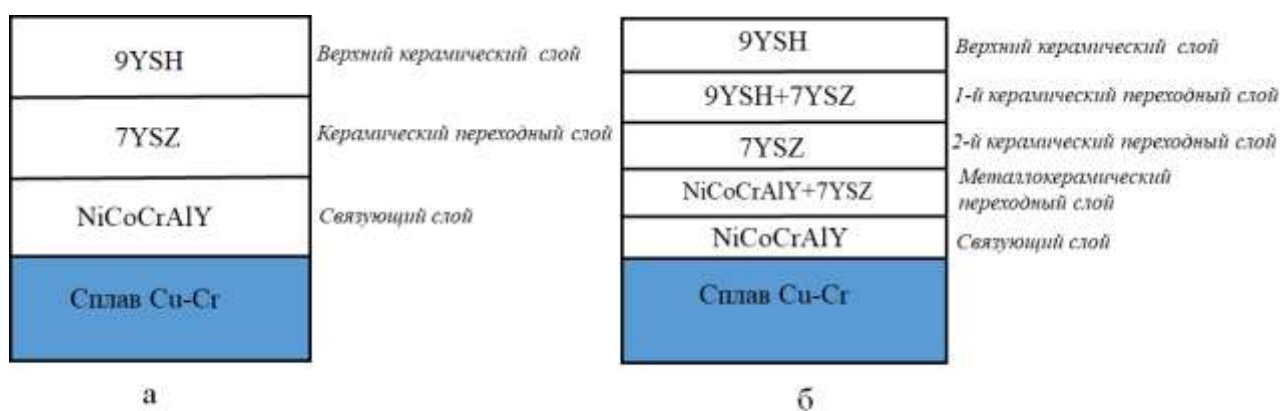


Рисунок 7.1. – Схемы трехслойного (а) и пятислойного (б) покрытий.

Наименьшей теплопроводностью характеризуется верхний слой YSH, которая увеличивается для нижележащих слоев. Для слоя смешенного состава YSZ+YSH теплопроводность ниже, чем для YSZ, что связано с массовой разупорядоченностью в катионной подрешетке, приводящей к рассеянию фононов [133]. Теплопроводность этих материалов имеет слабую температурную зависимость. Теплопроводность NiCoCrAlY составляет более 4 Вт/м·К [311].

7.2 Формирование трехслойного теплозащитного покрытия NiCoCrAlY + ZrO₂-7%Y₂O₃ + HfO₂-9%Y₂O₃

На основы из М1 и БрХ1 диаметром 30 мм и толщиной 2 мм наносили трехслойные теплозащитные покрытия различной толщины (до 150 мкм). При изучении структуры особое внимание уделяли исследованию пограничных областей между слоями. Скорость напыляемых частиц при плазменном напылении при давлениях в вакуумной камере ~ 100

Па и $\sim 10^5$ Па в плазмотроне может достигать 1 км/с, в связи с чем возможно предположить формирование дополнительных переходных слоев смешения на границах основных слоев покрытия. При получении трехслойного покрытия напыление проводили в 3 этапа при возвратно-постурательном перемещении плазмотрона вдоль держателя с образцами и полной замене напыляемого порошка (NiCoCrAlY (АО «Полема»), $ZrO_2-7\%Y_2O_3$, $HfO_2-9\%Y_2O_3$ (АО «ЧМЗ»)) в порошковом питателе (рис. 2.7) при формировании каждого слоя (Табл. 7.1).

Таблица 7.1 - Режимы напыления трехслойных покрытий

№ п/п	Мощность, кВт	Количество проходов плазмотрона	Толщина, мкм
1	7	15	31
2	7,2	21	45
3	7,2	30	68
4	7,5	45	110

Размер частиц порошков составлял $5\div 40$ мкм. Расход плазмообразующего газа (азот) – 0,85 г/с, расход порошка – 0,24 г/с.

7.2.1 Структура трехслойного теплозащитного покрытия

Толщины трехслойных покрытий составили $30\div 150$ мкм. Тонкие покрытия получали с целью исследования переходных слоев с использованием спектрометрии ЯОР протонов. Спектр ЯОР исследуемого покрытия толщиной 30 мкм приведен на рис. 7.2. Спектр представляет собой суперпозицию спектров отдельных элементов, входящих в состав покрытия (Hf, Zr, Y, O, Ni, Co, Cr, Al) и основы из БрХ1. Следов азота, плазмообразующего и транспортирующего газа, в покрытиях не обнаружено. Рассеянию протонов на ядрах атомов в поверхностном слое покрытия отвечают правые края пиков спектра, соответствующие наибольшим значениям энергии протонов, упруго рассеянных на атомах Hf (~ 264 канал, ~ 7.15 кэВ) и O (~ 212 канал). Рассеянию на цирконий-содержащем слое соответствует ~ 252 канал. Из-за малой разницы в массах ядер пики Zr и Y в спектре ЯОР не разделялись. Рассеянию на границе внутреннего слоя покрытия соответствуют каналы ~ 240 (Ni + Co + Cr) и ~ 230 (Al). Левые части пиков спектра отвечают рассеянию протонов на ядрах атомов в глубине покрытия. Ширина пиков определяется толщиной слоя, в котором находятся атомы данного элемента. Таким образом, левая часть пика O определяет толщину слоя, включающего оксиды. Оцененные моделированием спектров массовые

толщины слоев: HfO_2 (9YSH) ~ 5 мкм, ZrO_2 (7YSZ) ~ 4 мкм, NiCoCrAlY ~ 10 мкм. При этом средняя геометрическая толщин слоя оксида гафния ~9 мкм. Следует учитывать, что при анализе методом ЯОР происходит усреднение результатов послойного анализа по сечению пучка протонов диаметром около 3 мм, а толщина слоев определяется без учета пористости (т.н. «массовая» толщина). Сопоставление геометрической и массовой толщин позволяет оценить общую пористость слоя оксида гафния до 40%. Такая высокая пористость может быть вызвана высоким содержанием нанофракции, что увеличило количество пустот на границах частиц покрытия.

На границах основных слоев HfO_2 и ZrO_2 , ZrO_2 и NiCoCrAlY найдены промежуточные слои с толщинами ~2 мкм. Наличие промежуточного слоя на границе 9YSH и 7YSZ показывает плавная ступенька между пиками Zr и Hf на спектре (рис. 7.2). Наличие таких слоев способствует в покрытии более плавному изменению состава от поверхности к основе.

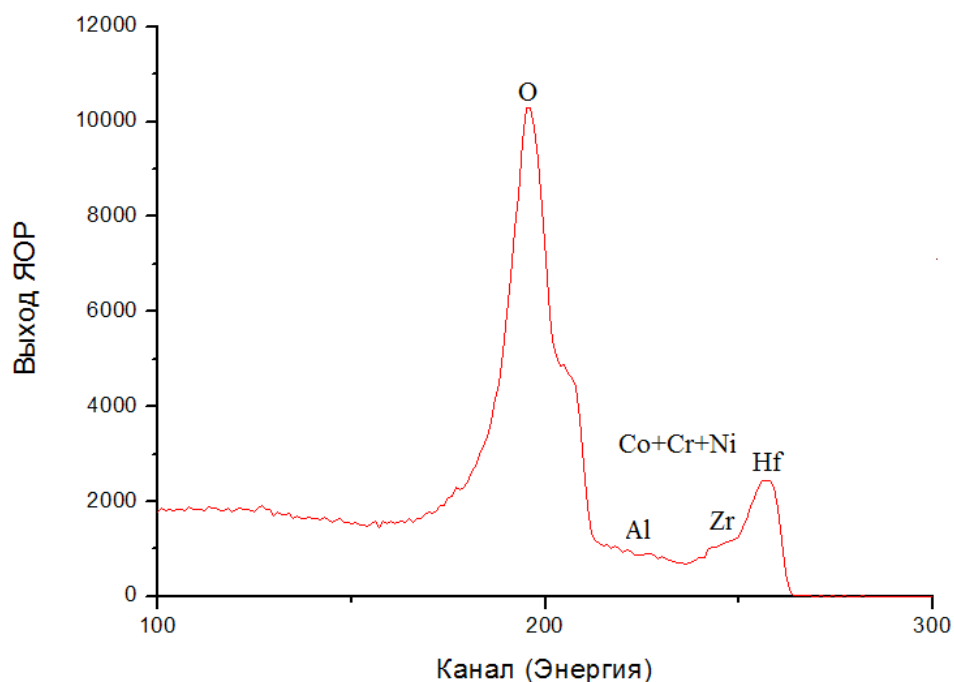


Рисунок 7.2 - Спектр ЯОР трехслойного покрытия $\text{NiCoCrAlY} + \text{ZrO}_2\text{-}7\% \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{HfO}_2\text{-}9\% \text{Y}_2\text{O}_3$ [38].

По данным рентгеновского микроанализа на поперечном срезе покрытия, полученном при травлении его верхних слоев ионами галлия (рис. 7.3, а), пограничный слой характеризуется смешанным составом, в котором содержание циркония уменьшается с постепенным увеличением содержания гафния. Толщина слоя достигает ~ 3 мкм (рис. 7.3 б), что во многом подтверждает данные ЯОР, поскольку данным методом толщина переходного слоя рассчитана без учета пористости. Толщина переходной зоны

характеризует средний размер микрочастиц в покрытии и зависит от типа, размера, скорости частиц порошка и шероховатости напыляемой поверхности.

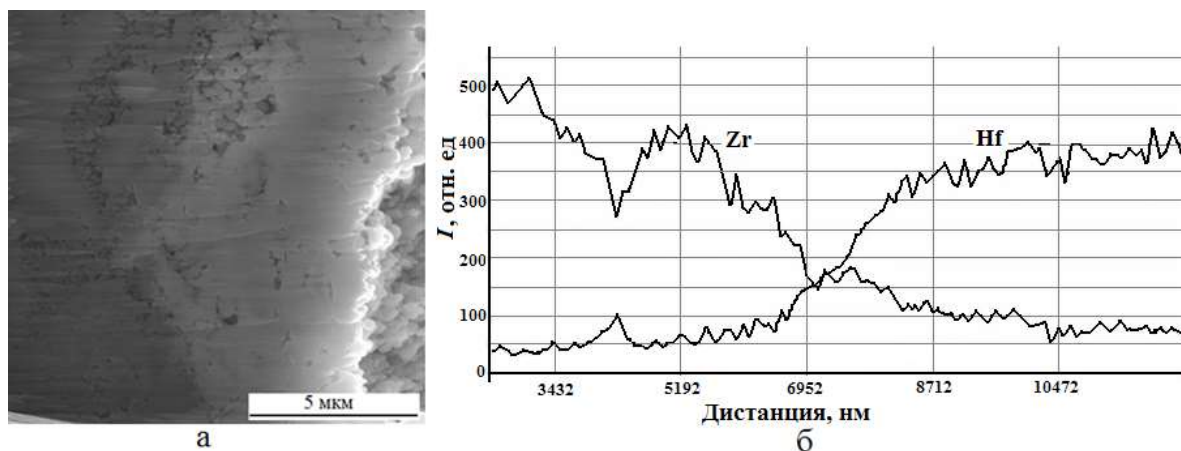


Рисунок 7.3 - Структура пограничной области между слоями $ZrO_2-7\%Y_2O_3$ и $HfO_2-9\%Y_2O_3$ (а) и распределение Zr и Hf вдоль линии (б) [35].

Структура поверхности трехслойного покрытия толщиной ~ 110 мкм характеризуется глобулярными выпуклыми областями и бороздами между ними (рис. 7.4, а). В верхнем слое из HfO_2 преобладают наночастицы размером $0,02 \div 0,05$ мкм (рис. 7.4, б). Наличие наночастиц в покрытии показывает, что в процессе напыления происходило образование паровой фазы напыляемого материала, поскольку средний размер исходных частиц порошка составлял $5 \div 40$ мкм. На рис. 7.4, в показана структура на поперечном шлифе покрытия, содержащего 3 четко разделенных слоя. В покрытии видны деформированные частицы и области с мелкодисперсной структурой.

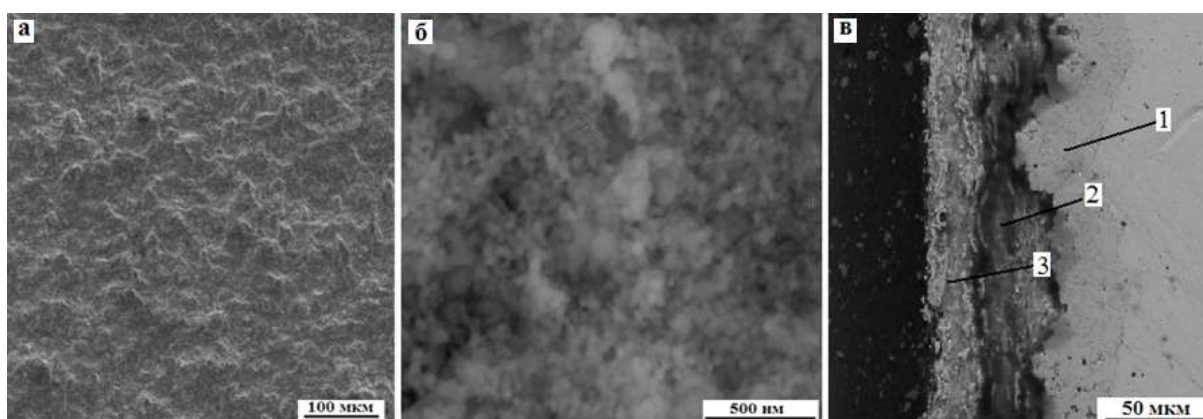


Рисунок 7.4 - Структура поверхности (а, б) и на поперечном шлифе (в) трехслойного теплозащитного покрытия. 1 – слой $NiCoCrAlY$, 2 – слой на основе диоксида циркония, 3 – слой на основе диоксида гафния [35].

Слой NiCoCrAlY (1) составляет ~ 45 мкм. Для него характерна плотная зернистая структура. Толщина срединного слоя $ZrO_2-7\%Y_2O_3$ составляет более 45 мкм, а верхнего слоя оксида гафния (3) ~ 35 мкм.

7.2.2 Нанесение трехслойных покрытий на макеты камер сгорания ЖРД

Трехслойные теплозащитные покрытия с толщинами 100 ± 10 мкм наносили на модельные камеры детонационного ЖРД (ДМК) из сплава БрХ08, разрабатываемого в НПО «Энергомаш». Перед напылением покрытий поверхности макетов подвергались пескоструйной обработке для удаления загрязнений частицами оксида алюминия в соответствии с отраслевым стандартом 92-1406-68 «Покрытия эрозионностойкие неметаллические». Для напыления внутренних стенок макета на его оси устанавливали плазмотрон, оснащенный направленным вниз соплом. Плазмотрон перемещали вдоль стенок вращающегося макета. Фотография процесса напыления на внутренние стенки макета приведена на рис. 7.5. В процессе напыления отработанная плазма остается внутри корпуса макета и может приводить к его перегреву. С целью предотвращения перегрева использовали синхронное с движением плазмотрона охлаждение атмосферным воздухом.



Рисунок 7.5 – Процесс напыления на внутреннюю поверхность макета камеры сгорания.

Фотография макета с нанесенным на него покрытием и плазмотрона, оборудованного соплом, направленным вниз, приведена на рис. 7.6.



Рисунок 7.5 - Плазмотрон и макет с нанесенным покрытием в рабочей камере плазменной установки.

Контроль толщины слоев покрытий проводили с помощью магнитного и вихретокового толщиномеров. Толщина покрытия немного ниже на расширяющейся части макета, что связано с закреплением на поверхности меньшего процента напыляемых частиц при напылении под углом.

В ОАО «НПО Энергомаш» в 2016-2017 гг. проводили испытания модельных камер, работающих в режиме непрерывной спиновой детонации. При покрытии огневых стенок ДМК слоем на основе никеля и керамическим покрытием из диоксида циркония с добавлением верхнего слоя диоксида гафния подогрев воды в трактах охлаждения уменьшается на 5% по сравнению с двухслойным покрытием без оксида гафния идентичной толщины. Наибольшие температуры газа при испытаниях достигали 3512 К у внутренней стенки и 3482 К у наружной стенки ДМК вблизи смесительной головки. Соответствующие температуры на поверхности покрытия составляли 1913 и 1885 К. В данной области наблюдалось локальное разрушение покрытия. Температура на поверхности покрытия в конце цилиндрического участка составляла 1254 и 1141 К при температуре газа 2390 и 2668 К у внутренней и внешней стенок камеры. Суммарное время наработки лучших камер составило 180 и 150 секунд, что сравнимо со временем работы первых ступеней.

7.2.3. Оценка термических напряжений в трехслойном покрытии

На рис. 7.6 показаны результаты моделирования термических напряжений, возникающих в трехслойном покрытии NiCoCrAlY/ 7YSZ/ 9YSH толщиной 150 мкм (при толщине слоев 50 мкм) при воздействии температуры со стороны поверхности 2100 К.

Толщины слоев и пористость (~30%) определены с помощью РЭМ и ЯОР. Для проведения оценки были взяты температурные зависимости КТР и модуля Юнга из работ [308-313].

Видно, что наибольшим растягивающим напряжениям подвержен верхний слой на основе оксида гафния, несмотря на наименьший в покрытии КТР, а наибольшие их значения возникают на границе слой оксида гафния-слой оксида циркония. Это может приводить к формированию сети микротрещин и локальному отслаиванию верхнего слоя, что и было получено при испытаниях.

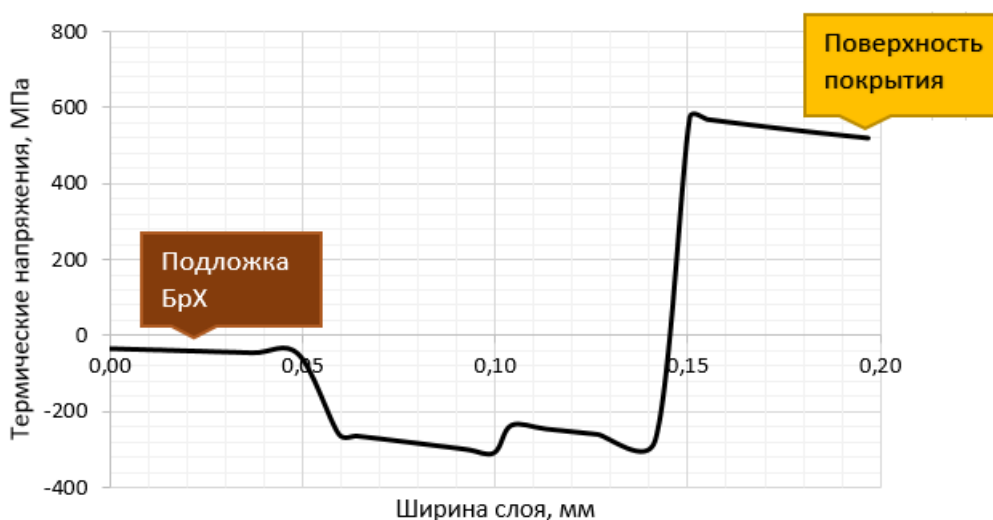


Рисунок 7.6 – Моделирование термических напряжений в трехслойном теплозащитном покрытии NiCoCrAlY/ 7YSZ/ 9YSH.

Для покрытия термические напряжения вдоль продольного направления больше, чем другие компоненты, что связано с тем, что каждый слой стеснен последующим. Кроме того, следует учитывать, что распределение напряжений по границам слоев неоднородно, что связано с неравномерностью их толщин и, как показано в [314], возрастают в областях пиков волнистости и уменьшается в областях впадин, а в [315] найдено, что значения напряжений в шероховатом керамическом слое примерно на два порядка выше, чем при более плавном интерфейсе, несмотря на то, что грубый интерфейс повышает начальную когезию слоев покрытия. Метод ЯОР показал неоднородность толщин слоев ~ 3 мкм, соизмеримую с размером микрочастиц в покрытии.

Формирование пятислойного теплозащитного покрытия при добавлении двух промежуточных слоев 7YSZ+NiCoCrAlY и 7YSZ+YSH в трехслойную композицию (рис. 7.1) способствует снижению термических напряжений при высокотемпературных испытаниях.

7.3. Формирование и исследование пятислойных теплозащитных покрытий различной толщины

Для улучшения функциональных свойств трехслойных ТЗП в них были добавлены промежуточные слои смешенного состава: $ZrO_2-7\% Y_2O_3+NiCoCrAlY$ и $ZrO_2-7\% Y_2O_3+HfO_2-9\% Y_2O_3$. В табл. 7.2 приведены режимы работы питателя порошка и плазмотрона при напылении покрытий.

Таблица 7.2 - Режимы работы порошкового питателя и плазмотрона для получения пятислойных покрытий

№	Напыляемый порошок	Напряжение на дозаторе, В	Толщина слоя порошка в питателе, мм	Количество проходов плазмотрона	Общая толщина покрытия, мкм
1	NiCoCrAlY	10	10	25	60±5
	ZrO ₂ -7% Y ₂ O ₃ +NiCoCrAlY	8	10		
	ZrO ₂ -7% Y ₂ O ₃	15	10		
	ZrO ₂ -7% Y ₂ O ₃ + HfO ₂ -9% Y ₂ O ₃	15	10		
	HfO ₂ -9% Y ₂ O ₃	15	10		
2	NiCoCrAlY	10	20	50	100±5
	ZrO ₂ -7% Y ₂ O ₃ +NiCoCrAlY	8	20		
	ZrO ₂ -7% Y ₂ O ₃	15	20		
	ZrO ₂ -7% Y ₂ O ₃ + HfO ₂ -9% Y ₂ O ₃	15	20		
	HfO ₂ -9% Y ₂ O ₃	15	20		
3	NiCoCrAlY	10	30	75	150±5
	ZrO ₂ -7% Y ₂ O ₃ +NiCoCrAlY	15	30		
	ZrO ₂ -7% Y ₂ O ₃	15	30		
	ZrO ₂ -7% Y ₂ O ₃ + HfO ₂ -9% Y ₂ O ₃	15	30		
	HfO ₂ -9% Y ₂ O ₃	15	30		

Для формирования покрытия в непрерывном цикле напыляемые порошки засыпали в порошковый питатель послойно. Смеси порошков 50%ZrO₂-7% Y₂O₃+50%NiCoCrAlY и 50%ZrO₂-7% Y₂O₃+50% HfO₂-9% Y₂O₃ готовили с использованием шаровой мельницы.

7.3.1. Структура пятислойных покрытий

Толщины пятислойных покрытий составляют 60...150 мкм. Структура пятислойного теплозащитного покрытия толщиной 150 мкм на поперечном шлифе приведена на рис. 7.7, а. В покрытии можно выделить три основные области, соответствующие металлическому слою (рис. 7.7, б), более пористому керамическому слою (рис. 7.7, г) и металлокерамическому слою 7YSZ+NiCoCrAlY на границе керамический слой - связующий слой (рис. 7.7, в). Керамический слой имеет целостную структуру без видимого разделения на слои 7YSZ, 9YSH и 7YSZ+9YSH, содержит деформированные частицы микронного размера и наноструктурные области между ними (рис.7.7, г).

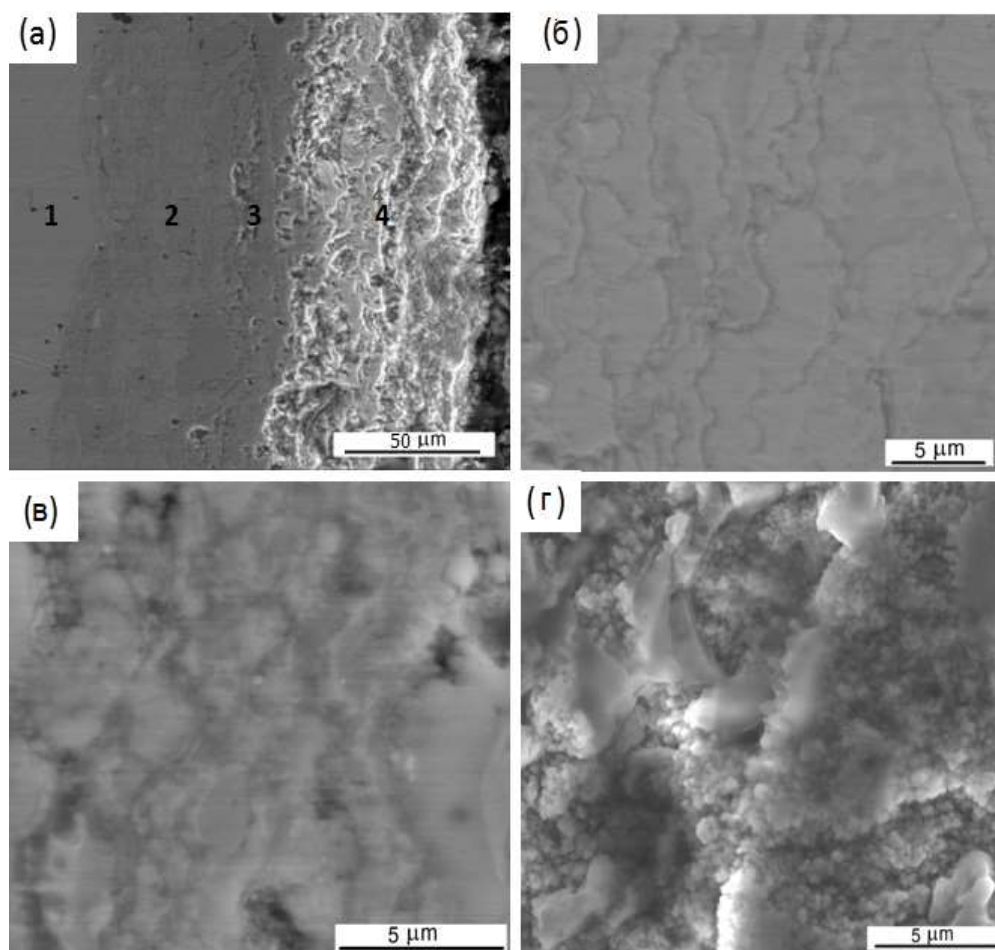


Рисунок 7.7 - Изображения РЭМ во вторичных электронах поперечной структуры покрытия NiCoCrAlY/7YSZ+ NiCoCrAlY/ 7YSZ/ 7YSZ+9YSH/9YSH толщиной 150 мкм (а) и слоев покрытия: металлического (б), металлокерамического (в) и керамического (г). 1 – основа БрХ1, 2–металлический слой, 3–металлокерамический слой, 4 – керамический слой [18].

Полученные плазменные покрытия обладают комбинированной структурой, содержащей элементы как слоистого газотермического покрытия, так и структуры покрытия, формируемого объединенным методом плазменного напыления и физического осаждения их газовой фазы. Формирование комбинированной структуры связано с тем, что мощность плазмотрона (до 10 кВт) была недостаточна для роста столбчатой структуры из паровой фазы, а в напыляемом потоке присутствуют различные типы частиц: оплавленные, диспергированные, сфероидизованные.

Исследование элементного состава пятислойных теплозащитных покрытий NiCoCrAlY/7YSZ+ NiCoCrAlY/ 7YSZ/ 7YSZ+9YSH/9YSH с толщинами 60 и 100 мкм проведено методом спектрометрии ЯОП протонов с энергией 7.55 МэВ. Переходы от пиков Hf к Zr на спектрах ЯОП становятся более пологими, по сравнению с трехслойным покрытием NiCoCrAlY/7YSZ/9YSH, в особенности для более толстого покрытия, что подтверждает плавное изменение состава, т.е. градиентную структуру. Также более пологой становится левая часть пика кислорода, которая характеризует переходный металлокерамический слой NiCoCrAlY +7YSZ (рис. 7.8).

При моделировании спектров ЯОП покрытия толщиной 60 и 100 мкм были условно разделены на пять слоев различного состава (табл. 7.3). Массовые толщины слоев NiCoCrAlY + 7YSZ и 7YSZ+ 9YSH превышают толщины основных слоев. Это связано с наличием дополнительных переходных зон смешанного состава на границах исследуемых слоев, характеризующих средний размер микрочастиц в покрытии. Их толщина составляет ~2 мкм. Слой NiCoCrAlY+7YSZ толще слоя 7YSZ+ 9YSH, что можно объяснить более высокой пористостью керамического слоя и наличием более толстой переходной зоны на границе с NiCoCrAlY. Для покрытия толщиной 100 мкм переход между пиками гафния и циркония в спектрах ЯОП практически сглаживается (рис. 7.8, б), что говорит о большой толщине как переходных, так и основных слоев покрытия. Из-за толстого оксидного слоя сигнал от NiCoCrAlY подавлялся, а глубина анализа не достигла границы покрытие–основа, в связи, с чем моделирование проводили по четырем слоям различного состава (табл. 7.3). Толщина переходного слоя 7YSZ+ 9YSH увеличивается до 20 мкм, а NiCoCrAlY+7YSZ составляет более 15 мкм.

Таким образом, массовые толщины пятислойных покрытий значительно уступают геометрическим. Геометрическая толщина керамического слоя покрытия 1 составляет ~ 25 мкм, а массовая ~17 мкм. В случае покрытия 2 геометрическая толщина ~50 мкм, а массовая ~40 мкм. Значительные расхождения между массовой и геометрической толщинами допускают достаточно высокую пористость покрытий 20–30%, однако она ниже, чем для керамического слоя трехслойного покрытия (до 40%), рассмотренного ранее. Высокую

пористость можно объяснить наличием наноструктурных областей в покрытиях, для которой характерно высокое содержание мелких пор и пустот на границах кристаллитов. Разница между геометрическими и массовыми толщинами менее значительна в случае более толстого покрытия. Это следствие эффектов спекания частиц покрытия в процессе напыления последующих верхних слоев, что уменьшает долю пустот в них.

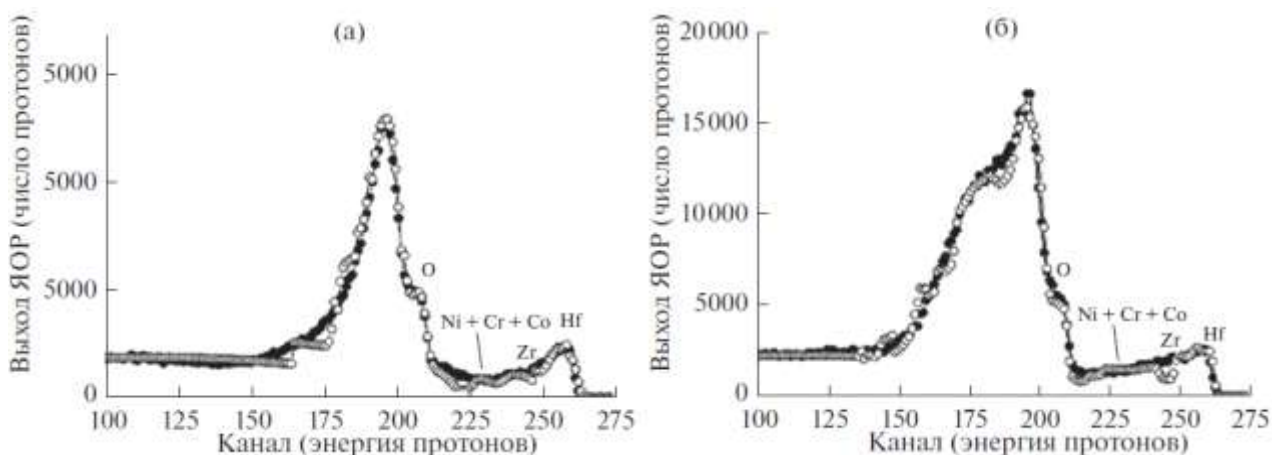


Рисунок 7.8 - Спектры ЯОР пятислойных теплозащитных покрытий с геометрической толщиной 60 (а) и 100 мкм (б).

Таблица 7.3 - Результаты моделирования состава по глубине пятислойных теплозащитных покрытий по данным ЯОР

№	Геометрическая толщина покрытия, мкм	Слой	Состав	Массовая толщина, мкм
1	60	1	HfO ₂	4 мкм
		2	HfO ₂ +ZrO ₂	9 мкм
		3	ZrO ₂	4 мкм
		4	ZrO ₂ + NiCoCrAl	11 мкм
		5	NiCoCrAlY	10 мкм
2	100	1	HfO ₂	10 мкм
		2	HfO ₂ +ZrO ₂	25 мкм
		3	ZrO ₂	5 мкм
		4	ZrO ₂ + NiCoCrAlY	>15 мкм

Можно предположить, что при напылении слоя 7YSZ+9YSH сформировались композитные области тройной системы ZrO₂-HfO₂-Y₂O₃. При плавлении и диспергировании смеси порошков оксидов циркония и гафния могло происходить формирование как паровой фазы, так и композитных частиц. Система ZrO₂-HfO₂-Y₂O₃ не уступает по механическим свойствам стабилизированному диоксиду циркония. Фаза *t'* данной системы характеризуется особыми дефектными микроструктурными признаками,

такими как двойниковые зерна и антифазные границы. Эти микроструктурные элементы, отсутствующие в стандартном покрытии на основе оксида циркония, могут действовать как места девиации трещин и, таким образом, улучшать прочность покрытия [205]. Однако, при температуре более 1200 °С при высоком содержании оксида гафния ($\geq 50\%$) может происходить превращение $t'-t + c + m$.

7.3.2 Исследование адгезионной прочности многослойных покрытий

Оценку адгезионной прочности проводили методом скретч-тестирования. Измеряли критическую нагрузку разрушения покрытий при вдавливании алмазного индентора типа «Роквелл» с радиусом острия 2 мкм при нагрузке от 1 до 200 Н и скорости нагрузки 100 Н/мин. Длины царапин составляли 10 мм. Эксперименты по царапанию проводили трижды для различных покрытий (60, 100, 150 мкм).

На рис. 7.9 представлены графики зависимости коэффициента трения μ , глубины проникновения индентора R_d и сигнала акустической эмиссии от нагрузки на индентор. Сравнение этих зависимостей с РЭМ-изображениями полученных царапин (рис. 7.10) и данными рентгеновского микроанализа показало, что критическая нагрузка разрушения покрытий составляет 66–160 Н (табл. 7.4). Участки царапин, соответствующие разрушению нижнего слоя покрытия при критической нагрузке, выделены красными квадратами на рис. 7.10.

Таблица 7.4 - Критическая нагрузка разрушения покрытий, ширина царапин и глубина проникновения индентора при критической нагрузке для покрытий с толщинами 60 – 150 мкм.

Толщина покрытия	Слой покрытия	Критическая нагрузка разрушения, Н	Ширина царапины, мкм	Глубина проникновения, мкм
50	Керамический слой	45	327	30
	Металлический слой	70	433	60
100	Керамический слой	78	490	70
	Металлический слой	110	620	100
150	Керамический слой	70	300	100
	Металлический слой	160	633	150

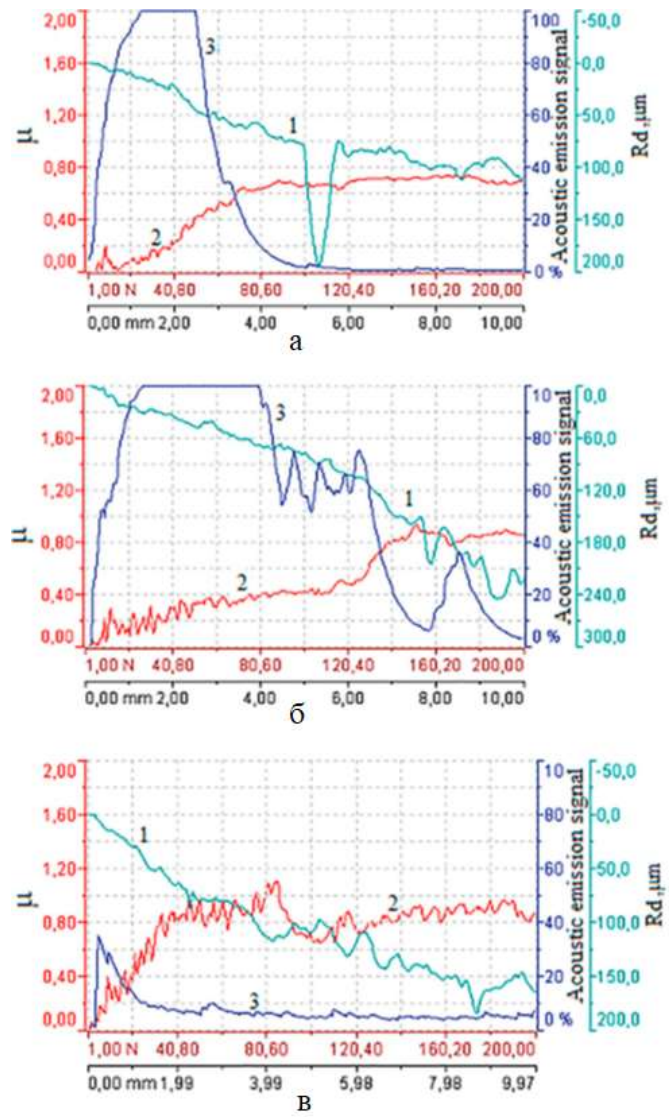


Рисунок 7.9 – Графики зависимости коэффициента трения μ (2), глубины проникновения индентора R_d (1) и сигнала акустической эмиссии (3) от нагрузки на индентор для покрытий с толщинами 60 (а), 100 (б) и 150 мкм (в).

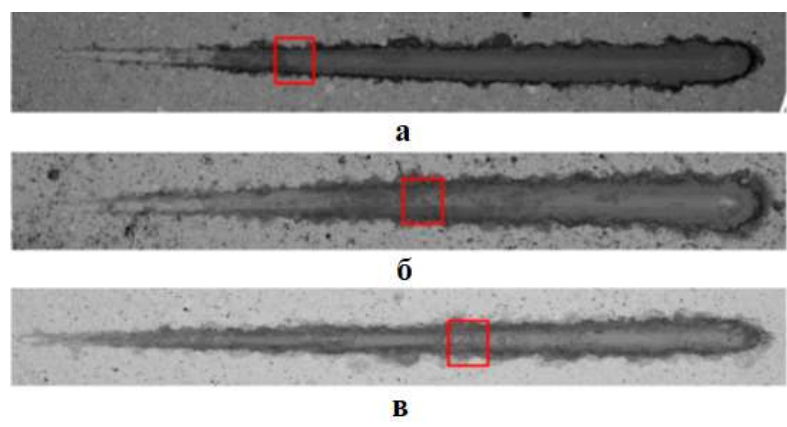


Рисунок 7.10 – Изображения РЭМ царапин для покрытий с толщинами 60 (а), 100 (б) и 150 мкм (в). На рисунке выделены области разрушения нижнего слоя покрытий.

В начале тестирования для всех пятислойных покрытий происходило увеличение сигнала акустической эмиссии, что связано с разрушением слоя оксида гафния при критической нагрузке ~25 Н для покрытия толщиной 150 мкм и ~ 20 Н для 50 и 100 мкм покрытий. Коэффициент трения увеличивается до ~ 0,8 с увеличением глубины проникновения индентора и нагрузки. Сравнение с данными РЭМ показали, что увеличение коэффициента трения до 0,8 соответствует переходу к материалу подложки. Разрушению керамического слоя соответствуют критические нагрузки ~ 45, 78 и 70 Н для 50, 100 и 150 мкм покрытий. В этом случае, несмотря на увеличение толщины верхнего слоя покрытия, критическая нагрузка разрушения не возрастала. Это может быть связано с увеличением пористости покрытия толщиной 150 мкм. Исследования царапин показало, что разрушение покрытий происходило локально, без образования продольных трещин и отслаивания.

Полученные данные позволяют предположить, что критическая нагрузка разрушения покрытий во многом определялась толщиной металлокерамического и металлического слоев, поскольку увеличение общей толщины до 150 мкм не привело к увеличению критической нагрузки разрушения керамического слоя, однако, критическая нагрузка разрушения всего покрытия выросла по сравнению с 100 мкм покрытием.

Исследование микроструктуры областей царапин, соответствующих разрушению различных слоев пятислойного покрытия проводили с помощью РЭМ (рис. 7.11). Стартовый участок царапины соответствует разрушению верхнего слоя 9YSH (рис. 7.11, а). Для него можно выделить 2 типа областей с различным характером разрушения. Разрушение наноструктурных областей (1) происходит постепенно, без растрескивания, а в областях крупных деформированных частиц (2) – с образованием локальных микротрещин. При увеличении нагрузки на индентор, в области, соответствующей 7YSZ, появляются поперечные микротрещины. Распространение трещин происходит по границам кристаллитов покрытия (3). При достижении металлокерамического слоя (рис. 7.11, с) длина и ширина трещин увеличивается (4), а при переходе к металлическому слою, характер разрушения меняется, происходит отслаивание отдельных частиц покрытия (5).

Испытания методом скретч-тестирования пятислойного NiCoCrAlY/7YSZ+NiCoCrAlY/7YSZ/7YSZ+9YSH/9YSH и трехслойного покрытия NiCoCrAlY/7YSZ/9YSH с толщинами ~ 100 мкм показали, что наличие дополнительных переходных слоев 7YSZ+NiCoCrAlY и 7YSZ+ 9YSH улучшило

прежде всего когезионные характеристики покрытия. Трехслойное покрытие имело значительно большую площадь участков отслаивания вдоль царапин (рис. 7.12).

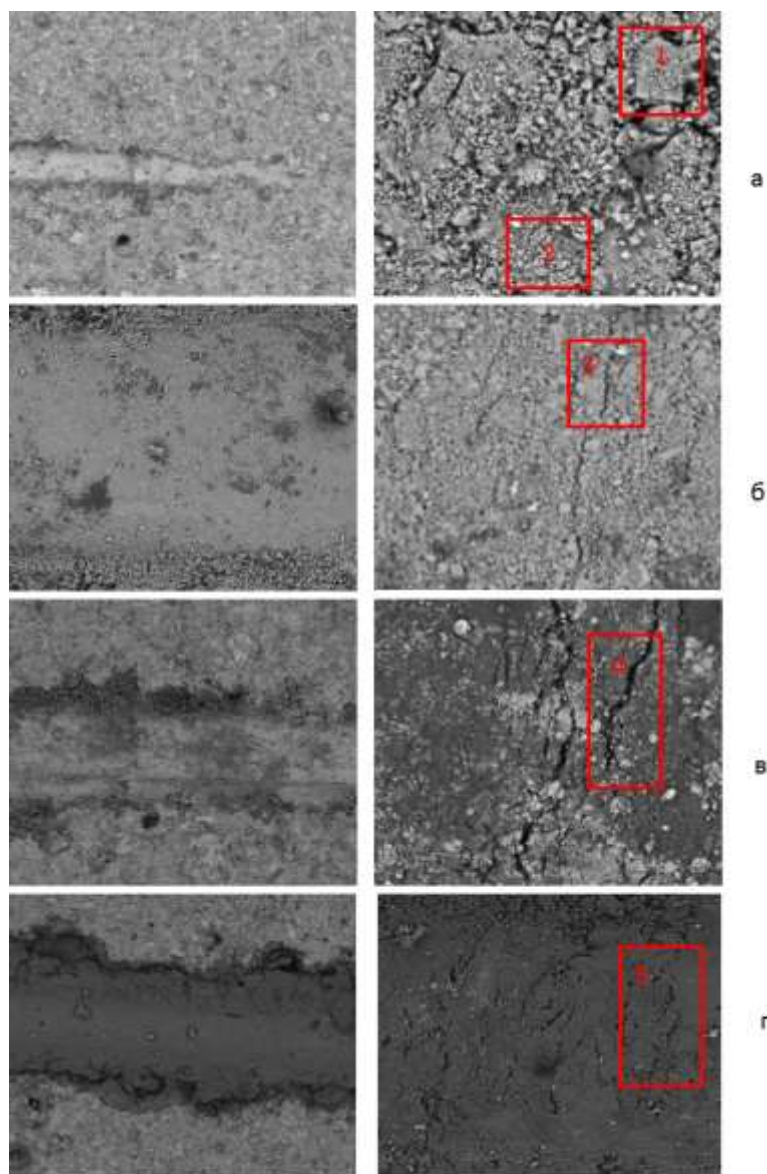


Рисунок 7.11 – Разрушение различных слоев покрытия: а – слоя 9YSH, б – слоя 7YSZ, в – слоя 7YSZ+NiCoCrAlY, г – слоя NiCoCrAlY.

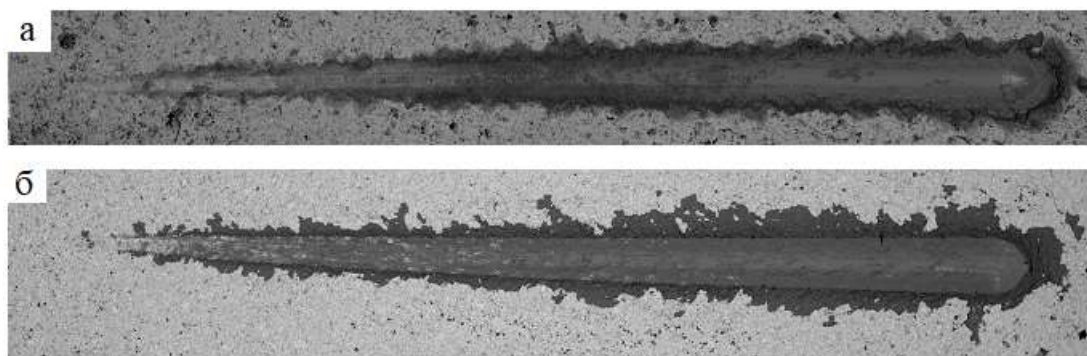


Рисунок 7.12 – Результаты скретч-тестирования пятислойного (а) и трехслойного покрытия (б).

Адгезия покрытие/подложка пятислойной структуры улучшилась примерно на 15 Н по сравнению с трехслойным покрытием.

7.4. Анализ по глубине пятислойного покрытия с помощью метода рентгеновской дифракции

Фазовый состав различных слоев пятислойного теплозащитного покрытия толщиной ~ 150 мкм определяли методом рентгеновской дифракции при послойном удалении материала покрытия и контроле изменения массы и толщины образцов. Для верхнего слоя покрытия $\text{HfO}_2\text{-9\%Y}_2\text{O}_3$ характерна кубическая модификация. При углублении в структуру покрытия появляется тетрагональная фаза (слои $\text{ZrO}_2\text{-7\%Y}_2\text{O}_3 + \text{HfO}_2\text{-9\%Y}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2\text{-7\%Y}_2\text{O}_3$). Для слоя $\text{ZrO}_2\text{-7\%Y}_2\text{O}_3$ в области рефлекса (311) наблюдается широкий пик, который соответствует наложению рефлексов (311) кубической фазы и (103), (211) рефлексов тетрагональной фазы, однако, пик (311) менее интенсивный, чем для дифрактограмм вышележащих слоев, что говорит о преобладании тетрагональной модификации (рис. 7.13). При углублении в покрытие на 100 мкм на дифрактограммах появляются рефлексы, соответствующие слою NiCoCrAlY .

В табл. 7.5 приведены результаты оценки параметра тетрагональности и размера области когерентного рассеяния (ОКР) с указанием параметров кристаллической решетки a и c на различных расстояниях от поверхности покрытия. Параметр a тетрагональной фазы постепенно уменьшается с увеличением параметра c , а затем, предположительно, при переходе к металлокерамическому слою происходит рост c с уменьшением a . Параметр тетрагональности кристаллической решетки возрастает при переходе от слоя $7\text{YSZ}+9\text{YSH}$ к слою YSZ , а затем уменьшается при переходе к слою $7\text{YSZ}+\text{NiCoCrAlY}$. Результаты оценки размера субзерна по области когерентного рассеяния методом рентгеновской дифракции показали наименьшие размеры для слоя NiCoCrAlY (~ 210 Å). Для нанокomпозитных слоев оцененный размер субзерна составил ~ 277 Å ($7\text{YSZ}+\text{NiCoCrAlY}$) и ~ 325 Å ($7\text{YSZ}+9\text{YSH}$), и выше для слоев 7YSZ и 9YSH .

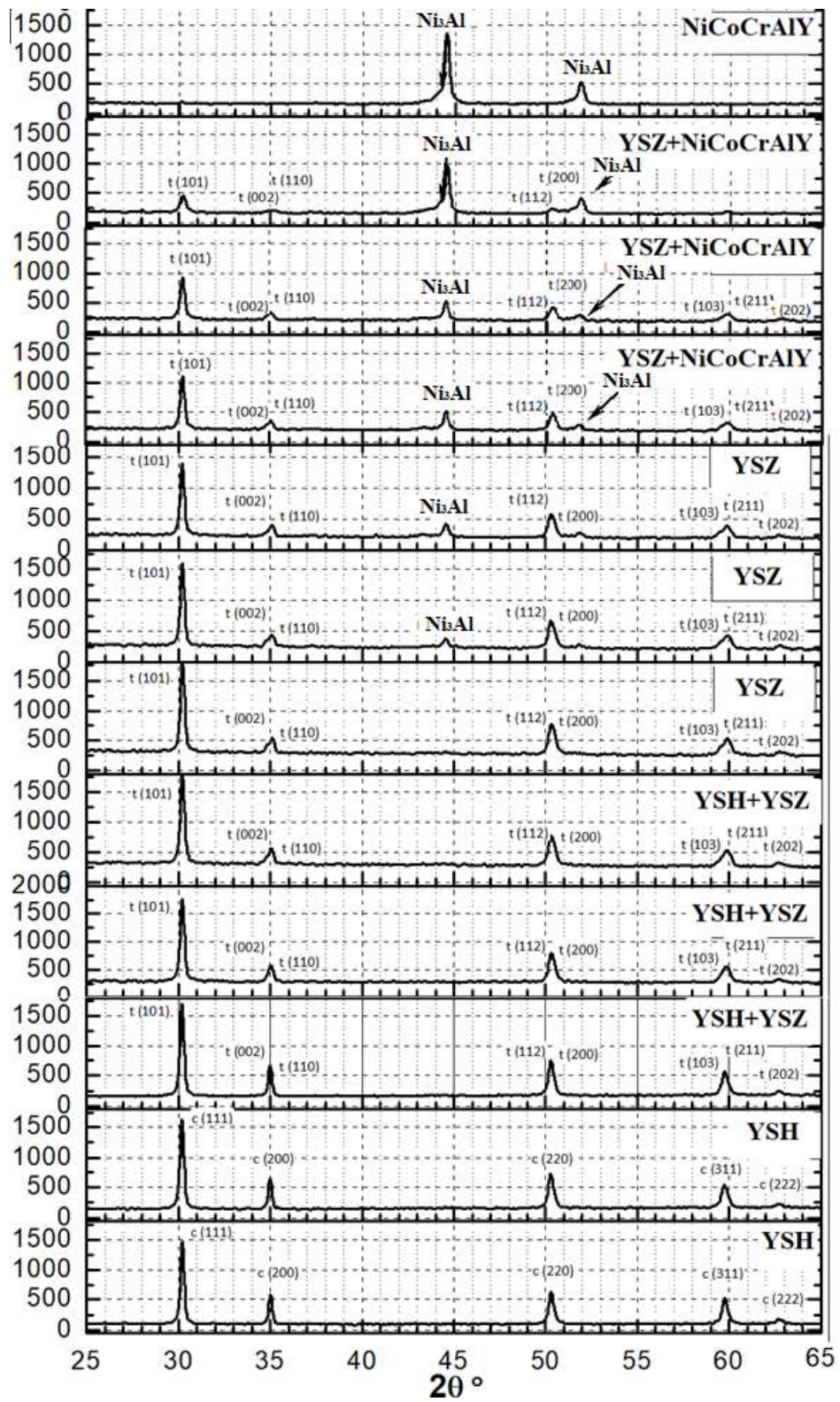


Рисунок 7.13 - Спектры рентгеновской дифракции пятислояного покрытия при послойном анализе.

Таблица 7.5. - Параметры кристаллической решетки a и c , параметр тетрагональности и область когерентного рассеяния на различной глубине от поверхности покрытия. m – масса образца с покрытием.

Слой покрытия	m , г	a , Å	c , Å	Параметр тетрагональности, $c/(\sqrt{2}a)$	ОКР (101), Å
9YSH	12,730	5,1368		1	361
	12,707	5,1361		1	350
9YSH+7YSZ	12,693	3.628	5.138	1,0016	325
	12,627	3.619	5.149	1,0061	337
	12,603	3.619	5.163	1,0088	330
7YSZ	12,566	3.618	5.163	1,0090	351
	12,537	3.618	5.159	1,0082	354
7YSZ+NiCoCrAlY	12,523	3.618	5.169	1,0102	323
	12,507	3.625	5.151	1,0050	309
	12,496	3.625	5.150	1,0045	292
	12,452	3.623	5.153	1,0057	277

Оценки содержания оксида иттрия в твердом растворе по значениям параметра тетрагональности показали 6-8 мол.% для слоев 9YSH+7YSZ и 7YSZ, ~ 11 мол.% для 9YSH и уменьшается до 5 мол.% в верхней области слоя 7YSZ+NiCoCrAlY. Полученные результаты рентгенофазового анализа соответствуют данным анализа размера частиц слоев, проведенного с помощью РЭМ. Некоторое уменьшение размера субзерна для композитных слоев позволяет предположить формирование областей смешенного состава, например, тройной системы ZrO_2 - HfO_2 - Y_2O_3 .

7.5 Исследование шероховатости пятислойных покрытий

Шероховатость поверхности ТЗП является его важной характеристикой, поскольку влияет на тепловой поток, проходящий через покрытие, а также его износостойкость. Измерение шероховатости поверхности покрытий проводилось профильным методом с помощью контактного профилометра при следующих условиях:

- скорость подачи блока привода – 0,25 мм/с;
- базовая длина профиля – 2,5 мм;

– измерительное усилие – 4 мН.

Средние значения параметров шероховатости поверхности, определенные по результатам измерений в 5 точках поверхности образца, приведены в табл. 7.6. Наибольшие высоты волнистости W_{\max} поверхности покрытий с толщинами 60, 100 и 150 мкм в среднем составляют 16,6 мкм, 21,7 мкм и 33,6 мкм, соответственно. Относительная опорная длина профиля t_p (на уровне средней линии) составляет ~ 50 %, 47% и 52% для исследованных покрытий.

Таблица 7.6 – Средние значения параметров шероховатости поверхности, определенные по результатам измерений в 5 областях.

Толщина покрытия, мкм	Параметры шероховатости					
	R_a , мкм	R_z , мкм	R_{\max} , мкм	S_m , мкм	S , мкм	R_{sk}
60	5,54	39,1	47,7	396	118	0,19
100	5,44	38,8	54,1	439	126	0,55
150	5,86	41,2	60,1	351	110	0,43

Наибольшая высота волнистости, как и максимальный размер неровностей поверхности увеличивается с толщиной покрытия, что объясняется накоплением эффектов шероховатости исходной поверхности подложки и неоднородности толщин слоев. Шероховатость поверхности покрытий с толщинами 60 и 100 мкм практически не отличается. Параметр R_a несколько выше для покрытия толщиной 60 мкм, что может определяться влиянием исходной шероховатости поверхности подложек после пескоструйной обработки. Наибольшей шероховатостью характеризуется покрытие толщиной 150 мкм. Увеличение шероховатости более толстого покрытия может быть связано также закреплением на поверхности периферийных не полностью расплавленных частиц с твердым центром и входом их в структуру покрытия, а также увеличением пористости. Также в процессе напыления мог происходить отрыв частично расплавленных частиц, приводящий к появлению в покрытии впадин.

В [314] показано, что для приблизительно одинакового шага волнистости поверхности, диапазоны колебаний нормальных термических остаточных напряжений на границе слоев ТЗП увеличиваются с амплитудой (высотой волнистости). При той же амплитуде диапазоны колебаний нормальных термических остаточных напряжений уменьшаются с увеличением длины периода волнистости. В данном случае, мы имеем

наибольший параметр S_m для 100 мкм покрытия, в то же время, W_{max} для него ниже, чем для 150 мкм покрытия. Если предположить, что переходные области между слоями покрытий соизмеримы с параметром шероховатости Ra поверхности, то покрытие 100 мкм должно продемонстрировать большую стойкость при тепловых испытаниях

7.6. Исследования теплофизических свойств и термоциклические испытания нанокompозитного пятислойного покрытия

7.6.1. Результаты тепловых испытаний

Исследования теплофизических свойств и термоциклической стойкости проведены по схеме, разработанной в АО ГНЦ «Центр Келдыша» (патент №2587524 «Установка для определения коэффициента теплопроводности и ресурсных характеристик теплозащитных покрытий») [53]. Метод позволяет исследовать теплопроводность при температурах, приближенных к рабочим в изделиях РКТ (Глава 2).

Для исследования теплопроводящих свойств при различных температурах на поверхности покрытия эксперименты проводили на различных расстояниях (24, 16 и 8 мм) от плазмотрона. Основным параметром, позволяющим оценить тепловое сопротивление покрытия, является ΔT , определяющим отношение теплового потока, отведенного в систему охлаждения от исходного. Средние значения ΔT для пятислойного покрытия толщиной 100 мкм приведены в табл. 7.7. По полученным ΔT определены температуры на внешней границе покрытий и эффективный коэффициент теплопроводности керамического слоя.

Таблица 7.7 - Исследование термобарьерных свойств пятислойного покрытия толщиной 100 мкм.

Расстояние от плазмотрона, мм	ΔT_{cp}	Температура, К	λ , Вт/м·К	Отношение тепловых потоков, прошедших образец с покрытием и без покрытия в систему охлаждения
24	25,5	1500	0,24	0,72
16	30,8	1850	0,30	0,63
8	47,7	2150	0,42	0,58

По полученным данным найдено увеличение теплопроводности покрытия с увеличением температуры, что связано, в том числе, с твердофазным спеканием структуры. Достаточно низкие значения теплопроводности керамического слоя могут объясняться наличием переходного слоя $ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3$, где произошла частичная замена иона Zr^{4+}

ионом Hf^{4+} , что является дополнительными рассеивающими центрами фононов, а также наноструктурных областей и достаточно высокой пористости (~20%). В других работах, посвященных формированию покрытий на основе оксида гафния, увеличение теплопроводности керамического слоя после тепловых испытаний также было отмечено. К примеру, в [122, 123] 15YSH и 25YSH плазменные покрытия показали увеличение теплопроводности от 0,6 Вт/м·К до 1 и 0,8 Вт/м·К соответственно. В [136] теплопроводность покрытия $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$, полученного методом электронно-лучевого осаждения, составляла ~0,5 Вт/м·К до отжига и ~ 1 Вт/м·К после отжига при температурах 1200–1400 °С.

Моделирование термических напряжений, возникающих в пятислойном покрытии толщиной 150 мкм (толщина слоев ~ 30 мкм) при температуре на поверхности 2100 К, проведено с помощью программы Comsol Multiphysics. На рис. 7.14 показаны результаты оценки термических напряжений, соответствующие различным слоям покрытия. Данные пористости покрытий были взяты по результатам исследования методом ЯОР (~20%), а температурные зависимости КТР и модуля Юнга из работ [308-313].

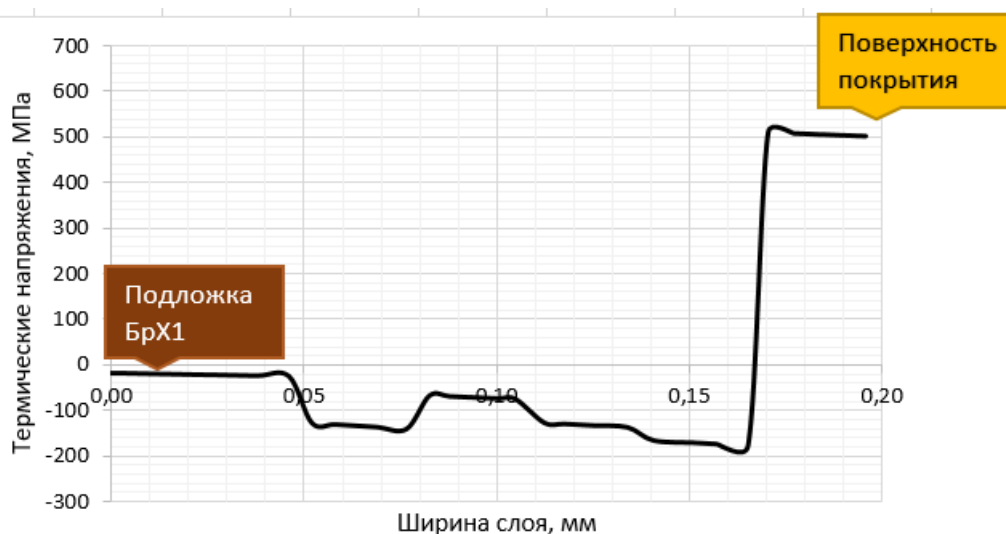


Рисунок 7.14 – Моделирование термических напряжений в пятислойном покрытии толщиной 150 мкм при температуре на поверхности 2100 К.

Как и в случае трехслойного покрытия наибольшие растягивающие напряжения получены в верхнем слое, однако, они приблизительно на 200 МПа ниже, по сравнению с трехслойным покрытием NiCoCrAlY/ 7YSZ/ 9YSH толщиной 150 мкм (при толщине слоев 50 мкм). Сжимающие напряжения в нижележащем слое так же меньше приблизительно на 100 МПа.

Термоциклические испытания (30 циклов) при тепловом потоке $\sim 10^6 - 10^7$ Вт/м² по схеме, приведённой на рис. 2.17 (Глава 2), не привели к разрушению структуры покрытий. В процессе испытаний происходило постепенное увеличение разницы температур во входной и выходной магистралях системы охлаждения, что показывает некоторое ухудшение теплового сопротивления покрытий, в наибольшей степени для 60 мкм покрытия (рис. 7.15). После испытаний произошло увеличение развитости рельефа поверхности покрытий, что проявляется в углублении и расширении борозд между крупными деформированными частицами. Найдено увеличение параметра шероховатости R_a , максимальной высоты волнистости и отдельных неровностей. В покрытии толщиной 60 мкм появились отдельные микротрещины, не образующие сеть. Их формирование могло происходить, к примеру, в результате взаимной диффузии материалов слоев.

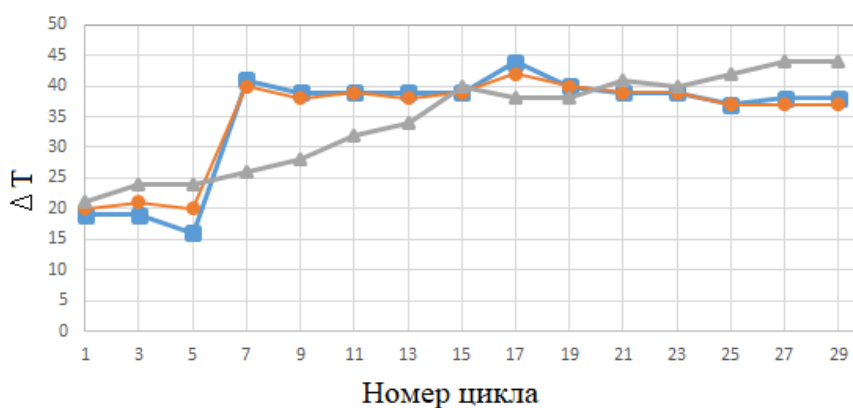


Рисунок 7.15 – Изменение ΔT от цикла к циклу для покрытий толщиной 60 (▲), 100 (■) и 150 мкм (●).

В процессе испытаний при тепловом потоке $\sim 10^7$ Вт/м² наименьший рост ΔT замечен для покрытия толщиной 150 мкм, однако плотность микротрещин для него больше, чем для 100 мкм покрытия. Несмотря на то, что возрастание толщины покрытия увеличивает его тепловое сопротивление, это приводит и к увеличению в нем напряжений, вызванных разницей теплового расширения керамики и бронзового сплава. Ухудшение термического сопротивления покрытий связано с увеличением теплопроводности из-за высокотемпературного спекания структуры и появления трещин (рис. 7.16). В результате могла происходить диффузия материала металлического слоя в керамический

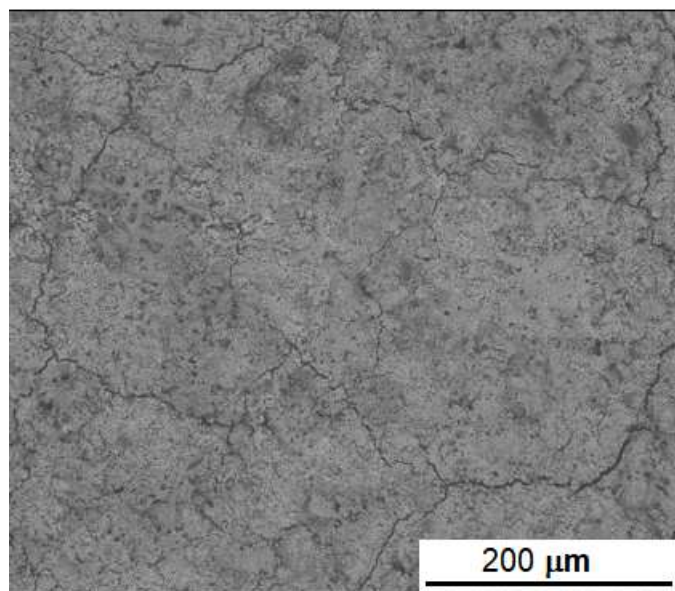


Рисунок 7.16 – Структура пятислоного покрытия толщиной 100 мкм после термоциклических испытаний при тепловом потоке 10^7 Вт/м².

В случае покрытия толщиной 60 мкм произошло частичное отслаивание верхнего керамического слоя покрытия. Образование подобных дефектов обычно начинается с формирования сети микротрещин, усиливающих воздействие внешней среды на материал основы, что приводит к их расширению и местному разрушению покрытия. Это может быть также связано с недостаточной толщиной теплозащитного слоя, что вызвало увеличение температуры переходного слоя, его плавление и отслаивание покрытия. Причиной возникновения отслаиваний может также служить высокая пористость, в особенности наличие вертикальных сквозных пор, способствующих проникновению внешней среды к материалу основы, приводящему к изменению ее химического состава. Данный дефект ограничивает срок службы покрытия из-за ухудшения термобарьерных свойств при частичной потере верхнего слоя. Причины возникновения сети трещин такие же, как в случае дефектов местного отслаивания, однако, факторы воздействия внешней среды не настолько сильны. К тому же, может происходить возникновение сети трещин только на верхнем слое покрытия, что позволит покрытию еще проработать некоторое количество термоциклов.

7.6.2. Структура покрытий после термоциклических испытаний

В результате испытаний при тепловом потоке 10^6 - 10^7 Вт/м² в покрытиях произошло увеличение размера частиц. Спекание покрытия уменьшило зазоры между частицами,

произошла рекристаллизация его структуры, рост зерна. Сравнение структур и распределения частиц по размеру для покрытия толщиной 60 мкм до и после испытаний приведено на рис. 7.17.

Параметры шероховатости пятислойного покрытия толщиной 60 мкм после испытаний приведены в табл. 7.8. Относительная опорная длина профиля t_p (на уровне средней линии) в среднем (по 5 измерениям) составляет 49 %. Наибольшая высота волнистости W_{max} в среднем составляет 21,6 мкм. Среднее арифметическое отклонение профиля поверхности R_a составляет 5,16 мкм, высота неровностей профиля по десяти точкам R_z - 39,3 мкм.

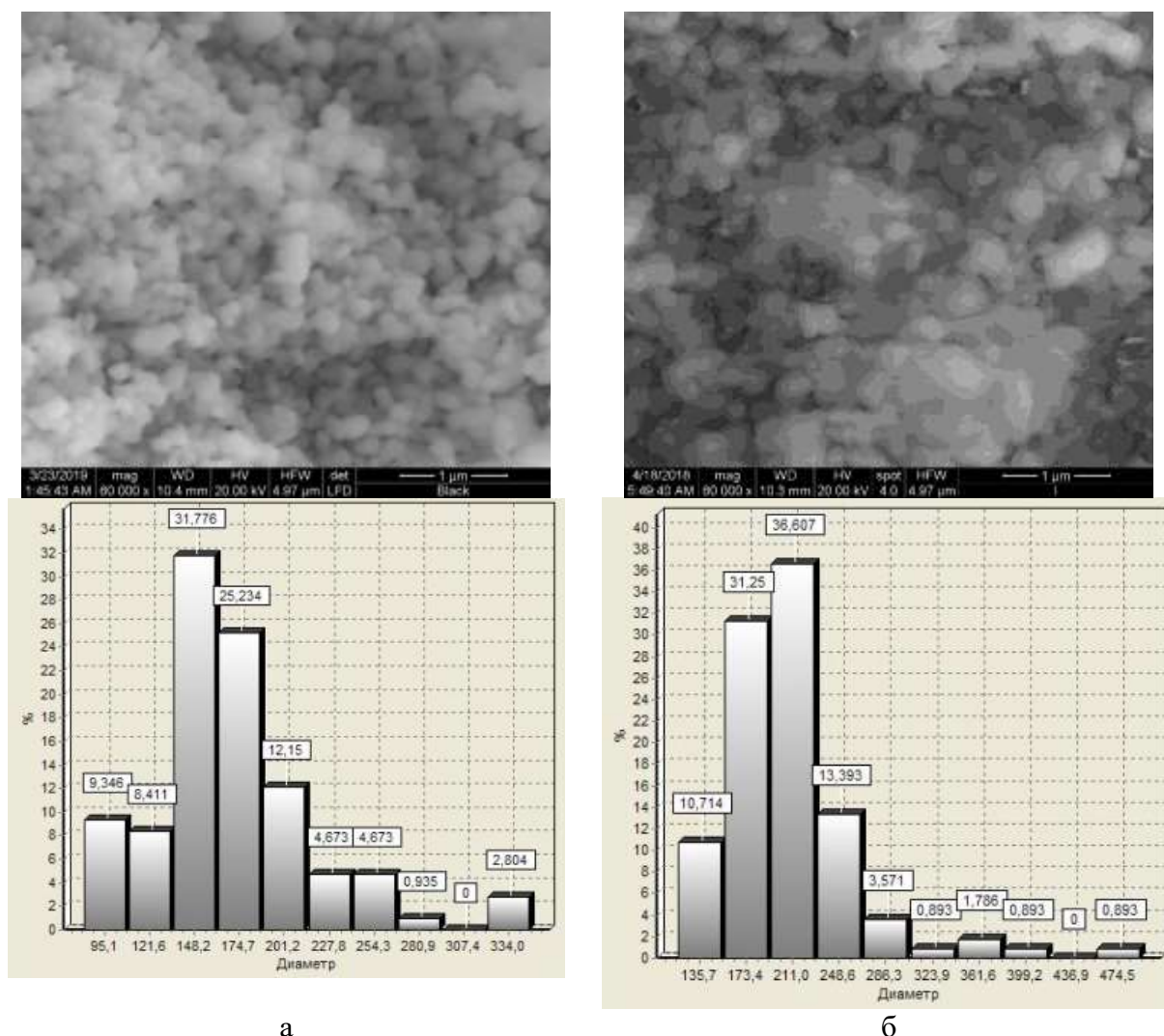


Рисунок 7.17 – Частицы слоя 9Y₂O₃ пятислойного покрытия толщиной 60 мкм до (а) и после (б) термоциклических испытаний при тепловом потоке 10⁷ Вт/м².

Таблица 7.8 – Сравнение параметров шероховатости пятислойного покрытия толщиной 60 мкм до и после испытаний

	Параметры шероховатости							
	R_a , мкм	R_z , мкм	R_{max} , мкм	S_m , мкм	S , мкм	R_{sk}	t_p , %	W_{max} , мкм
До Исп.	5,54	39,1	47,7	396	118	0,19	50	16,6
После исп.	5,16	39,3	57,9	492	156	1,07	49	21,6

В результате испытаний не произошло увеличение параметра R_a , однако увеличились максимальная высота волнистости W_{max} и отдельных неровностей R_{max} , что привело к локальному уменьшению толщины покрытия.

На рис. 7.18 показаны особенности изменения структуры верхнего слоя покрытий 9YSH после испытаний при тепловом потоке 10^7 Вт/м². Деградация структуры покрытий проявляется в увеличении пустот по границам зерен, увеличении шероховатости на наноуровне, появлении нанопор. Высокотемпературное спекание может приводить к увеличению теплопроводности покрытия, а деградация структуры к постепенному уменьшению толщины покрытия.

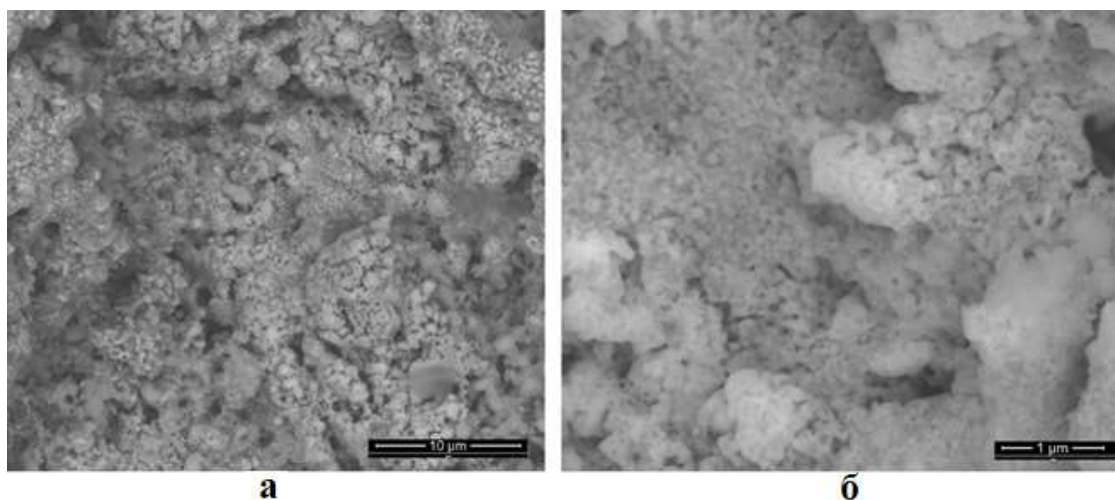


Рисунок 7.18 – Изменения в структуре покрытий после термоциклических испытаний при тепловом потоке 10^8 Вт/м². а – появление пор различной формы и размеров, б – развитие рельефа на наноуровне.

После испытаний фазовый состав покрытий не изменился, параметр кристаллической решетки оксида гафния составляет $a=5,137$ Å, как и до испытаний. На дифрактограмме покрытия толщиной 60 мкм появились рефлексы от нижележащего слоя никелевого сплава в результате утонения покрытия (увеличения его шероховатости) и взаимной диффузии материалов слоев.

7.6.3 Исследования критической нагрузки разрушения после термоциклических испытаний

Сравнение критической нагрузки разрушения проводили после испытаний при тепловом потоке $10^6 - 10^7$ Вт/м² и 10^7 Вт/м² для пятислойного покрытия толщиной ~60 мкм (табл. 7.9).

Таблица. 7.9 - Критическая нагрузка разрушения пятислойного покрытия толщиной ~60 мкм, ширина царапин и глубина проникновения индентора при критической нагрузке

Тепловой поток, Вт/м ²	Слой покрытия	Критическая нагрузка разрушения, Н	Ширина царапины, мкм	Глубина проникновения, мкм
$10^6 - 10^7$	Керамический слой	50	390	40
	Металлический слой	68	480	63
10^7	Керамический слой	17	200	19
	Металлический слой	71	407	70

При большем тепловом потоке ухудшается когезия керамического слоя при сохранении значений общей критической нагрузки разрушения. При этом в результате испытаний при тепловом потоке 10^7 Вт/м² замечены некоторые улучшения адгезионных и когезионных характеристик, что может быть связано с взаимной диффузией материалов слоев.

7.6.4. Оценка пористости керамического слоя ТЗП с помощью метода БЭТ

Измерения проводили с помощью быстродействующего анализатора сорбции газов Quantachrome NOVA. В качестве адсорбентов использовали удаленные с поверхности основ верхние керамические слои покрытия массой ~ 0.05 г до и после термоциклических испытаний. В качестве адсорбтива использовали азот при температуре 77 К. Получали изотермы адсорбции и соответствующие им графики БЭТ, по которым определяли константу C (константа, характеризующая энергию адсорбционного взаимодействия адсорбент-адсорбат) и площадь удельной поверхности образцов. По изменению площади поверхности делали качественную оценку изменения пористости.

На рис. 7.19 приведены изотермы адсорбции для покрытия до и после тепловых испытаний. Форма изотерм отличается. В случае изотермы покрытия после термоциклических испытаний рост величины адсорбции прекращается уже при относительном давлении $P/P_0 \approx 0,24$, что связано с полным заполнением пор и может соответствовать более чем монослойному покрытию (рис. 7.19, б). Начальная часть изотермы имеет выпуклую форму, так как взаимодействие адсорбата с адсорбентом достаточно велико. Форма изотермы покрытия до испытаний близка к прямой (рис. 7.19, а). В этом случае адсорбция может происходить одновременно в порах всех типов вплоть до полного заполнения микропор, далее продолжается в мезо- и макропорах по механизмам полимолекулярной адсорбции, затем в мезопорах начинается капиллярная конденсация при продолжающейся полимолекулярной адсорбции в крупных мезо- и макропорах. После предельного заполнения мезопор продолжается полимолекулярная адсорбция на поверхности макропор. Изотерма 2 (рис. 7.19, б) позволяет предположить более слабое взаимодействие адсорбат-адсорбент. В случае 2 изотермы возможно увеличение размеров пор и уменьшение их количества.

По графикам БЭТ, соответствующим приведенным изотермам, определены величины константы C для первого случая - 5, а для второго 513. Чем больше C , т.е. чем больше энергия адсорбции, тем при меньшем давлении образуется монослой. В первом случае образование монослоя может происходить при $P/P_0 \approx 0.4$, а для второго при $P/P_0 \approx 0.1$,

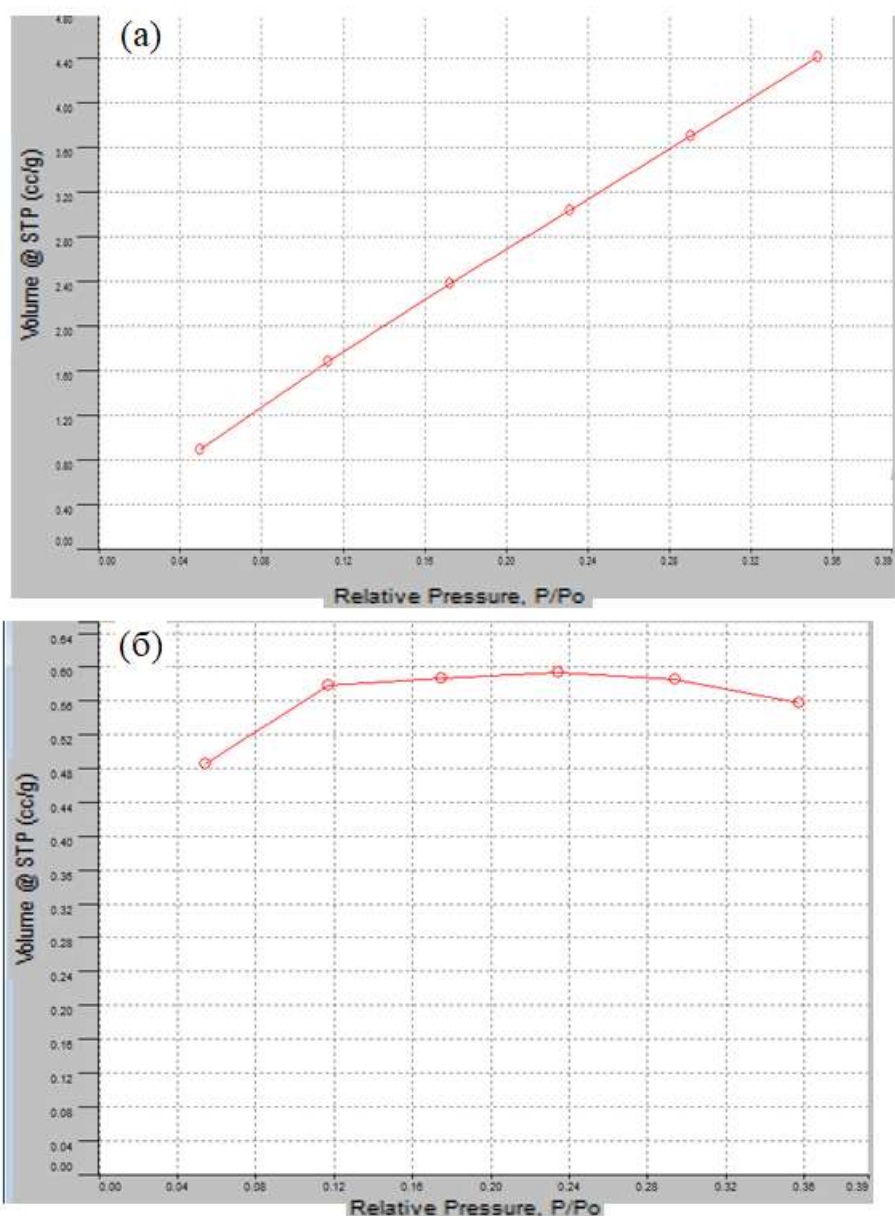


Рисунок 7.19 – Изотермы адсорбции материала покрытий до (а) и после (б) термоциклических испытаний.

Значения удельной поверхности, определенные по диаграммам БЭТ, составляют 16,8 м²/г и 2,2 м²/г. Такое значительное (приблизительно в 8 раз) уменьшение удельной поверхности материала покрытия после испытаний связано со спеканием частиц покрытия и уменьшением пористости.

На характер взаимодействия адсорбтива с материалом покрытия также могло влиять наличие слоя на поверхности сосредоточенных групп ОН. К уменьшению их плотности на элементах покрытия после высокотемпературных воздействий могло привести уменьшение кислородных вакансий в структуре керамического слоя покрытия.

7.7. Термическая обработка пятислойных покрытий и ее влияние на их адгезионную прочность

7.7.1. Режимы термической обработки

Плазменные покрытия, формируемые при высокоскоростном соударении расплавленных частиц с основой и их быстром охлаждении, характеризуются наличием остаточных напряжений в структуре, которые можно разделить на следующие типы: напряжения в результате процесса закалки при быстром охлаждении частиц, термические напряжения, возникающие из-за разницы теплового расширения слоев покрытия и основы, а также в результате фазовых переходов. Градиентная структура покрытия и использование стабилизированных оксидов позволяет значительно уменьшать эффекты термических напряжений и напряжений, возникающих в результате фазовых переходов. Устранение напряжений первого типа возможна при термической обработке изделия с нанесенным ТЗП. Термическую обработку (ТО) образцов с пятислойными теплозащитными покрытиями проводили по рекомендованным режимам для изделий из сплавов БрХ. Целью было выявление влияния ее различных этапов на структуру и адгезионные характеристики покрытий. Термообработку проводили с помощью вакуумной печи по следующей схеме.

Режим 1.

1. Нагрев в вакуумной печи от комнатной температуры до 700 °С со скоростью 1,3 град/с.
2. Выдержка 1 час при температуре 700 °С.
3. Охлаждение в печи со скоростью 0,1 град/с.

Режим 2.

1. Нагрев в вакуумной печи от комнатной температуры до 700 °С со скоростью 1,3 град/с.
2. Выдержка 1 час при температуре 700 °С.
3. Нагрев до 900 °С со скоростью 10 град/с.
4. Выдержка 1 минуту при температуре 900 °С.
5. Охлаждение в печи.

На рис. 7.20 показан внешний вид образца с пятислойным теплозащитным покрытием толщиной 150 мкм до и после термической обработки. После нанесения покрытия имели сероватый оттенок, а после ТО приобрели белый цвет.

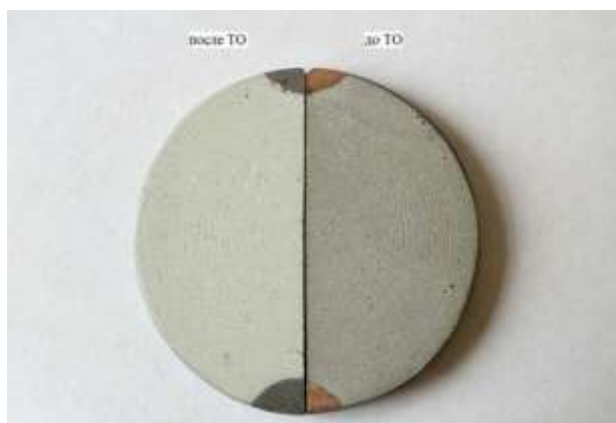


Рисунок 7.20– Сравнение внешнего вида покрытия до и после ТО.

Серый цвет теплозащитного слоя покрытия часто получают при плазменном напылении в разреженной атмосфере, и он во многом связан с нестехиометричностью верхнего слоя покрытия (наличием в его структуре высокого содержания кислородных вакансий).

7.7.2 Структура покрытий после термической обработки

После ТО произошли такие изменения в структуре верхнего керамического 9YSH слоя, как увеличение размера зерна, как после первого, так и после второго этапа ТО. Средний размер частиц покрытия до ТО составляет $\sim 0,17$ мкм, после первого этапа $\sim 0,23$ мкм, а после второго $\sim 0,24$ мкм (рис. 7.21). Произошло уменьшение содержания нанодисперсии. Видно, что основное увеличение размера частиц покрытия происходит после первого этапа ТО, что определяется более долгой выдержкой. Возрастание температуры до 900°C незначительно влияет на рост зерна. Эффектов спекания структуры покрытия не было замечено, о чем говорит наличие мелких пор, следовательно, значительного роста теплопроводности не должно было произойти.

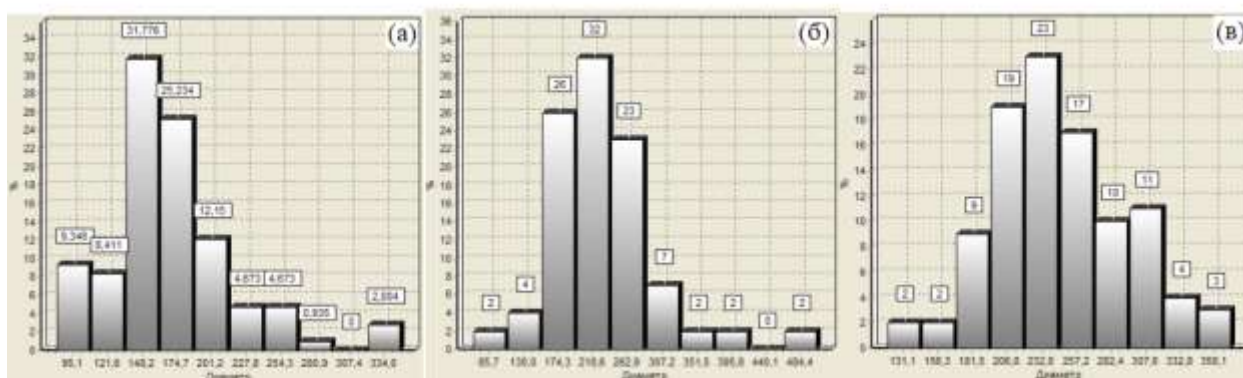


Рисунок 7.21 - Гистограммы распределения частиц покрытия по размерам до (а) и после 1 (б) и 2 этапов (в) термической обработки.

В результате термической обработки верхний слой 9YSH сохранил кубическую модификацию. Изменилась величина параметра a кубической решетки. После нагрева и выдержки до 700 °С параметр a увеличился до 5,140 Å (до нагрева составлял 5,137 Å), а после нагрева и краткой выдержки при 900 °С уменьшился до 5,135 Å, что может быть связано более равномерным распределением Y^{3+} в твердом растворе.

7.7.3. Критическая нагрузка разрушения покрытий после термической обработки

Испытания методом скретч тестирования проводили при следующих условиях:

- нагрузка - линейно возрастающая от минимального до максимального значения;
- начальная минимальная нагрузка – 1 Н;
- конечная максимальная нагрузка – 151 Н,
- чувствительность датчика акустической эмиссии – 5 условных единиц;
- длина царапины – 7,5 мм;
- скорость нагружения – 50 Н/мин.

Результаты испытаний приведены в табл. 7.10.

После ТО происходит увеличение критической нагрузки разрушения керамического слоя (9YSH /7YSZ+9YSH/7YSZ) пятислойного покрытия. Разрушение слоя оксида гафния происходит при приблизительно равных нагрузках для покрытий разной толщины как после 1 режима ТО, так после 2-го. Увеличение критической нагрузки разрушения керамического слоя в целом может быть связано, как со спеканием структуры покрытия, так и с увеличением в нем содержания тройной системы $ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3$ в результате термической обработки. В соответствии с фазовой диаграммой, приведенной в [307], при температурах ТО 700-900°С формирование твердого раствора $ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3$ наиболее вероятно могло происходить на границе слоя диоксида циркония, в областях, с низким процентным содержанием HfO_2 и с высоким содержанием аморфной составляющей.

Таблица 7.10. Критическая нагрузка разрушения, ширины царапин и глубина проникновения при критической нагрузке покрытий с толщинами 60, 100 и 150 мкм после ТО.

Толщина покрытия	Режим ТО	Слой покрытия	Критическая нагрузка разрушения L_c , Н	Ширина царапины при критической нагрузке Δ_c , мкм
60 мкм	1	Керамический	54	467
		NiCoCrAl	60	513
	2	Керамический	58	477
		NiCoCrAl	84	593
100 мкм	1	Керамический	62	490
		NiCoCrAl	92	637
	2	Керамический	58	450
		NiCoCrAl	103	630
150 мкм	1	Керамический	79	513
		NiCoCrAl	132	809
	2	Керамический	91	627
		NiCoCrAl	108	717

В целом, после первого режима ТО (нагрев до 700 °С) происходило уменьшение критической нагрузки разрушения, а после 2 режима (нагрев до 700 и 900 °С) – некоторое увеличение.

Выводы по Главе 7.

1. Методом плазменного напыления в вакуумной камере получены трехслойные (NiCoCrAlY/7YSZ/9YSH) и пятислойные теплозащитные покрытия (NiCoCrAlY/7YSZ+NiCoCrAlY/7YSZ/7YSZ+9YSH/9YSH). Огневые испытания детонационных модельных камер с нанесенным трехслойным покрытием, показали, что добавление верхнего слоя на основе диоксида гафния приводит к уменьшению на 5% подогрева воды в трактах охлаждения по сравнению с двухслойным покрытием без оксида гафния идентичной толщины.
2. Добавлению двух промежуточных слоев 7YSZ+NiCoCrAlY и 7YSZ+9YSH в трехслойную композицию теплозащитного покрытия создает в нем градиентную структуру, способствующую снижению термических напряжений при высокотемпературных испытаниях. Моделирование термических напряжений показало, что наибольшим растягивающим напряжениям подвержен верхний слой на основе оксида гафния особенно на границе со слоем оксида циркония, как для трехслойных, так и для пятислойных покрытий. Однако, для пятислойного покрытия толщиной 150 мкм растягивающие напряжения в верхнем слое приблизительно на 200 МПа ниже, по сравнению с трехслойным покрытием NiCoCrAlY/7YSZ/9YSH. Сжимающие напряжения в нижележащем слое так же меньше на 100 МПа.
3. Критическая нагрузка разрушения пятислойных покрытий по данным скретч-тестирования больше, чем аналогичных трехслойных (NiCoCrAlY/7YSZ/9YSH) на ~15 Н, а после термоциклических испытаний – более, чем на 30 Н.
4. Исследования теплофизических свойств пятислойных покрытий показали значения λ керамического слоя ~0,2–0,4 Вт/м·К при температурах 1500–2150 К, а отношение тепловых потоков, прошедших образец с покрытием толщиной 100 мкм и без покрытия в систему охлаждения, составляет 0.58 от исходного.
5. Сравнение средних геометрических толщин керамического слоя с массовой толщиной, полученной методом ЯОР, показало, что общая пористость пятислойного покрытия уменьшается от 30 до 20% при увеличении его толщины от 60 до 100 мкм.
6. Послойное исследование пятислойных ТЗП методом рентгеновской дифракции показало, что наименьший размер субзерна характерен для нижнего слоя NiCoCrAlY, увеличивается для металлокерамического слоя 7YSZ+NiCoCrAlY, а при переходе от 7YSZ к 7YSZ+9YSH слою уменьшается, что может характеризовать формирование нанокompозитных областей в покрытии.

7. В процессе тепловых испытаний пятислойных покрытий при тепловом потоке 10^7 Вт/м² происходило постепенное увеличение разницы температур во входной и выходной магистралях системы охлаждения испытательной установки, что свидетельствует о некотором ухудшении термического сопротивления покрытий из-за спекания частиц покрытия. После испытаний произошло увеличение параметра шероховатости R_a , увеличилась максимальная высота волнистости и отдельных неровностей. Наименьшая плотность микротрещин получена для 100 мкм покрытия по сравнению с 150 мкм и 60 мкм.

8. Термическая обработка привела к изменениям в кристаллической структуре верхнего слоя покрытий: средний размер частиц покрытия вырос приблизительно на 30%. В результате нагрева и выдержки при 700 °С параметр a кристаллической решетки слоя 9YSH увеличился, а после нагрева и краткой выдержки при 900 °С уменьшился, что связано со снятием внутренних напряжений в покрытиях. По данным скретч-тестирования увеличилась критическая нагрузка разрушения керамического слоя покрытий, что связано, как со спеканием структуры покрытия, так и с увеличением содержания нанокompозитных областей, например, $ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3$, в результате термической обработки. При температурах 700-900°С формирование твердого раствора $ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3$ наиболее вероятно могло происходить на границе слоя 7YSZ, в областях, с низким процентным содержанием HfO_2 , с высоким содержанием аморфной составляющей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертационная работа посвящена решению актуальных проблем получения коррозионно-стойких и теплозащитных покрытий на основе оксидов циркония, гафния и алюминия, включающих моделирование и экспериментальные исследования процессов формирования нанокompозитных и наноструктурных покрытий при плазменных воздействиях в вакууме и электролитах, исследование взаимосвязи их структуры и функциональных характеристик, развития методик их анализа с использованием ядерно-физических методов, исследования структурно-наследственной связи модифицируемый сплав – оксидное покрытие. Наиболее существенные научно-технические результаты работы состоят в следующем:

1. Для формирования покрытий на цирконии и циркониевых сплавах апробирован способ формирования ПЭО-покрытий при наложении вспомогательных импульсов анодного напряжения на базовые, что интенсифицирует микродуговые разряды и процессы формирования модифицированного слоя за счет повышения мгновенной мощности электрического тока в системе металл–оксид–электролит.
2. Найдено, что микровключения β -Nb, обладающие большей теплопроводностью и меньшим удельным сопротивлением, приводят к увеличению скорости формирования и результирующей толщины оксидного покрытия при плазменном электролитическом оксидировании цирконий-ниобиевого сплава по сравнению с чистым цирконием.
3. Найдено, что при плазменном электролитическом оксидировании циркониевого сплава в силикатно-гипофосфитном и силикатно-алюминатно-щелочном электролитах-суспензиях с добавками наночастиц Y_2O_3 происходит их «инкорпорирование» в оксидный слой и формирование твердого раствора $ZrO_2-Y_2O_3$, что подтверждается стабилизацией тетрагональной и кубической высокотемпературных фаз диоксида циркония. Содержание оксида иттрия в твердом растворе по оценке параметра тетрагональности от 5 до 7 мол.%, что показывает формирование в покрытиях нетрансформируемой t' фазы.
4. Добавление наночастиц Y_2O_3 в силикатно-гипофосфитный электролит приводит к формированию дополнительного нанокompозитного поверхностного слоя ПЭО-покрытия (помимо барьерного, промежуточного и внешнего слоев), а также системы $ZrO_2-Y_2O_3-SiO_2$ во внешнем слое покрытия, а увеличение плотности тока обработки способствует увеличению толщины поверхностного нанокompозитного слоя.
5. Основным механизмом инкорпорирования наночастиц Y_2O_3 в структуру покрытия является попадание их в зоны действия микрозарядов непосредственно из электролита.

Избыточная часть наночастиц Y_2O_3 не участвует в процессе формирования твердого раствора $ZrO_2-Y_2O_3$ и остается в покрытиях в виде включений. Эффект увеличения содержания $t-ZrO_2$ усиливается с ростом толщины покрытия и концентрации нанопорошка оксида иттрия в электролите.

6. При увеличении размера частиц порошка в электролите до субмикронного размера содержание высокотемпературных модификаций оксида циркония уменьшается по глубине покрытия. Основным механизмом инкорпорирования субмикронных частиц является их попадание в зоны действия микроразрядов со стороны поверхностного слоя, обогащенного оксидом иттрия.

7. Формирование твердого раствора $ZrO_2-Y_2O_3$ в ПЭО-покрытиях улучшило как их критическую нагрузку разрушения, так и микротвердость по сравнению с ПЭО-слоями, полученными в идентичном электролите без добавок наночастиц. Образцы $Zr-1\%Nb$ сплава с ПЭО-покрытия продемонстрировали высокую коррозионную стойкость как в 10% HCl , так и в 0,5% $LiOH$ при нагреве раствора до 100 °C по сравнению с непокрытым сплавом. Увеличение плотности тока ПЭО до 30 и 40 A/dm^2 способствовало повышению коррозионно-защитной способности оксидных покрытий в 10% HCl .

8. Керамикоподобные покрытия толщиной до 75 мкм получены на алюминиевых композиционных материалах без добавок и легированных медью и цирконием методом плазменного электролитического оксидирования в силикатно-щелочном электролите. Найдено, что увеличение концентрации циркония в композиционном материале до 0.5 %, а меди – более 2% приводит к замедлению роста напряжения на начальном этапе процесса ПЭО, связанного с образованием барьерного слоя и уменьшению средней толщины покрытия.

9. Выявлены такие отличия структуры формируемых ПЭО-покрытий на алюминиевых композиционных материалах, как присутствие толстых металло-керамических слоев и более позднее формирование $\alpha-Al_2O_3$. Повышенное содержание алюминия во внутренних слоях покрытий связано со структурно-наследственной связью спеченный материал-покрытие: достаточно толстые оксидные пленки на границах зерен препятствуют полному окислению их объемов. Эффект присутствия металло-керамических слоев исчезал при увеличении ПЭО-обработки до 180 мин. После 60 мин обработки оксидные слои содержали только низкотемпературные модификации Al_2O_3 , а $\alpha-Al_2O_3$ формируется после 90 мин. обработки.

10. Формирование ПЭО-покрытий на спеченных порошковых материалах “облагораживает” потенциал коррозии и приводит к снижению анодных и катодных токов на поляризационных кривых при электрохимических исследованиях в 3%-ном растворе

NaCl, что свидетельствует о положительном влиянии ПЭО-обработки на коррозионную стойкость материалов. Наименьшие поляризационные токи были получены для спеченного порошкового алюминия без добавок с ПЭО-покрытием, что связано с отсутствием в нем соединений, вносящих электрохимическую гетерогенность в основу и структурную неоднородность в покрытие.

11. Проведена оценка геометрических параметров и проектирование сверхзвукового сопла плазмотрона для плазменного напыления в вакууме, создающего веер волн разрежения Прандтля–Майера, и позволяющего формировать наноструктурное и нанокompозитное покрытие из оксидов циркония и гафния. Экспериментально показано, что сверхзвуковое сопло с коническим разворачивающим насадком способствует конденсации наночастиц в результате охлаждения паровой фазы напыляемого материала в окрестностях сечений разворота сопла.

12. С использованием сопла с коническим насадком плазменным напылением получены наноструктурные и нанокompозитные слои 7YSZ+NiCoCrAlY, 7YSZ, 7YSZ+9YSH, 9YSH. Покрытие 7YSZ+9YSH показало как большую термическую стабильность при температуре до 1600 °С, так и меньший размер субзерна по сравнению с 7YSZ и 9YSH. В покрытии 7YSZ+9YSH преобладают области смешенного состава, а найденные значения конфигурационной энтропии преимущественно находятся в интервале $1.5 R > S_{\text{config}} \geq 1 R$, что показывает формирование областей твердого раствора $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, характеризующихся массовой разупорядоченностью в катионной подрешетке, и имеющих свойства среднеэнтропийных оксидов.

13. Плазменным напылением в вакуумной камере получены трехслойные (NiCoCrAlY/7YSZ/9YSH) и пятислойные нанокompозитные теплозащитные покрытия (NiCoCrAlY/7YSZ+NiCoCrAlY/7YSZ/7YSZ+9YSH/9YSH). По данным спектрометрии ядерного обратного рассеяния пятислойное покрытие характеризуется градиентной структурой. Критическая нагрузка разрушения пятислойных покрытий больше, чем аналогичных трехслойных (NiCoCrAlY/ $\text{ZrO}_2\text{-7% Y}_2\text{O}_3\text{/HfO}_2\text{-9% Y}_2\text{O}_3$) на ~15 Н, а после термоциклических испытаний – более, чем на 30 Н. После термической обработки при температурах 700-900°С получено увеличение критической нагрузки разрушения керамического слоя (9YSH/7YSZ+9YSH/7YSZ), что связано со спеканием структуры покрытия, уменьшением остаточных напряжений, так и с увеличением в нем содержания тройной системы $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$.

14. После тепловых испытаний при тепловом потоке 10^7 Вт/м² наименьшая плотность микротрещин получена для 100 мкм покрытия по сравнению с 150 мкм и 60 мкм. Исследования теплофизических свойств показали значения λ керамического слоя ~0,2–0,4

Вт/м·К при температурах 1500–2150 К, а отношение тепловых потоков, прошедших образец с покрытием толщиной 100 мкм и без покрытия в систему охлаждения, составляет 0.58 от исходного.

Выражаю глубокую благодарность д.ф.-м.н. Борисову А.М. за всестороннюю помощь и поддержку в подготовке диссертационной работы.

Автор благодарен коллективам отдела 30 АО ГНЦ «Центр Келдыша», кафедры «Технология производства двигателей летательных аппаратов» МАИ НИУ, кафедры «Технологии производства приборов и информационных систем управления летательных аппаратов» МАИ НИУ, своим коллегам и соавторам публикаций, вместе с которыми проводились исследования на разных этапах работы.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- ЖРД – жидкостной ракетный двигатель;
- РКТ – ракетно-космическая техника;
- КТР – коэффициент теплового расширения;
- РЭМ – растровый электронный микроскоп;
- ТЗП – теплозащитное покрытие;
- РФС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;
- ЯОР – спектрометрия ядерного обратного рассеяния протонов;
- ПЭО – плазменное электролитическое окисление;
- ЭЛО – электронно-лучевое напыление;
- ГТН – газотермическое напыление;
- ЭФО – электрофоретическое осаждение;
- РЗО – оксиды редкоземельных металлов;
- ВАХ – вольт-амперная характеристика;
- ТО – термическая обработка;
- ОКР – область когерентного рассеяния;
- БЭТ – метод математического описания физической адсорбции, основанный на теории полимолекулярной (многослойной) адсорбции;
- ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия;
- ТГ – термогравиметрический анализ;
- РКТ – ракетно-космическая техника;
- МАИ (НИУ) – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)»;
- АО ГНЦ «Центр Келдыша» - Акционерное общество Государственный научный центр Российской Федерации «Исследовательский центр имени М.В. Келдыша»;
- НИИЯФ МГУ - Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова;
- PVD – физическое осаждение из газовой фазы;
- CVD – химическое осаждение из газовой фазы;
- YSZ – диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия;
- YSH – диоксид гафния, стабилизированный оксидом иттрия;
- 7YSZ – диоксид циркония, стабилизированный 7% оксида иттрия;
- 9YSH – диоксид гафния, стабилизированный 9% оксида иттрия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Noor-A-Alam M., Choudhuri, A.R., Ramana C.V. Effect of composition on the growth and microstructure of hafnia–zirconia based coatings//Surface & Coatings Technology. – 2011. – V. 206. – P. 1628–1633.
2. Thibblin A., Jonsson S., Olofsson U. Influence of microstructure on thermal cycling lifetime and thermal insulation properties of yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings for diesel engine applications// Surface & Coatings Technology. – 2018. –V. 350. – P. 1–11.
3. Yang D., Gao Y., Liu H., Sun C. Thermal shock resistance of bimodal structured thermal barrier coatings by atmospheric plasma spraying using nanostructured partially stabilized zirconia// Surface & Coatings Technology. – 2017. – V. 315. V. 9–16.
4. Pourbafrani M., Shoja Razavi R., Bakhshi S. R., Loghman-Estarki M. R., Jamali H. Effect of microstructure and phase of nanostructured YSZ thermal barrier coatings on its thermal shock behavior// Surf. Eng. – 2015. – V. 31 (1). – P. 64–73.
5. Gong W. B., Sha C. K., Sun D. Q., Wang W. Q. Microstructures and thermal insulation capability of plasma-sprayed nanostructured ceria stabilized zirconia coatings// Surface & Coatings Technology. – 2006. – V. 201. – P. 3109–3115.
6. Matsumoto K., Itoh Y., Kameda T. EB-PVD process and thermal properties of hafnia-based thermal barrier coating// Science and Technology of Advanced Materials. – 2003. – V. 4. – P. 153-158.
7. Ракоч А. Г., Дуб А. В., Гладкова А. А. Анодирование легких сплавов при различных электрических режимах. Плазменно-электролитическая нанотехнология; НИТУ "МИСиС" - Федеральное гос. авт. образовательное учреждение высш. проф. образования "Нац. исследовательский технологический ун-т "МИСиС". - Москва : Старая Басманная, 2012. - 495 с.
8. Эпельфельд А.В., Белкин П.Н., Борисов А.М., Васин В.А., Крит Б.Л., Людин В.Б., Сомов О.В., Сорокин В.А. Суминов И.В., Францкевич В.П. Современные технологии модификации поверхности материалов и нанесения защитных покрытий. Т. I. Микродуговое оксидирование. Санкт-Петербург: Реноме, 2017. – 648 с.
9. Sevastyanov V. G., Simonenko E. P., Simonenko N. P., Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Kuznetsov N. T. Synthesis, vaporization and thermodynamics of ceramic powders based on the Y_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 system// Mat. Chem. Phys. – 2015. –V. 153. – P. 78-87.

10. Haché M. J. R., Cheng C., Zou Y. Nanostructured high-entropy materials// *J. Mat. Res.* – 2020. – V. 35 (8). – P. 1051-1075.
11. Butz B., Schneider R., Gerthsen D., Schowalter M., Rosenauer A. Decomposition of 8.5 mol.% Y_2O_3 -doped zirconia and its contribution to the degradation of ionic conductivity// *Acta Materialia.* – 2009. –V. 57, I.18. – P. 5480-5490.
12. Vereschaka A. S., Grigoriev S. N., Tabakov V. P., Sotova E. S., Vereschaka A. A., Kulikov M. Y. Improving the efficiency of the cutting tool made of ceramic when machining hardened steel by applying nano-dispersed multi-layered coatings// *Key Eng. Mater.* – 2014. – V. 581. – P. 68–73.
13. Vereschaka A., Tabakov V., Grigoriev S., Sitnikov N., Oganyan G., Andreev N., Milovich F. Investigation of wear dynamics for cutting tools with multilayer composite nanostructured coatings in turning constructional steel// *Wear.* – 2019. – V. 420-421. – P. 17-37.
14. Zhang D., Yu Y., Feng X., Tian Z., Song R. Thermal barrier coatings with high-entropy oxide as a top coat// *Ceramics International.* – 2022. – V. 48, I. 1. – P. 1349-1359.
15. Sarkar A., Wang Q., Schiele A., Chellali M. R., Bhattacharya S. S., Wang D., Brezesinski T., Hahn H., Velasco L., Breitung B. High-Entropy Oxides: Fundamental Aspects and Electrochemical Properties// *Advanced Materials.* – 2019. – V. 31. – 1806236. – 9 p.
16. Kirbiyik F., Gok M.G., Goller G. Microstructural, mechanical and thermal properties of $Al_2O_3/CYSZ$ functionally graded thermal barrier coatings// *Surf. Coat. Technol.* – 2017. – V. 329. – P. 193–201.
17. Zhang H., Guo L., Ma Y., Peng H., Guo H., Gong S. Thermal cycling behavior of $(Gd_{0.9}Yb_{0.1})_2Zr_2O_7/8YSZ$ gradient thermal barrier coatings deposited on Hf-doped NiAl bond coat by EB-PVD// *Surf. Coat. Technol.* – 2014. – V.258. – P. 950–955.
18. Savushkina S., Polyansky M., Vysotina E., Ashmarin A., Tkachenko N. Formation and investigation of nanocomposite gradient coating with upper layer of hafnia// *Surface & Coatings Technology.* – 2019. – V. 361. – P. 212–221.
19. Apelfeld A. V., Ashmarin A.A., Borisov A. M., Vinogradov A. V., Savushkina S. V., Shmytkova E.A. Formation of zirconia tetragonal phase by plasma electrolytic oxidation of zirconium alloy in electrolyte comprising additives of yttria nanopowder// *Surface and Coatings Technology.* – 2017. –V. 328. – C. 513-517.
20. Apelfeld A.V., Borisov A.M., Krit B.L., Ludin V.B., Polyansky M.N, Romanovsky E.A., Savushkina S.V., Suminov I.V., Tkachenko N.V., Vinogradov A.V., Vostrikov V.G. The study of plasma electrolytic oxidation coatings on Zr and Zr-1% Nb alloy at thermal cycling// *Surface and Coatings Technology.* – 2015. – V. 269. – P. 279-285.

21. Agureev L., Savushkina S., Ashmarin A., Borisov A., Apelfeld A., Anikin K., Tkachenko N., Gerasimov M., Shcherbakov A., Ignatenko V., Bogdashkina N. Study of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Aluminum Composites// *Metals*. – 2018. – V. 8. – 459.
22. Savushkina S., Gerasimov M., Apelfeld A., Suminov I. Study of Coatings Formed on Zirconium Alloy by Plasma Electrolytic Oxidation in Electrolyte with Submicron Yttria Powder Additives// *Metals*. – 2021. – V. 11. – 1392.
23. Борисов А.М., Востриков В.Г., Виноградов А.В., Крит Б.Л., Романовский Е.А., Полянский М.Н., Савушкина С.В., Ткаченко Н.В. Исследование керамикоподобных оксидных покрытий на цирконии, полученных при плазменном воздействии в электролитах// *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – №4. – 2013. – С. 76-80; Borisov, A.M., Vostrikov, V.G., Romanovsky, E.A., Tkachenko, N.V., Vinogradov, A.V., Krit, B.L., Savushkina, S.V., Polyansky M.N, The study of ceramic-like oxide coatings on zirconium produced by plasma treatment in electrolytes// *Journal of Surface Investigation*. – 2013. – V. 7, I. 2. – P. 366-370.
24. Полянский М.Н., Савушкина С.В. Продольное послойное наноструктурирование теплозащитных покрытий из диоксида циркония при плазменном напылении// *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2014. – №2. – С. 53-57; Polyanskiy, M.N., Savushkina, S.V. Lateral layer-by-layer nanostructuring of thermal barrier coatings of zirconium dioxide during plasma spraying// *Journal of Surface Investigation*. – 2014. – V. 8, I. 1. – P. 144-148.
25. Борисов А.М., Савушкина С.В., Виноградов А.В., Востриков В.Г., Романовский Е.А., Ткаченко Н.В., Полянский М.Н., Ашмарин А.А. Исследование покрытий на основе ZnO_2 , получаемых при плазменном воздействии в электролитах// *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2014. – №4. – С. 37-41; Borisov A.M., Savushkina S.V., Vinogradov A.V., Tkachenko N.V., Vostrikov V.G., Romanovsky E.A., Polyansky M.N., Ashmarin A.A. Investigation of zirconia coatings obtained under plasma action in electrolytes// *Journal of Surface Investigation*. – 2014. – V. 8, I. 2. – P. 366-370.
26. Борисов А.М., Востриков В.Г., Иванова С.В., Лесневский Л.Н., Ляховецкий М.А., Романовский Е.А., Савушкина С.В., Ткаченко Н.В., Тюрин В.Н. Формирование защитных покрытий методом микродугового оксидирования с использованием нанопорошков гидроксидов Al и Ca// *Физика и химия обработки материалов*. – 2013. – №3. – С. 53-58; Borisov A. M., Vostrikov V. G., Ivanova S. V., Lesnevsky L. N., Lyakhovetsky M. A., Romanovsky E. A., Savushkina S. V., Tkachenko N. V., Tyurin V. N. Formation of Protective Coatings by Microarc Oxidation Using Aluminum and Calcium Hydroxide Nanopowders// *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2014. – V. 5. – No. 3. – P. 245–249.

27. Борисов А. М., Востриков В. Г., Полянский М. Н., Романовский Е. А., Савушкина С. В., Суминов И. В., Ткаченко Н. В. Исследование наноструктурного покрытия, получаемого при плазменном напылении сверхзвуковой струей с разрежением// Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2015. – № 3. – С. 40–44; Borisov A. M., Vostrikov V. G., Polyansky M. N., Romanovsky E. A., Savushkina S. V., Suminov I. V., Tkachenko N. V. Study of Nanostructured Coatings Prepared by Low Pressure Plasma Spraying with a Supersonic Jet//Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2015. – V. 9. – No. 2. – P. 248–252.
28. Савушкина С.В., Полянский М.Н., Борисов А.М., Виноградов А.В., Людин В.Б., Данькова Т.Е., Агуреев Л.Е. Исследование теплостойкости покрытий из диоксида циркония, получаемых методом микродугового оксидирования// Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2016. – № 4. – С. 45–50; Savushkina S. V., Polyansky M. N., Borisov A. M., Vinogradov A. V., Lyudin V. B., Dankova T. E., Agureev L. E. Investigation of the Heat Resistance of Zirconia Coatings Generated by Microarc Oxidation//Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2016. – V. 10, N. 2. – P. 406–411.
29. Лесневский Л.Н., Ляховецкий М.А., Савушкина С.В. Фреттинг-износ композиционного керамического покрытия, полученного методом микродугового оксидирования на алюминиевом сплаве Д16//Трение и износ. – 2016. – №3, Т. 37. – С. 345-351; Lesnevskiy L.N., Lyakhovetskiy M.A., Savushkina S.V. Fretting wear of composite ceramic coating produced on d16 aluminum-based alloy using microarc oxidation// Journal of Friction and Wear. –2016. – Т. 37, № 3. – С.268-273.
30. Apelfeld A. V., Betsofen S. Y., Borisov A. M., Vladimirov B. V., Savushkina S. V., Knyazev E. V. Stabilization of the high-temperature phases in ceramic coatings on zirconium alloy produced by plasma electrolytic oxidation//Journal of Physics: Conference Series. – 2016. – V. 748. – 012019.
31. Savushkina S. V., Ashmarin A. A. , Apelfeld A. V. , Borisov A. M., Vinogradov A. V., Polyansky M.N., Bogdashkina N.L. Investigation of zirconia tetragonal phase coatings formed by plasma electrolytic oxidation// IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series. – 2017. – V. 857. – 012037.
32. Борисов А.М., Полянский М.Н., Савушкина С.В., Лаптев И.Н., Данькова Т.Е., Ткаченко Н.В., Востриков В.Г., Каменских А.И. Исследование покрытий на основе оксида гафния с использованием спектрометрии ядерного обратного рассеяния//Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2017. – №7. – С. 1- 6; Borisov A.M., Polyansky M.N., Savushkina S.V., Laptev I.N., Dankova T.E., Tkachenko N.V., Vostrikov

- V.G., Kamenskih A.I. Study of hafnium-oxide coatings by means of nuclear backscattering spectrometry//Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2017. –V. 11, № 4. – P. 721-726.
33. Савушкина С. В, Агуреев Л.Е., Ашмарин А.А., Иванов Б.С., Эпельфельд А.В., Виноградов А.В. Исследование керамикоподобных покрытий, формируемых на алюминиевых композитах методом микродугового оксидирования// Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2017. – № 12. – С. 34–39; Savushkina S.V., Agureev L.E., Ashmarin A.A., Ivanov B.S., Apelfeld A.V., Vinogradov A.V. Investigation of Ceramic-Like Coatings Formed on Aluminum Composites by Microarc Oxidation// Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2017. – V. 11, No. 6. – P. 1154–1158.
34. Савушкина С. В., Полянский М. Н., Панасова Г. В. Плазменное напыление наноструктурного покрытия на основе оксида гафния с использованием течения Прандтля–Майера //Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2018. – № 10. – С. 45–51; Savushkina S.V., Polyansky M.N., Panasova G.V. Plasma Sputtering of a Nanostructured Hafnium-Oxide Coating by Means of a Prandtl–Meyer Flow// Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2018. – V. 12, No. 5. – P. 982–987.
35. Савушкина С.В., Полянский М.Н., Высотина Е.А., Ашмарин А.А. Формирование и исследование плазменного градиентного покрытия с верхним слоем оксида гафния//Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. № 10. – С. 30–39; Savushkina, S.V., Polyansky, M.N., Vysotina, E.A., Ashmarin, A.A. Formation and investigation of plasma gradient coating with upper hafnium oxide layer// Bulletin of the Tomsk Polytechnic University, Geo Assets Engineering. – 2018. – V. 329 (10). – P. 30-39.
36. Savushkina S. V., Agureev L. E., Ashmarin A. A., Vysotina E. A., Apelfeld A. V., Anikin K. A. The study of PEO coated zirconium doped aluminum Composites //IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series. – 2018. – V. 1121, 012027.
37. Savushkina S.V., Ashmarin A.A., Borisov A.M., Vinogradov A.V., Tkachenko N.V., Vostrikov V.G., Zilova O.S. Investigation of zirconia plasma electrolytic oxidation coatings by nuclear backscattering spectrometry//IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series. – 2019. – V.1147. – 012082.
38. Савушкина С.В., Полянский М.Н., Ткаченко Н.В., Борисов А.М., Каменских А.И. Исследование плазменных градиентных покрытий с верхним слоем оксида гафния с помощью спектрометрии ядерного обратного рассеяния// Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2019. – № 6. – С.31-36; Savushkina S. V.,

- Polyansky M. N., Tkachenko N. V., Borisov A. M., Kamenskih A. I. Investigation of Plasma Gradient Coatings with a Top Hafnium-Oxide Layer by Nuclear Backscattering Spectrometry// Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2019. – V. 13. – № 3. – P. 488-492.
39. Savushkina S.V., Polyansky M.N., Vysotina E.A., Ashmarin A.A., Panasova G.V., Agureev L.E. Formation and investigation of plasma nanostructured hafnia coatings// IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series. – 2019. – V. 1238. – 012035.
40. Savushkina S.V., Agureev L.E., Panasova G.V., Apelfeld A.V., Gerasimov M.V., Sherbakov A.I., Bogdashkina N.L., Ignatenko V.E. Investigation of copper-doped aluminum composites with ceramic-like oxide coatings corrosion resistance// IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series. – 2019. – V.1281. – 012067.
41. Sivtsova G.V., Savushkina S.V., Ashmarin A.A., Suminov I.V., Vinogradov A.V. Structure and properties of ceramic-like coating on zirconium alloy produced by microarc oxidation in electrolyte with submicron yttria powder additives//Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – V.1396. – 012039.
42. Savushkina S. V., Gerasimov M. V., Apelfeld A. V., Sivtsova G. V., Bogdashkina N. L., Ignatenko V. E., Suminov I. V., Vinogradov A. V. Electrochemical study of Zr–1Nb alloy with oxide coatings formed by plasma electrolytic oxidation// Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – V. 1713. – 012039.
43. Савушкина С. В., Эпельфельд А. В., Агуреев Л. Е., Герасимов М. В., Богдашкина Н. Л., Игнатенко В. Э. Электрохимические исследования спеченных материалов на основе алюминия и сформированных на их поверхности МДО-покрытий// Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2021. – № 3. – С. 1–8; Savushkina S. V., Apelfeld A. V., Agureev L. E., Gerasimov M. V., Bogdashkina N. L., Ignatenko V. E. Electrochemical Study of Sintered Aluminum-Based Materials and MAO Coatings on Their Surfaces// Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2021. – V. 15, No. 2. – P. 285–291.
44. Sivtsova G. V., Savushkina S. V., Ashmarin A. A., Gerasimov M. V., Suminov I. V., Vinogradov A. V. Electrochemical studies of ceramic-like MAO-coatings on the E110 alloy// Journal of Physics: Conference Series. – 2020. –V. 1954. – 012045.
45. Бецофен С.Я, Борисов А.М., Владимиров Б.В, Востриков В.Г., Романовский Е.А., Савушкина С.В., Сорокин В.А., Ткаченко Н.В., Францкевич В.П., Эпельфельд А.В. Получение нанокompозитных керамических покрытий на циркониевом сплаве методом микродугового оксидирования// Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2012. – №2. – С. 45-48.

46. Борисов А.М., Востриков В.Г., Романовский Е.А., Ткаченко Н.В., Полянский М.Н., Савушкина С.В. Исследование структуры теплозащитных плазменных покрытий с использованием спектроскопии ядерного обратного рассеяния// Известия Томского политехнического университета. –2014. – Т. 324. – № 2. – С. 131-136.
47. Савушкина С.В. Методы создания теплозащитных покрытий на основе оксидов циркония и гафния// Приборы. –2017. – № 12 (210). – С. 56-63.
48. Агуреев Л.Е., Аникин К.А., Ашмарин А.А., Панасова Г.В., Савушкина С.В., Эпельфельд А.В. Модифицирование поверхности алюминиевого композита методом микродугового оксидирования//Приборы. – 2017. – № 12 (210). – С. 50-52.
49. Коровин Г.В., Кулаков В.А., Зайцева М.К., Савушкина С.В. Включение в традиционные теплозащитные покрытия градиентных структур $(Cu)+(ZrO_2+7\% Y_2O_3)$ для снижения температуры на корпусе спускаемых космических аппаратов//Известия высших учебных заведений. Приборостроение. – 2018. – Т. 61. № 8. – С. 720-724.
50. Патент 2462536 (РФ). Способ нанесения покрытий/ Полянский М.Н., Савушкина С.В., Евдокимова Т.А. Оpubл. в Бюл. №27 от 27.09.2012.
51. Патент №2483140 (РФ) Способ нанесения теплозащитного наноструктурированного покрытия плазменным распылением порошка/ Полянский М.Н., Савушкина С.В., Евдокимова Т.А., Игнатъев С.С. Оpubл. в Бюл. №15 от 27.05.2013.
52. Патент №2586932 (РФ) Способ нанесения покрытия плазменным напылением в динамическом вакууме/Игнатъев С.С., Полянский М.Н., Савушкина С.В., Данькова Т.Е. Оpubл. 10.06.2016.
53. Патент №2587524 (РФ) Установка для определения коэффициента теплопроводности и ресурсных характеристик теплозащитных покрытий /Игнатъев С.С., Полянский М.Н., Савушкина С.В., Данькова Т.Е. Оpubл. 20.06.2016 в Бюл. №17.
54. Патент № 2675005 (РФ). Теплозащитное покрытие/ Кошлаков В.В., Губертов А.М., Полянский М.Н., Савушкина С.В. Оpubл. 14.12.2018 в Бюл.№35.
55. Патент №2683177 (РФ) Способ нанесения наноструктурированного теплозащитного покрытия/ Губертов А.М., Полянский М.Н., Савушкина С.В., Чванов В.К., Левочкин П.С., Стернин Л.Е., Оpubл. 26.03.2019.
56. Патент №2714345 (РФ) Способ получения градиентного нанокompозитного теплозащитного покрытия /Савушкина С.В., Панасова Г.В. Оpubл. 14.02.2020.
57. Savushkina S. V., Borisov A. M., Suminov I. V., Vysotina E. V., Ashmarin A. A. Study of nanocomposite hafnia and zirconia based layers produced by plasma spraying// Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – V. 2144. 012019.
58. Сивцова Г.В., Савушкина С.В., Ашмарин А.А., Герасимов М.В., Виноградов А.В.

Электрохимические исследования керамикоподобных MAO-покрытий на сплаве Э110// Пленки и покрытия-2021: Труды 15-й Международной конференции, 18 – 20 мая 2021, Санкт-Петербург. С. 419-422.

59. Савушкина С.В., Герасимов М.В., Эпельфельд А.В., Сивцова Г.В., Богдашкина Н.Л., Игнатенко В.Э., Суминов И.В., Виноградов А.В. Электрохимические исследования циркониевого сплава Э110 с оксидными покрытиями, полученными плазменным электролитическим оксидированием// Материалы XVII-й Международной научно-технической конференции «Быстрозакаленные материалы и покрытия», 20–21 октября 2020 г., Москва. С 195-200.

60. Панасова Г.В., Савушкина С.В., Ашмарин А.А. Исследование наноструктурного градиентного теплозащитного покрытия на основе оксидов циркония и гафния//Пленки и покрытия – 2019, Труды 14-й Международной конференции. 14-16 мая 2019 г., Санкт-Петербург. – 2019. С. 202-205.

61. Савушкина С.В., Агуреев Л.Е., Панасова Г.В., Эпельфельд А.В., Герасимов М.В. Исследование коррозионной стойкости композитов Al-Cu с МДО-покрытиями//Труды 14-й Международной конференции «Пленки и покрытия – 2019», 14-16 мая 2019 г., Санкт-Петербург, 2019. С. 198-201.

62. Савушкина С. В., Полянский М. Н., Ашмарин А. А., Зилова О. С. Исследование наноструктурного градиентного покрытия с верхним слоем оксида гафния//Сборник трудов XV-й Международной научно-технической конференции "Быстрозакаленные материалы и покрытия", Москва, 16-17 октября 2018 г. С. 111-115.

63. Савушкина С.В., Агуреев Л.Е., Эпельфельд А.В., Аникин К.А., Зилова О.С. Исследование керамикоподобных оксидных покрытий на алюминиевых композитах, легированных медью и цирконием// сборник трудов XV-й Международной научно-технической конференции «Быстрозакаленные материалы и покрытия», 16-17 октября 2018 г., Москва. – С. 100-104.

64. Ашмарин А.А., Агуреев Л.Е., Савушкина С.В., Аникин К.А., Формирование алюминиевого композита, легированного цирконием, с керамикоподобным оксидным покрытием// Труды Юбилейной XXX Международной инновационной конференции молодых ученых и студентов по проблемам машиноведения, 20-21 ноября 2018, Москва, М: Изд-во ИМАШ РАН. С. 8 – 11.

65. Аникин К.А., Агуреев Л.Е., Савушкина С.В., Панасова Г.В., Ткаченко Н.В. Формирование и исследование оксидного покрытия на алюминиевом композите методом микродугового оксидирования//Вакуумная техника и технологии-2018: труды 25-й Всероссийской научно-технической конференции с международным участием, 5-7 июня

2018, под ред. д-ра техн. наук А.А. Лисенкова.-Спб.: Из-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2018. – С. 228-231.

66. Савушкина С.В., Полянский М.Н., Высотина Е.А. Формирование и исследование плазменного градиентного покрытия на основе оксида гафния //Материалы XXI конференции «Взаимодействие плазмы с поверхностью», Москва, 24-25 января 2018. С. 60-61.

67. Агуреев Л.Е., Аникин К.А., Ашмарин А.А., Виноградов А.В., Савушкина С.В., Эпельфельд А.В. Модифицирование поверхности алюминиевого композита плазменным воздействием в электролите// Сборник трудов XXIII Международной конференции "Взаимодействие ионов с поверхностью "ВИП-2017", Москва, 21-25 августа 2017 г. С. 158-161.

68. Савушкина С. В., Полянский М. Н., Борисов А. М., Ткаченко Н. В., Востриков В. Г. Исследование покрытий из оксида гафния, полученных при напылении плазменной струей с разрежением// «Вакуумная техника и технологии – 2017»: труды 24-й Всероссийской научно-технической конференции с международным участием, под ред. д-ра техн. наук А. А. Лисенкова. – СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 6 – 8 июня 2017 г. С. 123-125.

69. Савушкина С.В., Борисов А.М., Виноградов А.В., Ашмарин А.А., Эпельфельд А.В., Полянский М.Н. Исследование диоксид циркониевых покрытий тетрагональной модификации, получаемых плазменным электролитическим оксидированием// Труды 13-й международной конференции «Пленки и покрытия-2017», под редакцией д-ра тех. наук Кузнецова В.Г.- Спб: Изд-во Политехн. Ун-та, 18-20 апреля 2017 г. С. 338-341.

70. Савушкина С.В., Агуреев Л.Е., Ашмарин А.А., Иванов Б.С., Эпельфельд А.В., Виноградов А.В. Исследование керамикоподобных покрытий, формируемых на алюминиевых композитах методом микродугового оксидирования// Сборник трудов XIV-й Международной научно-технической конференции «Быстрозакаленные материалы и покрытия», 29-30 ноября 2016, М.: МАИ. С. 87-90.

71. Савушкина С.В. Формирование наноструктурных покрытий на основе оксида гафния при плазменном напылении// Сборник тезисов докладов XLII Международной молодёжной научной конференции «Гагаринские чтения», 12 – 15 апреля 2016 года, М.: Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), 2016, С. 261.

72. Борисов А.М., Виноградов А.В., Востриков В.Г., Крит Б.Л., Людин В.Б., Савушкина С.В., Полянский М.Н., Ткаченко Н.В. Исследование оксидных покрытий на цирконии и циркониевом сплаве Э110, полученных при плазменном воздействии в электролитах//Труды XXII Международной конференции «Взаимодействие ионов с поверхностью» (ВИП-2015), г.Москва, 20-24 августа 2015 г., М.: изд. НИЯУ МИФИ, том 3,

С. 222 – 226.

73. Савушкина С.В. Формирование и исследование теплозащитных диоксид циркониевых покрытий, получаемых при плазменном воздействии в электролитах// XX научно-техническая конференция молодых ученых и специалистов, РКК «Энергия» имени С.П. Королева, 10-14 ноября 2014 г., г. Королев, 2014, С. 76 – 77.

74. Савушкина С.В. Исследование структуры и свойств слоистых диоксид циркониевых покрытий, получаемых при плазменном воздействии в электролитах// Сборник материалов X Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва. 22-25 октября 2013 г.– М: ИМЕТ РАН, 2013. С. 417 – 418.

75. Савушкина С.В., Борисов А.М., Крит Б.Л., Романовский Е.А., Виноградов А.В., Ткаченко Н.В., Полянский М.Н., Востриков В.Г. Получение теплозащитных диоксид циркониевых покрытий методом микродугового оксидирования// Труды 11-й международной конференции «Пленки и покрытия — 2013». СПб.: изд.-во Политехн. Ун-та, 2013. – С. 209 – 211.

76. Савушкина С.В., Полянский М.Н., Евдокимова Т.А. Способ наноструктурирования плазменно-кластерных покрытий// Труды межвузовской научной школы молодых специалистов "Концентрированные потоки энергии в космической технике электронике, экологии и медицине", М.: ННИИЯФ МГУ, 2011. – С. 114 – 118.

77. Полянский М.Н., Савушкина С.В., Евдокимова Т.А. Улучшение рабочих характеристик плазменно-кластерных покрытий при многократных термоциклических нагрузках методом продольного послойного наноструктурирования// Труды 10-й Юбилейной Всероссийской с международным участием научно-технической конференции «Быстрозакаленные материалы и покрытия», 29-30 ноября 2011 г. М.: МАТИ, 2011. С. 198 – 201.

78. Полянский М.Н., Савушкина С.В., Ризаханов Р.Н. Получение наноструктур в покрытиях, напыляемых плазменно-кластерным методом// Всероссийская школа-семинар студентов, аспирантов и молодых ученых «Функциональные наноматериалы для космической техники», г. Москва. 1–3 декабря 2010, сб. науч. тр. МИЭМ. Москва. С. 121 – 123.

79. Abriata J.P., Garcés J., Versaci R., The O-Zr (Oxygen-Zirconium) system// Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. – V. 7 – P. 116–124.

80. Kisi E.H., Howard C.J. Crystal Structures of Zirconia Phases and their inter-relation// Key Engineering Materials. – 1998. – V. 153-154. – P. 1 – 36.

81. Сидорова Н. В. Структура, фазовый состав и механические свойства твердых растворов ZrO_2 - Y_2O_3 , солегированных оксидами CeO_2 , Nd_2O_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3 // Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, Саранск, 2019. 134 с.

82. Jin X. J. Martensitic transformation in zirconia containing ceramics and its applications// *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. – 2005. – V.9. P. 313–318.
83. Raza M. Oxygen vacancy stabilized zirconia; synthesis and properties// Ph.D. Thesis *Chimie des Interactions Plasma-Surface (ChIPS)*, 16 March 2017, University of Mons, Belgium. 160 p.
84. Southon. P. D. Structural evolution during the preparation and heating of nanophase zirconia gels/ Ph.D. Thesis University of Technology, Sydney, November, 2000.
85. Swab, J. J. Role of oxide additeves in stabilizing zirconia for coating application / Final rept. Jan-May 1999 army research lab Aberdeen proving ground MD.-2001.-34 p.
86. Götsch T., Wallisch W., Stöger-Pollach M., Klötzer B., Penner S. From zirconia to yttria: Sampling the YSZ phase diagram using sputter-deposited thin films// *AIP Advances*. – 2016. – V. 6, 025119. – P. 1-20.
87. Borik M. A., Bublik V. T., Vilkova M. Yu., Kulebyakin A. V., Lomonova E. E., Milovich P. O., Myzina V. A., Ryabockina P. A., Tabachkova N. Yu., Ushakov S. N. Structure, phase composition and mechanical properties of ZrO_2 partially stabilized with Y_2O_3 // *Modern Electronic Materials*. – 2015. – V. 1. – P. 26–31.
88. Asadikiya M. Thermodynamic Investigation of Yttria-Stabilized Zirconia (YSZ) System// *FIU Electronic Theses and Dissertations*. – 2017. –V. 3550. 127 p.
89. Popov V.V., Yastrebtev A.A., Smirnov I.S., Monakhov I.S., Novoselova E.G., Tsarenko N.A., Udovskii A.L. Stabilization of the Fluorite Phase in the ZrO_2 – Y_2O_3 System // *Russian Metallurgy (Metally)*, 2016 . – V. 2016, N. 9. – P. 869–874.
90. Clarke D.R., Levi C.G. Materials design for the next generation thermal barrier coatings// *Annu. Rev. Mater. Res.* – 2003. – V. 33. – P. 383–417.
91. Stöver D., Pracht G., Lehmann H., Dietrich M., Döring J.-E., Vaßen R. New Material Concepts for the Next Generation of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings// *J. Therm. Spray Technol.* – 2004. –V. 13. – P. 76–83.
92. Teixeira V., Andritschky M., Fischer W., Buchkremer H.P., Stöver D. Analysis of residual stresses in thermal barrier coatings// *J. Mater. Process. Technol.* – 1999. – V. 92–93. – P. 209–216.
93. Slifka A.J., Filla B.J., Phelps J.M., Bancke G., Berndt C.C. Thermal conductivity of a zirconia thermal barrier coating // *J. Therm. Spray Technol.* –1998. –V. 7. – P. 43–46.
94. Haile S.M. Fuel cell materials and components// *Acta Mater.* – 2003. – V. 51. – P. 5981–6000.
95. Steele B.C.H. Oxygen transport and exchange in oxide ceramics// *J. Power Sources*. – 1994. – V. 49 . – P. 1–14.
96. Агаркова Е. А., Борик М. А., Бублик В. Т., Волкова Т. В., Кулебякин А. В., Курицина И. Е., Ларина Н. А., Ломонова Е. Е., Милович Ф. О., МЫЗИНА В. А., Рябочкина П. А., Табачкова

Н. Ю. Влияние фазового состава и локальной кристаллической структуры на транспортные свойства твердых растворов ZrO_2 — Y_2O_3 и ZrO_2 — Gd_2O_3 // Известия вузов. Материалы электронной техники. – 2018. – Т. 21, № 3. – С. 155 – 165.

97. Cirera A., Lpez-Gándara C., Ramos F.M. YSZ-based oxygen sensors and the use of nanomaterials: A review from classical models to current trends// Journal of Sensors. – 2009. – V. 2009, 258489. – 15 p.

98. Terki R., Bertrand G., Aourag H., Coddet C. Structural and electronic properties of zirconia phases: A FP-LAPW investigations// Materials Science in Semiconductor Processing. – 2006. – V. 9. – P. 1006–1013.

99. Manicone P.F., Rossi Iommetti P., Raffaelli L. An overview of zirconia ceramics: basic properties and clinical applications// J. Dent. – 2007. – V.35. – P. 819–826.

100. Allahkarami M., Hanan J.C. Mapping the tetragonal to monoclinic phase transformation in zirconia core dental crowns// Dent. Mater. –2011. – V. 27. – P. 1279–1284.

101. Nakanishi N., Shigematsu T. Bainite-Like Transformation in Zirconia Ceramics// Mater. Trans. – 1991. – V. 32. – P. 778–784.

102. Scott H.G. Phase Relationships in the Zirconia-Yttria System// Journal of Material Science. – 1975. – V. 10. – P. 1527–1535.

103. Kelly J.R., Denry I. Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview// Dental Materials. – 2008. – V. 24(3). – P. 289-298.

104. Shukla S., Seal S. Mechanisms of room temperature metastable tetragonal phase stabilisation in zirconia// Int. Mater. Rev. –2005. – V. 50. – 20 p.

105. Garvie R.C., Goss M.F. Intrinsic size dependence of the phase transformation temperature in zirconia microcrystals// J. Mater. Sci. – 1986. – V. 21. – P. 1253–1257.

106. Wang J., Li H. P., Stevens R. Review Hafnia and hafnia-toughened ceramics// Journal of materials science. – 1992. – V. 27. – P. 5397– 5430.

107. Piluso P., Ferrier M., Chaput C., Claus J., Bonnet J.-P. Hafnium dioxide for porous and dense high-temperature refractories (2600 °C)// Journal of the European Ceramic Society. – 2009. –29 (5). – P. 961–968.

108. Curtis C.E., Doney M., Johnson J. R. Some Properties of Hafnium Oxide, Hafnium Silicate, Calcium Hafnate, and Hafnium Carbide //Ceramic Laboratory, Metallurgy Division, Oak Ridge National laboratory, Oak Ridge, Tennessee. – 1954. – P. 458-465.

109. Zhao J., Zhang Y., Gong H., Zhang Y., Wang X., Guo X., Zhao Y. Fabrication of high-performance Y_2O_3 stabilized hafnium dioxide refractories// Ceramics International. – 2015. – V. 41. – P. 5232–5238.

110. Yang Z. K., Lee W. C., Lee Y. J., Chang P., Huang M. L., Hong M., Hsu C.-H., Kwo J.

- Cubic HfO₂ doped with Y₂O₃ epitaxial films on GaAs(001) of enhanced dielectric constant// Applied physics letters. – 2007. – V. 90, 152908. 3 p.
111. Demkov A., Navrotsky. A. A. Materials Fundamentals of Gate Dielectrics. – Springer. – 2005. – 476 p.
112. Fischer D., Kersch A. Stabilization of the high-k tetragonal phase in HfO₂: The influence of dopants and temperature from ab initio simulations// Journal of Applied Physics. – 2008. – V. 104, 084104. – 6 p.
113. Johnson B. S. Probing the Crystallographic Structure and Dielectric Properties of Doped HfO₂ Powder Materials// PhD dissertation, Graduate Faculty of North Carolina State University Raleigh, North Carolina. 2018. 178 p.
114. Bösecke T. S. Crystalline Hafnia and Zirconia based Dielectrics for Memory Applications// Cuvillier Verlag. – 2010. – 180 p.
115. Ibigazne H., Alpirine S., Diot C. Ytria-stabilized hafnia-zirconia thermal barrier coatings: the influence of hafnia addition on TBC structure and high-temperature behaviour// Journal of materials science. – 1995. – V. 3. – P. 938–951.
116. Stacy D. W., Wilder D. R. The Ytria-Hafnia System// Journal of The American Ceramic Society-Stacy and Wilder. – V. 58, N. 7-8. – P. 285–288.
117. Lee T. A., Navrotsky A. Enthalpy of formation of cubic yttria-stabilized hafnia// J. Mater. Res.. – 2004. – V. 19, N. 6. – P. 1855–1861.
118. Zhong D., Wang Q., Zhuang M., Zhuang M., Li Y., Liu Y. Thermal Property of Y₂Hf₂O₇ Ceramic for Thermal Barrier Coatings// Rare metal materials and engineering. – 2011. – V. 40. P. 268–270.
119. Ohtaka O., Fukui H., Kunisada T., Fujisawa T. Phase Relations and Volume Changes of Hafnia under High Pressure and High Temperature// Journal of American Ceramic Society. – 2001. – V. 84. – P.1369–1373.
120. Smith A. W., Meszaros P. W., Amata C. D. Permeability of Zirconia, Hafnia, and Thoria to Oxygen// Journal of American Ceramic Society. – V. 49, N. 5. – 2006. – P. 240 – 244.
121. Foster A. S., Shluger A. L., Nieminen R.M. Mechanism of Interstitial Oxygen Diffusion in Hafnia// Physical Review Letters. – 2002. – V. 89, N. 22 – 25. 4 p.
122. Zhu D., Bansal N. P., Miller R. A. Thermal Conductivity and Stability of HfO₂-Y₂O₃ and La₂Zr₂O₇ Evaluate for 1650 °C Thermal Environmental Barrier Coating Application // 105th Annual Meeting and Exposition of the American Ceramic Society, Nashville, Tennessee, 2003, 27–30 April. 9 p.
123. Zhu D., Miller R. A. Sintering and creep behavior of plasma-sprayed zirconia- and hafnia

- based thermal barrier coatings//Surface and Coatings Technology. –1998. –V. 108–109. – P. 114–120.
124. Wang C., Zinkevich M., Aldinger F. The Zirconia–Hafnia System: DTA Measurements and Thermodynamic Calculations// J. Am. Ceram. Soc. – 2006. –V. 89 (12). – P. 3751–3758.
125. Robert R., Garrett H. J., Domagala R. F., Tallan N. M. The System Zirconia-Hafnia// Journal of The American Ceramic Society. – V. 51, N. 1. – P. 23-27.
126. Trubelja M. F., Stubican V.S. Phase Equilibria and Ordering in the System Zirconia-Hafnia-Yttria//Journal of the American Ceramic Society. – 1988. – V. 71. – №. 8. – P. 662-666.
127. Obolonchik T.V., Lopato L.M., Gerasimiyuk G.I., Shevchenko A.V. Interaction in $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ system at 1250-1900°C// Izv Akad Nauk SSSR, Neorg Mater. – 1991, 27(11). –P. 2345-2349.
128. Новик Н. Н. Структура и электрическая проводимость керамики на основе систем $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2\text{-In}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ //Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук, Санкт-Петербург, 2016. 151 с.
129. Kablov E. N., Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Lopatin S. I., Karachevtsev F. N. Vaporization and thermodynamics of ceramics in the $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ system// Rapid Commun Mass Spectrom. – 2019. – V. 33. – 1537–1546.
130. Panova T. I., Glushkova V. B., Lapshin A. V., Popov V. P. Nanocrystalline Ceramics Based on the $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ System Glass // Physics and Chemistry. – 2003. – V. 29, N. 1. – P. 93–98.
131. Choong K.L., Eunae C., Hyo S.L., Cheol S.H., Seungwu H. First-principles study on doping and phase stability of HfO_2 //Phys. Rev. –2008. – V. 78. – 012102. 4 p.
132. Девойно О.Г., Оковитый В.В. Плазменные теплозащитные покрытия на основе диоксида циркония с повышенной термостойкостью // Наука и техника. – 2015. – № 1. – С. 35–39.
133. Ibégazène H, Alpérine S, Diot C. Yttria-stabilized hafnia-zirconia thermal barrier coatings: The influence of hafnia addition on TBC structure and high-temperature behavior// J Mater Sci. – 1995. – V. 30(4). – P. 938 – 951.
134. Cao X.Q., Vassen R., Stoeber D. Ceramic materials for thermal barrier coatings // Journal of the European Ceramic Society. – 2004. – V. 24. – P. 1–10.
135. Mahade S., Curry N., Björklund S., Markocsan N., Nylén P. Thermal conductivity and thermal cyclic fatigue of multilayered $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$ thermal barrier coatings processed by suspension plasma spray//Surface and Coatings Technology. –2015. –V. 283. – P. 329-336.
136. Matsumoto M., Kato T., Yamaguchi N., Yokoe D., Matsubara H. Thermal conductivity and thermal cycle life of La_2O_3 and HfO_2 doped $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ coatings produced by EB-PVD //

- Surface and Coatings Technology. –2009. – V. 203 (19). P. 2835-2840.
137. Vaßen R., Jarligo M. O., Steinke T., Mack D. E., Stöver D. Overview on advanced thermal barrier coatings// Surface & Coatings Technology. – 2010. – V. 205. – P. 938–942.
138. Vassen R., Cao X., Tietz F., Basu D., Stöver D. Zirconates as new materials for thermal barrier coatings// J. Am. Ceram. Soc. – 2000. – V. 83 (8). – P. 2023–2028.
139. Zhang J., Guo X., Jung Y.-G., Li L., Knapp J. Lanthanum zirconate based thermal barrier coatings: A review // Surface & Coatings Technology. – 2017. – V. 323. – P. 18–29.
140. Schelling P.K., Phillpot S.R., Grimes R.W. Optimum pyrochlore compositions for low thermal conductivity// Philos. Mag. Lett. – 2004. – V. 84 (2). – P. 127–137.
141. Мазилин И. В., Балдаев Л. Х., Дробот Д. В., Ахметгареева А. М., Жуков А. О., Хисматуллин А. Г. Термические и теплофизические свойства теплозащитных покрытий на основе цирконата лантана// Перспективные Материалы. – 2013. – № 7. – С 21-30.
142. Vanderah T.A., Levin I., Lufaso M.W. An unexpected crystal-chemical principle for the pyrochlore structure// Eur. J. Inorg. Chem. – 2005. – V. 15. – P. 2895-2901.
143. Шляхтина А.В., Саввин С.Н., Левченко А.В., Колбанев И.В., Карягина О.К., Щербакова Л.Г. Синтез и высокотемпературная проводимость $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и LnYTi_2O_7 (Ln= Dy, Ho) //Неорганические материалы. – 2008. – Т. 44. – С. 354-359.
144. Dijk M. V., Burggraaf A., Cormack A., Catlow C. Defect structures and migration mechanisms in oxide pyrochlores// Solid State Ionics. – 1985. – V. 17. – P. 159–167.
145. Huang Y., Peng X., Chen X.-Q. The mechanism of θ - to α - Al_2O_3 phase transformation// Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – V. 863. – 158666. – 5 p.
146. Macedo M. I. F., Bertran C. A., Osawa C. C. Kinetics of the γ to α -alumina phase transformation by quantitative X-ray diffraction// J Mater Sci. – 2007. – V. 42. – P. 2830–2836.
147. Lamouri S., Hamidouche M., Bouaouadja N., Belhouchet H., Garnier V., Fantozzi G., Trelkat J. F. Control of the γ -alumina to α -alumina phase transformation for an optimized alumina densification// Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. – 2017. – V. 56, I. 2. – P. 47-54.
148. Matori K. A., Wah L. C., Hashim M., Ismail I., Hafiz M., Zaid M. Phase Transformations of α -Alumina Made from Waste Aluminum via a Precipitation Technique// International Journal of Molecular Sciences. – 2012. – V. 13. – P. 16812-16821.
149. Paglia G. Determination of the Structure of γ -Alumina using Empirical and First Principles Calculations combined with Supporting Experiments// PhD thesis Curtin University of Technology February. – 2004, 341 p.
150. Zahir M.H., Nagano Y., Rahman M.M., Alhooshani K., Chowdhury S., Aziz Md. A.

- Microstructural investigation of tubular α -Al₂O₃-supported γ -Al₂O₃ membranes and their hydrothermal improvement// *Journal of the European Ceramic Society*. – 2017. – V. 37. – P. 2637–2647.
151. Ilavsky J., Berndt C. C., Herman H., Chraska P., Dubsy, J. Alumina-base plasma-sprayed materials—part II: phase transformations in alumina// *J. Therm. Spray Technol.* – 1997. – V. 6(4). – P. 439–444.
152. Ramaswamy P., Seetharamu S., Varma K. B. R., Rao K. J., Thermal shock characteristics of plasma sprayed mullite coatings// *J. Therm. Spray Technol.* – 1999. – V. 7(4). – P. 497–504.
153. Sarkar A., Breitung B., Hahn H. High entropy oxides: The role of entropy, enthalpy and synergy// *Scripta Materialia*. – 2020. – V.187. – P. 43–48.
154. Gild J., Samiee M., Braun J. L., Harrington T., Vega H., Hopkins P. E., Vecchio K., Luo J. High-entropy fluorite oxides// *Journal of the European Ceramic Society*. – 2018. – V. 38. – P. 3578–3584.
155. Wright A. J., Wang Q., Huang C., Nieto A., Chen R., Luo J. From High-Entropy Ceramics to Compositionally-Complex Ceramics: A Case Study of Fluorite Oxides// *Journal of the European Ceramic Society*. – 2020. – V. 40, I. 5. – P. 2120 – 2129.
156. Zhang R.-Z., Reece M. J. Review of high entropy ceramics: design, synthesis, structure and properties// *J. Mater. Chem. A*. – 2019. – V. 7. – P. 22148–22162.
157. Jiang S., Hu T., Gild J., Zhou N., Nie J., Qin M., Harrington T., Vecchio K., Luo J. A new class of high-entropy perovskite oxides// *Scripta Materialia*. – 2018. – V. 142. – P. 116–120.
158. Rost C.M., Sachet E., Borman T., Moballegh A., Dickey E. C., Hou D., Jones J. L., Curtarolo S., Maria J. P. Entropy-stabilized oxides// *Nature Communications*. – 2015. – V. 6, 8485. 8 p.
159. Singh J., Wolfe D. E., Miller R.A, Eldridge J. I., Zhu D.-M. Tailored microstructure of zirconia and hafnia-based thermal barrier coatings with low thermal conductivity and high hemispherical reflectance by EB-PVD// *Journal of materials science*. – 2004. – V. 39. – P. 1975 – 1985.
160. Hass D.D., Zhao H., Dobbins T., Allen A.J., Slifka A.J., Wadley H.N.G. Multi-scale pore morphology in directed vapor deposited yttria-stabilized zirconia coatings// *Materials Science and Engineering A*. – 2010. – V. 527. – P. 6270–6282.
161. Hass D. Slifka A., Wadley N. Low thermal conductivity vapor deposited zirconia microstructures// *Acta. mater.* – 2001. – V. 49. – P. 973 – 983.
162. Mahade S., Li R., Curry N., Bjorklund S., Markocsan N., Nylen P. Isothermal Oxidation Behavior of Gd₂Zr₂O₇/YSZ Multilayered Thermal Barrier Coatings// *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* – 2016. – V. 13(3). – P. 443–450.

163. Carpio P., Salvador M.D., Borrell A., Sanchez E. Thermal Behaviour of Multilayer and Functionally-Graded YSZ/Gd₂Zr₂O₇ Coatings// *Ceram. Int.* – 2017. – V. 43(5). – P. 4048-4054.
164. Karaoglanli A.C., Doleker K.M., Ozguruk Y. Interface Failure Behavior of Ytria Stabilized Zirconia (YSZ), La₂Zr₂O₇, Gd₂Zr₂O₇, YSZ/La₂Zr₂O₇, YSZ/Gd₂Zr₂O₇ Thermal Barrier Coatings (TBCs) in Thermal Cyclic Exposure// *Mater. Charact.* – 2020. – V. 159, 110072.
165. Xu Z., He L., Mu R., Zhong X., Zhang Y., Zhang J., Cao X. Double-ceramic-layer thermal barrier coatings of La₂Zr₂O₇/YSZ deposited by electron beam-physical vapor deposition// *Journal of Alloys & Compounds.* – 2009. – V. 473(1-2). – P. 509–515.
166. Wang C., Wang Y., Fan S., You Y., Wang L., Yang C., Sun X., Li X. Optimized functionally graded La₂Zr₂O₇/8YSZ thermal barrier coatings fabricated by suspension plasma spraying// *Journal of Alloys and Compounds.* – 2015. – V. 649. – P. 1182-1190.
167. Nandi A., Ghosh S. Advanced Multi-layered Thermal Barrier Coatings - An Overview// *Journal of Materials Science Research and Reviews.* – 2019. – V. 2(3). – P. 1–17.
168. Liu Z.G., Zhang W.H., Ouyang J.H., Zhou Y. Novel thermal barrier coatings based on rare-earth zirconates/YSZ double-ceramic layer system deposited by plasma spraying// *Journal of Alloys and Compounds.* – 2015. – V. 647. – P. 438 – 444.
169. Европейский патент №1790754// Coating system including a mixed Gadolinium pyrochlor phase/Siemens AG. Kaiser A., Schumann E., Filed Jun. 20, 2010.
170. Xu Z., He L., Mu R., Lu F., He S., Cao X. Thermal cycling behavior of YSZ and La₂(Zr_{0.7}Ce_{0.3})₂O₇ as double-ceramic-layer systems EB-PVD TBCs// *Journal of Alloys & Compounds.* – 2012. – V. 525. – P. 87– 96.
171. Патент РФ №2499078 Способ получения эрозионностойких теплозащитных покрытий//ОАО "Композит". Сайгин В. В., Сафронов А. В., Тишина Г. Н., Полежаева Е. М.; Опубликован в Бюл. №32 от 20.11.2013.
172. Musalek R., Tesar T., Medricky J., Lukac F., Lima R. S. High-Temperature Cycling of Plasma Sprayed Multilayered NiCrAlY/YSZ/GZO/YAG Thermal Barrier Coatings Prepared from Liquid Feedstocks// *J. Therm Spray Tech.* – 2021. – V. 30. – P. 81–96.
173. Pat. №8283048 (USA) Thermal barrier coating and articles made therefrom/Taylor T.A. Filed Aug. 4, 2011.
174. Viswanathan V., Dwivedi G., Sampath S. Multilayer, Multimaterial Thermal Barrier Coating Systems: Design, Synthesis, and Performance Assessment// *J. Am. Ceram. Soc.* – 2015. – V. 98 (6). – P. 1–9.
175. Mahade S., Curry N., Bijorclund S., Marcocsan N., Nylen P., Vaßen R. Erosion performance of Gadolinium-zirconate based thermal barrier coatings processed by suspension plasma spray// *Journal of Thermal Spray Technology.* – 2017. – V. 26(1- 2). – P. 108–115.

176. Zhang X., Zhou K., Xu W., Song J., Deng C., Liu M. Reaction mechanism and thermal insulation property of Al-deposited 7YSZ thermal barrier coating// *Journal of Materials Science & Technology*. – 2015. – V. 31(10). – P. 1006–1010.
177. An K., Ravichandran K.S., Dutton R.E., Semiatin S.L. Microstructure, texture, and thermal conductivity of single-layer and multilayer thermal barrier coatings of Y₂O₃- stabilized ZrO₂ and Al₂O₃ made by physical vapor deposition// *Journal of the American Ceramic Society*. – 1999. – V. 82(2). – P. 399-406.
178. Патент Франции № 2838752. Способ формирования керамического покрытия, мишень для осуществления этого способа и способ ее изготовления// Шапю К., Делаж К., Мали А., Порте И., Сен-Рамон Б.; Опубликовано 24.10.2003.
179. Guo H.B., Gong S.K., Zhou C.G., Xu H.B. Investigation on hot-fatigue behaviors of gradient thermal barrier coatings by EB-PVD// *Surf. Coat. Technol.* – 2001. – V. 148. – P. 110–116.
180. Патент РФ № 2120494. Способ получения на подложке защитных покрытий с градиентом химического состава и структуры по толщине с внешним керамическим слоем, его вариант// Мовчан Б. А., Рудой Ю. Э., Малашенко И. С.; Опубликовано 20.10.1998.
181. Demirkiran A.S., Avcı E. Evaluation of functionally gradient coatings produced by plasma-spray technique// *Surf. Coat. Technol.* – 1999. – V. 116–119. – P. 292–295.
182. Khoddami A.M., Sabour A., Hadavi S.M.M. Microstructure formation in thermally sprayed duplex and functionally graded NiCrAlY/Yttria-Stabilized Zirconia coatings// *Surface & Coatings Technology*. – 2007. – V. 201(12). – P. 6019-6024.
183. Zhao S., Zhao Y., Zou B., Fan X., Xu J., Hui Y., Zhou X., Liu S., Cao X. Characterization and thermal cycling behavior of La₂(Zr_{0.7}Ce_{0.3})₂O₇/8YSZ functionally graded thermal barrier coating prepared by atmospheric plasma spraying// *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – V. 592. – P. 109–114.
184. Wang Y., Bai Y., Yuan T., Chen H.Y., Kang Y.X., Shi W.J., Song X.L., Li B.Q. Failure analysis of fine-lamellar structured YSZ based thermal barrier coatings with submicro/nano-grains// *Surf Coat. Technol.* – 2017. – V. 319. – P. 95–103.
185. Liu C., Zhang Z., Jiang X., Liu M., Zhu Z. Comparison of thermal shock behaviors between plasma sprayed nanostructured and conventional zirconia thermal barrier coatings// *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. – 2009. – V. 19. – P. 99–107.
186. Lima R.S., Marple B.R. Nanostructured YSZ thermal barrier coatings engineered to counteract sintering effects// *Mater. Sci. Eng. A*. – 2008. – V. 485. – P. 182–193.

187. Jonnalagadda K.P., Eriksson R., Yuan K., Li X.-H., Ji X., Yu Y., Peng R.L. Comparison of damage evolution during thermal cycling in a high purity nano and a conventional thermal barrier coating// *Surf. Coat. Technol.* – 2017. – V. 332. – P. 47–56.
188. Yuan T. He Q., Lv Y. F., Zou H. High Temperature Stability and Thermal Cycling Life of Plasma Sprayed Nanostructured Thermal Barrier Coating with Low Impurity Content// *Advances in Engineering Research*. 2018. – V. 120. – P. 638 – 648.
189. Xiang N., Song R.G., Xu P., Wang C., Zhuang J.J., Zheng X.H. A Novel Plasma-Sprayed Nanostructured Coating with Agglomerated-Unsintered Feedstock// *Mater. Sci. Technol.* –2016. – V. 32 (6). – P. 593–601.
190. Jamali H., Mozafarinia R., Razavi R. S., Ahmadi-Pidani R., Loghman-Estarki R. M. Fabrication and Evaluation of Plasma-Sprayed Nanostructured and Conventional YSZ Thermal Barrier Coatings// *Current Nanoscience.* – 2012. – V. 8. – P. 402 – 409.
191. Gell M., Jordan E.H., Teicholz M., Cetegen B.M., Padture N. P., Xie L., Chen D., Ma X., Roth J. Thermal barrier coatings made by solution-precursor plasma spray process // *Journal of thermal spray technology.* – 2008. – V. 17. I.1. – P. 124 – 135.
192. Елисеев, А. А. Функциональные наноматериалы : учебное пособие/ А. А. Елисеев, А. В. Лукашин ; под редакцией Б. Д. Третьякова. — Москва : ФИЗМАТЛИТ, 2010. — 456 с.
193. Абрамович Г.Н. Прикладная газовая динамика / 5-е изд., перераб. и доп. — М.: Наука. Гл. ред. физ-мат. лит., 1991 г. — 600 с.
194. Houghton E.L., Carpenter P.W., Collicott S. H., Valentine D. T. Aerodynamics for Engineering Students (Seventh Edition)/ *Compressible Flow.* – Elsevier Ltd, 2017. – P. 255–327.
195. Dumitrescu O., Gherman B., Dragan V. Study of full and truncated aerospike nozzles on performances at different working conditions// *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* – 2018. – V. 400. – 042017.
196. Bejan, A. Heat Transfer Handbook / A. Bejan, A. D. Kraus / New Jersey: John Wiley & Sons, 2003. – 1480 p.
197. Патент РФ 2436862. Способ нанесения покрытий// Евдокимова Т.А., Полянский М.Н., Ризаханов Р.Н., Чернышев И.В. Оpubл. 20.12.2011, Бюл. № 35.
198. Цветков Ю.В., Панфилов С.А. Низкотемпературная плазма в процессах восстановления. М.: Наука, 1980. – 359 с.
199. Каламазов Р.У., Цветков Ю.В. Высокодисперсные порошки вольфрама и молибдена. М.: Металлургия, 1988. – 192 с.

200. Goral M., Kotowski S., Nowotnik A., Pytel M., Drajewicz M., Sieniawski J. PS–PVD: Deposition of Thermal Barrier Coatings// *Surf. Coat. Technol.* – 2013. – V. 237. – P. 51–55.
201. Li C., Guo H., Gao L., Wei L., Gong S., Xu H. Microstructures of Yttria-Stabilized Zirconia Coatings by Plasma Spray–Physical Vapor Deposition// *J. Therm. Spray Technol.* – 2014. – V. 24(5). – P. 534–541.
202. Anwaar A., Wei L., Guo H., Zhang B. Plasma–Powder Feedstock Interaction during Plasma Spray–Physical Vapor Deposition// *J. Therm. Spray Technol.* – 2017. – V. 26. – P. 292–301.
203. Hospach A., Mauer G., Vassen R., Stoeber D. Characteristics of Ceramic Coatings Made by Thin Film Low Pressure Plasma Spraying (LPPS-TF)// *J. Therm. Spray Technol.* – 2012. – V. 21. – P. 435–440.
204. Liu M.-J., Zhang K.-J., Zhang Q., Zhang M., Yang G.-J., Li C.-X., Li C.-J. Thermodynamic conditions for cluster formation in supersaturated boundary layer during plasma spray-physical vapor deposition// *Appl. Surf. Sci.* – 2019. – V. 471. – P. 950–959.
205. Rezanka S., Mauer G., Vaßen R. Improved Thermal Cycling Durability of Thermal Barrier Coatings Manufactured by PS-PVD// *J. Therm. Spray Technol.* – 2013. – V. 23. – P. 182–189.
206. Cheng Z., Yang J., Shao F., Zhong X., Zhao H., Zhuang Y., Sheng J., Ni J., Tao S. Thermal Stability of PS-PVD YSZ Coatings with Typical Dense Layered and Columnar Structures// *Crystals.* – 2020. – V. 10, 826. – 12 p.
207. Winter M.R., Clarke D.R. Thermal conductivity of yttria-stabilized zirconia–hafnia solid solutions // *Acta Materialia.* – 2006. – V. 54. – P. 5051–5059.
208. Raghavan S., Wang H., Porter W.D., Dinwiddie R.B., Mayo M.J. Thermal Properties of Zirconia Co-Doped with Trivalent and Pentavalent Oxides// *Acta Mater.* 2001. – V. 49. – P. 169–179.
209. Zhu D., Miller R. A. Development of Advanced Low Conductivity Thermal Barrier Coatings// *International Journal of Applied Ceramic Technology.* – 2004. – V. 1(1). – P. 86-94.
210. Patent №7001859 (USA) Low conductivity and sintering-resistant thermal barrier coating// Zhu D., Miller R.A. Filed Aug. 27, 2004.
211. Zhu D., Nesbitt J. A., Barrett C. A., McCue T. R., Miller R. A. Furnace Cyclic Oxidation Behavior of Multicomponent Low Conductivity Thermal Barrier Coatings// *Journal of Thermal Spray Technology.* – V. 13(1). – P. 84-92 P.
212. Motoc A.M., Valsan S., Slobozeanu A.E., Corban M., Valerini D., Prakasam M., Botan M., Dragut V., Vasile B., Surdu A.V., Trusca R., Grilli M.L., Radu R. Piticescu Design, Fabrication, and Characterization of New Materials Based on Zirconia Doped with Mixed Rare Earth Oxides: Review and First Experimental Results// *Metals.* – 2020. – V. 10. – 746. – 23 p.

213. Meghwal A., Anupam A., Murty B. S., Berndt C. C., Kottada R. S., Siao A., Ang M. Thermal Spray High-Entropy Alloy Coatings: A Review// *J. Therm. Spray Tech.* – 2020. – V. 123. – 37 p.
214. Shen Y., Leckie R.M., Levi C.G., Clarke D.R. Low thermal conductivity without oxygen vacancies in equimolar $YO_{1.5}+TaO_{2.5}$ -and $YbO_{1.5}+TaO_{2.5}$ -stabilized tetragonal zirconia ceramics// *Acta Mater.* – 2010. – V. 58. – P. 4424–4431.
215. Li L., Van der Biest O., Wang P.L., Vleugels J., Chen W.W. Estimation of the phase diagram for the ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2 system// *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2001. – V. 21. – P. 2903–2910.
216. Fabrichnaya O.B., Savinykh G., Schreiber G., Dopita M., Seifert H.J. Experimental investigation and thermodynamic modelling in the ZrO_2 - La_2O_3 - Y_2O_3 system// *J. Alloys Compd.* – 2010. – V. 493. – P. 263–271.
217. Yao Y., Yang F., Zhao X. Multicomponent high-entropy Zr-Y-Yb-Ta-Nb-O oxides for next-generation thermal barrier coating applications// *Journal of The American Ceramic Society.* – 2021. – V. 105(4). – P. 1–9.
218. Zhou L., Li F., Liu J.-X., Hu Q., Bao W., Wu Y., Cao X., Fangfang X., Zhang G.-J. High-Entropy Thermal Barrier Coating of Rare-Earth Zirconate: A Case Study on $(La_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2})_2Zr_2O_7$ Prepared by Atmospheric Plasma Spraying// *Journal of the European Ceramic Society.* – 2020. – V. 40. – I. 15. – P. 5731-5739.
219. Ren K., Wang Q.K., Shao G., Zhao X.F., Wang Y.G., Multicomponent high-entropy zirconates with comprehensive properties for advanced thermal barrier coating// *Scripta Mater.* – 2020. – V. 178. – P. 382-386.
220. Gorban V. F., Andreev A. A., Shaginyan L. R., Firstov S. A., Karpets M. V., Danilenko N. I. High Entropy Coatings—Structure and Properties// *Journal of Superhard Materials.* – 2018. – V. 40. – N. 2. – P. 88–101.
221. Nie X., Meletis E.I., Jiang J.C., Leyland A., Yerokhin A.L., Matthews A. Abrasive wear/corrosion properties and TEM analysis of Al_2O_3 coatings fabricated using plasma electrolysis// *Surf. Coat. Technol.* – 2002. – V. 149. – P. 245–251.
222. Curran J.A., Clyne T.W. Thermo-Physical Properties of Plasma Electrolytic Oxide Coatings on Aluminum// *Surface and Coatings Technology.* – 2005. – V. 199. – P. 168–176.
223. Олейник С.В., Руднев В.С., Кузенков Ю.А., Яровая Т.П., Трубецкая Л.Ф., Недозоров П.М. Влияние толщины ПЭО-покрытий на алюминиевом сплаве АМг-5 на их защитные свойства// *Коррозия: материалы, защита.* – 2015. – № 1. – С. 32-35.
224. Криштал М.М., Рюмкин М.О. Влияние исходной структуры Al-Si сплавов на свойства получаемых методом микродугового оксидирования оксидных слоев и торможение частицами кремния роста оксидного слоя // *Материаловедение.* – 2008. – №

12. – С. 50–61.
225. Ракоч А.Г., Гладкова А.А., Ковалев В.Л., Сеферян А.Г. Механизм образования композиционных микродуговых покрытий на алюминиевых сплавах//Коррозия: Материалы, Защита. – 2012. – № 11. – С. 31-35.
226. Matykina E., Arrabal R., Mohamed A., Skeldon P., Thompson G.E. Plasma electrolytic oxidation of pre-anodized aluminium//Corros. Sci. – 2009. – V. 51. – P. 2897-2905.
227. Wang K., Sang S. B., Koo B. H., Wang Y. Q., Song J. Tribological Properties of the Ceramic Coatings Prepared by Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) on the Al 6061 Alloy// Advanced Materials Research. – 2010. – V. 123-125. – P. 1063 – 1066.
228. Treviño M., Garza-Montes-de-Oca N.F., Pérez A., Juárez A., Colás R., Hernández-Rodríguez M.A.L. Wear of an aluminium alloy coated by plasma electrolytic oxidation//Surface & Coatings Technology. – 2012. – V. 206. – P.2213–2219.
229. Lampke T., Meyer D., Alisch G., Wielage B., Pokhmurska H. Klapkiv M., Student M. Corrosion and wear behavior of alumina coatings obtained by various methods// Materials Science. – 2011. –V. 46(5). – P.591–598.
230. Su J. F., Nie X., Hu H., Tjong J. Friction and counterface wear influenced by surface profiles of plasma electrolytic oxidation coatings on an aluminum A356 alloy//Journal of Vacuum Science & Technology. – 2012. – V. 30. – 061402.
231. Antipas G. S. E. Augmentation of Wear-protective Coatings for Non-ferrous Alloys by the Addition of Cr and Ni Elements //Materials Research. – 2014. – V. 17(6). – P. 1485 – 1488.
232. Abolhassani A., Aliofkhazraei M., Farhadi S.S., Rouhaghdam S. A., Asgari M. Growth, corrosion, and wear study of nanocomposite PEO coating in electrolyte containing nickel sulfate//Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials. – 2015. – V. 48. – N. 2. P.133– 144.
233. Peng Z.J., Cheng T., Nie X.Y. MoS₂/Al₂O₃ Composite Coatings on A356 Alloy for Friction Reduction//Advanced Materials Research. – 2012. – V. 496. – P. 488–492.
234. Wei C.B., Tian X.B., Yang S.Q., Wang X.B, Ricky K.Y., Paul K. Chu /Anode current effects in plasma electrolytic oxidation// Surface & Coatings Technology. – 2007. – V. 201. – P. 5021 – 5024.
235. Bodunrin L.O., Alaneme K.K., Chown L.H. Aluminum matrix hybrid composite: A review of reinforcement philosophies; mechanical, corrosion and tribological characteristic// J. Mater. Res. Technol. – 2015. – V. 4. – P. 434–445.
236. Surappa M.K. Aluminium Matrix Composites: Challenges and Opportunities// Sadhana. – 2003. – V. 28. – P. 319–334.

237. Agureev L.E., Kostikov V.I., Yeremeyeva Z.V., Barmin, A.A., Rizakhanov R.N., Ivanov B.S., Ashmarin A.A., Laptev I.N., Rudshcheyn R.I. Powder aluminum composites of Al–Cu system with micro-additions of oxide nanoparticles// *Inorg. Mater. Appl. Res.* – 2016. – V. 7. – P. 687–690.
238. Lurie S., Volkov-Bogorodskiy D., Solyaev Y., Rizahanov R. Agureev L. Multiscale modelling of aluminium-based metal–matrix composites with oxide nanoinclusions// *Comput. Mater. Sci.* – 2016. – V. 116. – P. 62–73.
239. Kang Y.C., Chan S.L.-I. Tensile properties of nanometric Al₂O₃ particulate-reinforced aluminum matrix composites// *Mater. Chem. Phys.* – 2004. – V. 85. – P. 438–443.
240. Morgenstern R., Sieber M., Lampke T. Plasma electrolytic oxidation of AMCs// *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.* – 2016. – V. 118. – 012031.
241. Mingo B., Arrabal R., Mohedano M., Pardo A., Matykina E. Corrosion and wear of PEO coated AZ91/SiC composites// *Surf. Coat. Technol.* – 2017. – V. 309. – 1023–1032.
242. Xia L.-Q., Han J.-M., Cui S.-H., Yang Z.-Y., Li W.-J. Growth law and properties of ceramic coatings on SiCp/A356 composite fabricated by micro-arc oxidation// *J. Mater. Eng.* – 2016. – V. 44. – P. 40–46.
243. Vega-Morón R.C., Castro G.R., Melo-Máximo D.V., Méndez-Ménde J.V., Melo-Máximo L., Oseguera-Peña J.E., Meneses A. A. Adhesion and mechanical properties of Ti films deposited by DC magnetron sputtering// *Surf. Coat. Technol.* – 2018. – V. 349. – P. 1137–1147.
244. Bischoff J., Delafoy C., Vauglin C., Barberis P., Roubeyrie C., Perche D., Duthoo D., Schuster F., Brachet J.-C., Schweitzer E.W. et al. AREVA NP's enhanced accident-tolerant fuel developments: Focus on Cr-coated M5 cladding// *Nucl. Eng. Technol.* – 2018. – V. 50. – P. 223–228.
245. Zhong W., Mouche P.A., Han X., Heuser B.J., Mandapaka K.K., Was G.S. Performance of iron-chromium-aluminum alloy surface coatings on Zircaloy 2 under high temperature steam and normal BWR operating conditions// *J. Nucl. Mater.* – 2016. – V. 470. – P. 327–338.
246. Kashkarov E.B., Sidelev D.V., Rombaeva M.R., Kudiiarov V.N., Lomygin A. Formation of Cr-Zr gradient layer by magnetron sputtering and ion mixing// *MATEC Web Conf.* – 2019. – V. 298. – 00088.
247. Ševeček M., Gurgun A., Seshadri A., Che Y., Wagih M., Phillips B., Champagne V., Shirvan K. Development of Cr cold spray—Coated fuel cladding with enhanced accident tolerance// *Nucl. Eng. Technol.* – 2018. – V. 50. – P. 229–236.
248. Kuprin A.S., Belous V.A., Voyevodin V.N., Bryk V.V., Vasilenko R.L., Ovcharenko V.D., Reshetnyak E.N., Tolmachova G.N., V'yugov P.N. Vacuum-arc chromium-based coatings for

- protection of zirconium alloys from the high-temperature oxidation in air// *J. Nucl. Mater.* – 2015. – V. 465. – P. 400–406.
249. Kashkarov E.B., Nikitenkov N.N., Syrtanov M.S., Tyurin Y.I., Le Z. Formation of titanium interlayer by vacuum arc deposition to increase the durability of titanium nitride coatings under thermal cycling conditions// *J. Surf. Investig.* – 2015. – V. 9. – P. 1277–1280.
250. Khatkhatay F., Jiao L., Jian J., Zhang W., Jiao Z., Gan J., Zhang H., Zhang X., Wang H. Superior corrosion resistance properties of TiN-based coatings on Zircaloy tubes in supercritical water// *J. Nucl. Mater.* – 2014. – V. 451. – P. 346–351.
251. Kashkarov E.B., Nikitenkov N.N., Sutygina A.N., Bezmaternykh A.O., Kudiiarov V.N., Syrtanov M.S., Pryamushko T.S. Hydrogenation behavior of Ti-implanted Zr-1Nb alloy with TiN films deposited using filtered vacuum arc and magnetron sputtering// *Appl. Surf. Sci.* – 2018. – V. 432. – P. 207–213.
252. Alat E., Motta A.T., Comstock R.J., Partezana J.M., Wolfe D.E. Multilayer (TiN, TiAlN) ceramic coatings for nuclear fuel cladding// *J. Nucl. Mater.* – 2016. – V. 478. – P. 236–244.
253. Stueber M., Holleck H., Leiste H., Seemann K., Ulrich S., Ziebert C. Concepts for the design of advanced nanoscale PVD multilayer protective thin films// *J. Alloys Compd.* – 2009. – V. 483. – P. 321–333.
254. Daub K., Persaud S.Y., Rebak R.B., Nieuwenhove V., Ramamurthy S., Nordin H. Investigating Potential Accident Tolerant Fuel Cladding Materials and Coatings// *Proceedings of the 18th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems—Water Reactors, Marriott, Portland, 13–17 August 2017; V. 2.* – P. 215–234.
255. Younker I., Fratoni M. Neutronic evaluation of coating and cladding materials for accident tolerant fuels// *Prog. Nucl. Energy.* – 2016. – V. 88. – P. 10–18.
256. Su J.F., Nie X., Hu H., Tjong J. Friction and counterface wear influenced by surface profiles of plasma electrolytic oxidation coatings on an aluminum A356 alloy// *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 2012. – V. 30. – 061402.
257. Chen Y., Nie X., Northwood D.O. Investigation of Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) coatings on a Zr-2.5Nb alloy using high temperature/pressure autoclave and tribological tests// *Surf. Coat. Technol.* – 2010. – V. 205. – P. 1774–1782.
258. Pecheur D., Giordano A., Picard E., Billot Ph., Thomazet J. Effect of elevated lithium on the waterside corrosion of Zircaloy-4: experimental and predictive study, Influence of Water Chemistry on Fuel Cladding Behavior//*Proc. Mtg Rez, Czech Republic, 4-8 October, 1993.* – P. 111-130.

259. Cheng Y., Wu F., Dong J., Wu X., Xue Z., Matykina E., Skeldon P., Thompson G.E. Comparison of plasma electrolytic oxidation of zirconium alloy in silicate- and aluminate-based electrolytes and wear properties of the resulting coatings// *Electrochim. Acta.* – 2012. – V. 85. – P. 25–32.
260. Zou Z., Xue W., Jia X., Du J., Wang R., Weng L. Effect of Voltage on Properties of Microarc Oxidation Films Prepared in Phosphate Electrolyte on Zr–1Nb Alloy// *Surf. Coat. Technol.* – 2013. – V. 222. – P. 62–67.
261. Cheng Y., Matykina E., Arrabal R., Skeldon P., Thompson G.E. Plasma electrolytic oxidation and corrosion protection of Zircaloy-4// *Surf. Coat. Technol.* – 2012. – V. 206. – P. 3230–3239.
262. Malayoglu U., Tekin K.C., Belevi M. Mechanical and electrochemical properties of PEO coatings on zirconium alloy// *Surf. Eng.* – 2020. – V. 36. – P. 800–808.
263. Cheng Y., Wu F. Plasma electrolytic oxidation of zircaloy-4 alloy with DC regime and properties of coatings// *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* – 2012. – V. 22. – P. 1638–1646.
264. Farrakhov R.G., Parfenov E.V., Mukaeva V.R., Gorbatkov M.V., Tarasov P.V., Fatkullin A.R., Rameshbabu N., Ravisankar B. Effect of Electrolyte Composition on Protective Properties of the PEO Coating on Zr-1Nb Zirconium Alloy// *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* – 2019. – V. 55. – P. 514–521.
265. Parfenov E.V., Mukaeva V.R., Farrakhov R.G., Saikiran A., Hariprasad S., Manoj P., Lokesh E., Rameshbabu N. Effect of frequency on plasma electrolytic oxidation of zirconium in pulsed unipolar mode// *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* – 2019. – V. 672. – 012010.
266. Wang Y., Tang H., Han X., Feng W., Zhou X., Peng S., Zhang H. Oxidation resistance improvement of Zr-4 alloy in 1000 °C steam environment using ZrO₂/FeCrAl bilayer coating// *Surf. Coat. Technol.* – 2018. – V. 349. – P. 807–815.
267. Borisov A.M., Krit B.L., Suminov I.V., Apelfeld A.V., Lyudin V.B., Morozova N.V. Microarc oxidation in slurry electrolytes: A review// *Surface Engineering and Applied Electrochemistry.* – 2016. – T. 52. – № 1. – С.50–78.
268. Криштал М.М., Ивашин П.В., Полунин А.В., Боргардт Е.Д., Твердохлебов А.Я. Повышение эффективности технологии микродугового оксидирования алюминиево-кремниевых сплавов// *Вектор науки ТГУ.* – 2015. – № 2 (32-2). – С. 86–93.
269. Peng Z. J., Cheng T., Nie X. Y. MoS₂/Al₂O₃ Composite Coatings on A356 Alloy for Friction Reduction// *Advanced Materials Research.* – V. 496. – 2012. – P. 488–492.
270. Kaseem M., Hwan Y., Young L., Ko G. Incorporation of MoO₂ and ZrO₂ particles into the oxide film formed on 7075 Al alloy via micro-arc oxidation// *Materials Letters.* – 2016. – V. 182. – P. 260– 263.

271. Liu Y.-F., Liskiewicz T., Yerokhin A., Korenyi-Both A., Zabinski J., Lin M., Matthews A., Voevodin A. A. Fretting wear behavior of duplex PEO/chameleon coating on Al alloy// *Surface and Coatings Technology*. – 2018. – V.352. – P. 238–246.
272. Liu W., Pu Y., Liao H., Lin Y., He W. Corrosion and Wear Behavior of PEO Coatings on D16T Aluminum Alloy with Different Concentrations of Graphene// *Coatings*. –2020. – V.10. – 249. – 20 p.
273. Yurekturk Y., Muhaffel F., Baydogan M. Characterization of micro arc oxidized 6082 aluminum alloy in an electrolyte containing carbon nanotubes // *Surface and Coatings Technology*. – 2015. – V.269. – P. 83–90.
274. Tonelli L., Pezzato L., Dolcet P., Dabalà M., Martini C. Effects of graphite nano-particle additions on dry sliding behaviour of plasma-electrolytic-oxidation-treated EV31A magnesium alloy against steel in air// *Wear*. – 2018. – V. 404-405. – P. 122–132.
275. Ao N., Liu D.X., Wang S.X., Zhao Q., Zhang X.H. and Zhang M.M. Microstructure and Tribological Behavior of a TiO₂/hBN Composite Ceramic Coating Formed via Micro-arc Oxidation of Ti–6Al–4V Alloy// *J. Mater. Sci. Technol.* – 2016. – V. 32. – P. 1071–1076.
276. Arun S., Arunnellaiappan T., Rameshbabu N. Fabrication of the nanoparticle incorporated PEO coating on commercially pure zirconium and its corrosion resistance// *Surf. Coat. Technol.* – 2016. – V. 305. – P. 264–273.
277. Arun S., Hariprasad S., Saikiran A., Ravisankar B., Parfenov E.V., Mukaeva V.R., Rameshbabu N. The effect of graphite particle size on the corrosion and wear behaviour of the PEO-EPD coating fabricated on commercially pure zirconium// *Surf. Coat. Technol.* – 2019. – V. 363. – P. 301–313.
278. Lu X., Blawert C., Mohedano M., Scharnagl N., Zheludkevich M.L., Kainer K.U. Influence of electrical parameters on particle uptake during plasma electrolytic oxidation processing of AM50 Mg alloy// *Surf. Coatings Technol.* – 2016. – V. 289. – P. 179–185.
279. Fattah-alhosseini A., Chaharmahali R., Babaei K. Effect of particles addition to solution of plasma electrolytic oxidation (PEO) on the properties of PEO coatings formed on magnesium and its alloys: A review *Journal of Magnesium and Alloys*// 2020. – V. 8. – P. 799–818.
280. O'Hara M., Troughton S.C., Francis R., Clyne T.W. The incorporation of particles suspended in the electrolyte into plasma electrolytic oxidation coatings on Ti and Al substrates// *Surface & Coatings Technology*. – 2020. – V. 385. – 125354.
281. Han B., Yang Y., Deng H., Chen Y., Yang C. Plasma-Electrolytic-Oxidation Coating containing Y₂O₃ Nanoparticles on AZ91 Magnesium Alloy// *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2018. – V. 13. – P. 5681 – 5697.

282. Matykina E., Arrabal R., Skeldon P., Thompson G. E. Incorporation of zirconia nanoparticles into coatings formed on aluminium by AC plasma electrolytic oxidation// J. Appl. Electrochem. – 2008. – V. 38. – P. 1375–1383.
283. Martin J., Haraux P., Ntomprougkidis V., Migot S., Bruyère S., Henrion G. Characterization of metal oxide micro/nanoparticles elaborated by plasma electrolytic oxidation of aluminium and zirconium alloys// Surface & Coatings Technology. – 2020. – V. 397. – 125987.
284. Li X., Luan B. L. Discovery of Al₂O₃ particles incorporation mechanism in plasma electrolytic oxidation of AM60B magnesium alloy// Materials Letters. – 2012. – V. 86. – P. 88–91.
285. Sarbishei S., Faghihi Sani M. A., Mohammadi M. R. Study plasma electrolytic oxidation process and characterization of coatings formed in an alumina nanoparticle suspension// Vacuum. – 2014. – V. 108. – P. 12-19.
286. Sukumaran A., Rahulan N. Effect of ZrO₂ Nanoparticle Coating on Pure Zirconium by PEO-EPD Method// AIP Conference Proceedings. – 2019. – V. 2134. – 050009.
287. Lu X., Mohedano M., Blawert C., Matykina E., Arrabal R., Kainer K. U., Zheludkevich M. L. Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions – A review// Surface & Coatings Technology. – 2016. – V. 307. – P. 1165–1182.
288. Sukumaran A., Sampatirao H., Balasubramanian R., Parfenov E., Mukaeva V., Nagumothu R. Formation of ZrO₂–SiC Composite Coating on Zirconium by Plasma Electrolytic Oxidation in Different Electrolyte Systems Comprising of SiC Nanoparticles Transactions// J. of the Indian Institute of Metals. – 2018. – V.71. – P. 1699–1713.
289. Attarzadeh N., Ramana C. V. Plasma Electrolytic Oxidation Ceramic Coatings on Zirconium (Zr) and ZrAlloys: Part I—Growth Mechanisms, Microstructure, and Chemical Composition// Coatings. – 2021. – V. 11. – 634.
290. Беспалова О.В., Борисов А.М., Востриков В.Г., Романовский Е.А., Серков М.В. Исследование покрытий и поверхностных слоев материалов методом спектрометрии ядерного обратного рассеяния протонов // Ядерная физика. – 2009. – Т. 72. – С. 1721–1729.
291. Беспалова О.В., Борисов А.М., Востриков В.Г., Иванова С.В., Романовский Е.А., Ткаченко Н.В. Применение спектрометрии ЯОР протонов для исследования поверхностного слоя циркониевых сплавов // Физика и химия обработки материалов. – 2011. – № 1. – С. 45–50.
292. Фелдман Л. Майер Д. Основы анализа поверхности и тонких пленок. – М.: Мир. 1989. – 344 с.
293. Ядерное горючее и реакторные металлы / Под общ. ред. акад. А. А. Бочвара и др. — М.: Атомиздат, 1959. — 670 с.

294. Горнакова А. С., Страумал Б. Б., Петелин А. Л., Страумал А. Б. Твердофазное смачивание на границах зерен в системе Zr–Nb// Известия РАН. Серия физическая. – 2012, Т. 76, № 1. – С. 114–117.
295. Смирнов А. Л., Талуц С. Г., Ивлиев А. Д., Горбатов В. И., Полев В. Ф., Коршунов И. Г. Температуропроводность сплавов цирконий–ниобий при высоких температурах// Теплофизика высоких температур. – 2017. –Т. 55. – № 3. – Р. 396–401.
296. Cheng Y., Wu F., Matykina E., Skeldon P., Thompson G.E. The influences of microdischarge types and silicate on the morphologies and phase compositions of plasma electrolytic oxidation coatings on Zircaloy-2// Corros. Sci. – 2012. – V. 59. P. 307–315.
297. Cengiz S., Gencer Y. The characterization of the oxide based coating synthesized on pure zirconium by plasma electrolytic oxidation // Surf. Coat. Technol. – 2014. – V.242. – P.132–140.
298. Legostaeva E.V., Kulyashova K.S., Komarova E.G., Epple M., Sharkeev Y.P., Khlusov I.A. Physical, chemical and biological properties of micro-arc deposited calcium phosphate coatings on titanium and zirconium-niobium alloy // Mat. Wiss. U. Werkstofftech. 2013. – V. 44. – P. 188–197.
299. Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Дунькин О.Н., Невская О.С. Характер разряда в системе металл-оксид-электролит при микродуговом оксидировании на переменном токе// Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2000. – Т. 64. – № 4. – С. 759.
300. Борисов А.М., Ефремов А.П., Кулешов Е.А., Крит Б.Л., Людин В.Б., Михеев В.И., Половцев В.А., Светлаков В.М., Суминов И.В., Эпельфельд А.В. Эволюция динамических вах разряда в системе металл-оксид-электролит// Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2002. – Т. 66. – № 8. – С. 1187.
301. Dinwiddie R.B., Beecher S.C., Porter W.D., Nagaraj B.A. The Effect of Thermal Aging on the Thermal Conductivity of Plasma Sprayed and EB-PVD Thermal Barrier Coatings, Turbo Expo: Power for Land, Sea, and Air// Proceedings of the ASME 1996 International Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exhibition, Birmingham, UK, 10–13 June 1996. – 7 p.
302. Alperine S., Derrien M., Jaslier Y., Marel R. Thermal Barrier Coatings : the Thermal Conductivity challenge // Proceed. AGARD SMP Meeting on Thermal Barrier Coatings. Aalborg, Denmark. – 1997. – 10 p.
303. Schlichting K.W., Padture N.P., Klemens P.G. Thermal conductivity of dense and porous yttria-stabilized zirconia //Journal of Materials Science. – 2001. – V. 36. – P. 3003–3010.
304. Кипарисов С.С., Либенсон Г.А. Порошковая металлургия. М.: Металлургия, 1980. – 496 с.

305. Choudhury B., Chetri P., Choudhury A. Annealing temperature and oxygen-vacancy-dependent variation of lattice strain, band gap and luminescence properties of CeO₂ nanoparticles// *Journal of Experimental Nanoscience*. – 2015. – V. 10 (2). – P. 103–114.
306. Forker M., Presa P., Hoffbauer W., Schlabach S., Bruns M., Szabó D. V. Structure, phase transformations, and defects of HfO₂ and ZrO₂ nanoparticles studied by ¹⁸¹Ta and ¹¹¹Cd perturbed angular correlations, ¹H magic-angle spinning NMR, XPS, and x-ray and electron diffraction// *Phys. Rev.* – 2008. – B 77. – 054108.
307. Wang C., Zinkevich M., Aldinger F. The Zirconia–Hafnia System: DTA Measurements and Thermodynamic Calculations// *J. Am. Ceram. Soc.* – 2006. –V. 89. P. 3751–3758.
308. Sévin L., Razafindramanana V., Julian-Jankowiak A., Justin J., Mauvy F., Rebillat F. Effect of high-content Yttria on the thermal expansion behavior and ionic conductivity of a stabilised cubic Hafnia//*Journal of the European Ceramic Society*. – 2020. – V. 40(15). – P. 5859-5869.
309. Li C., Ma Y., Xue Z., Yang Y., Chen J., Guo H. Effect of Y doping on microstructure and thermophysical properties of yttria stabilized hafnia ceramics// *Ceramics International*. – 2018. – V. 44(15). – P. 18213-18221.
310. Belichko D.R., Konstantinova T.E., Maletsky A.V., Volkova G.K., Doroshkevich A.S., Lakusta M.V., Kulik M., Tatarinova A.A., Mardare D., Mita C., Cornei N. Influence of hafnium oxide on the structure and properties of powders and ceramics of the YSZ–HfO₂ composition// *Ceramics International*. – 2021. – V. 47(3). – P. 3142-3148.
311. Taylor T.A., Walsh P.N. Thermal expansion of MCrAlY alloys// *Surface and Coatings Technology*. – 2004. – V. 177 –178. – P. 24–31.
312. Dole S. L., Hunter, J.R., Calderwood F. W. Elastic Properties of Stabilized HfO₂ Compositions// *Journal of The American Ceramic Society*. – 1980. – V. 63 (3-4). – P. 136-139.
313. Hayashi H., Saitou T., Maruyama N., Inaba H., Kawamura K., Moric M. Thermal expansion coefficient of yttria stabilized zirconia for various yttria contents// *Solid State Ionics*. – 2005. – V. 176. – P. 613–619.
314. Fang G., Ren J., Shi J., Gao X., Song Y. Thermal Stress Analysis of Environmental Barrier Coatings Considering Interfacial Roughness// *Coatings*. – 2020. – V. 10. – 947.
315. Moridi A., Azadi M., Farrahi G.H. Thermo-mechanical stress analysis of thermal barrier coating system considering thickness and roughness effects// *Surface and Coatings Technology*. – 2014. – V. 243. – P. 91-99.

Приложение 1

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель генерального
директора по средствам
выведения АО ГНЦ «Центр
Келдыша»



В.В. Миронов

2022 г.

Акт

об использовании результатов диссертационной работы
Савушкиной Светланы Вячеславовны

Настоящий акт составлен в том, что выводы и рекомендации диссертационной работы С.В. Савушкиной в части разработки теплозащитных наноструктурированных покрытий на основе диоксида гафния, использованы в отделе нанотехнологий при выполнении Государственного контракта № 251-0317/16/270 от 30.11.2016 «Прикладные исследования и инновационное проектирование нанотехнологий, наноматериалов и наносистем для изделий ракетно-космической техники», НИР «Вариация».

Начальник отдела 30
к.ф.-м.н

Р.Н. Ризаханов

Ведущий научный сотрудник
отдела 30, к.ф.-м.н.

С.К. Сигалаев

Приложение 2

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель генерального
директора - Главный
конструктор АО «НПО
Энергомаш»


«07» 04 2022 г.
Левочкин П.С.



Акт

об апробации результатов диссертационной работы Савушкиной Светланы Вячеславовны «Механизмы формирования и свойства коррозионноустойчивых и теплозащитных покрытий на основе оксидов циркония, гафния и алюминия, получаемых в плазменных процессах синтеза в вакууме и электролитах» на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.5 «Порошковая металлургия и композиционные материалы».

Настоящий акт составлен в том, что выводы и рекомендации диссертационной работы на соискание ученой степени доктора технических наук С.В. Савушкиной «Механизмы формирования и свойства коррозионноустойчивых и теплозащитных покрытий на основе оксидов циркония, гафния и алюминия, получаемых в плазменных процессах синтеза в вакууме и электролитах» в части разработки теплозащитных покрытий были использованы при нанесении теплозащитных покрытий на детонационные модельные камеры (ДМК) по договору №530-И/01-16/985-16-128 от 01.03.2016 г. «Нанесение теплозащитного многослойного наноструктурированного покрытия "ZrO₂+Ni" на огневые стенки детонационной модельной камеры».


Испытания модельных камер, работающих в режиме непрерывной спиновой детонации, проведенные в АО «НПО Энергомаш» в 2016-2017 гг. показали, что при покрытии огневых стенок ДМК слоем на основе никеля и керамическим покрытием из диоксида циркония с добавлением верхнего слоя

диоксида гафния подогрев воды в трактах охлаждения уменьшается на 5% по сравнению с двухслойным покрытием без оксида гафния. Результаты испытаний приведены в технической справке №769-115-2018 от 04.04.2018.

Начальник сектора расчетно-теоретического
отдела, к.т.н


07.07.2024 В.Д. Гапонов

Начальник сектора отдела
поисково-исследовательских и патентных работ


07.04.22 В.А. Соловьев

Приложение 3



УТВЕРЖДАЮ
Проректор по учебной работе
МАИ
Козорез Д. А.
"06" 05 2022 г.

Акт

об внедрении в учебном процессе Московского авиационного института (национального исследовательского университета) МАИ результатов диссертационной работы Савушкиной Светланы Вячеславовны «Механизмы формирования и свойства коррозионностойких и теплозащитных покрытий на основе оксидов циркония, гафния и алюминия, получаемых в плазменных процессах синтеза в вакууме и электролитах»

Настоящий акт составлен в том, что результаты диссертационной работы С.В. Савушкиной использованы:

- При подготовке и чтении разделов курсов «Качество поверхностного слоя», посвященных методам модифицирования поверхности материалов, и «Технологические исследования и испытания», посвящённых современным методам исследования структуры, состава и функциональных свойств, для подготовки магистров по направлению 24.04.05 «Двигатели летательных аппаратов»;
- При подготовке новых рабочих программ дисциплин «Технологические исследования и испытания» и «Качество поверхностного слоя» для подготовки магистров по направлению 24.04.05 «Двигатели летательных аппаратов» и специалистов по направлению 24.05.02 «Проектирование авиационных и ракетных двигателей».

Директор института №2

В.П. Монахова

Зав. кафедрой 205

Е.Ю. Марчуков