

На правах рукописи



МИТРОФАНОВ АНДРЕЙ ЛЕОНИДОВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ И СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ
ХАРАКТЕРИСТИК МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ОКСИДНЫХ ПОРОШКОВ
НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $ZrO_2-Al_2O_3$ И $Yb_2Si_2O_7$ И ПОРОШКОВЫХ
ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ**

Научная специальность

2.6.5. Порошковая металлургия и композиционные материалы
(технические науки)

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Москва, 2025 г.

Работа выполнена в Образовательном центре Института №11 «Новые материалы и производственные технологии» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» и в отделении «Металлические композиционные материалы и спецпокрытия» Акционерного Общества «Композит»

Научный руководитель: — доктор технических наук, профессор
Лозован Александр Александрович

Официальные оппоненты: — **Кузнецов Вячеслав Геннадьевич**, доктор технических наук, профессор, ФГБУН Институт проблем машиноведения Российской академии наук, заведующий лабораторией

— **Патрушев Александр Юрьевич**, кандидат технических наук, НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ, начальник сектора

Ведущая организация: — ФГАОУ ВО «Московский государственный технологический университет «СТАНКИН»

Защита диссертации состоится «18» декабря 2025 г. в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.2.327.04 (Д 212.125.15) в ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» по адресу: 121552, г. Москва, ул. Оршанская, д. 3. ауд. 307Б. Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4, А-80, ГСП-3, МАИ, ученому секретарю диссертационного совета Скворцовой Светлане Владимировне и по электронной почте skvortsovasv@mai.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Университета и на сайте https://mai.ru/upload/iblock/578/0l2oxai5tcdsgk173h6evf8oyojpr4ku/Dissertatsiya_Mitrofanov-A.L..pdf

Автореферат разослан «___» _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета



Скворцова С.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Возрастающие нагрузки деталей в узлах тепловых машин и изделий аэрокосмической отрасли, приводит к необходимости разработки новых, с уникальными характеристиками, термобарьерных покрытий. Исследования по этому направлению в разных странах ведутся весьма интенсивно. В настоящее время происходит изучение процесса замены суперсплавов, традиционно применяемых при изготовлении деталей, работающих в экстремальных условиях, различными керамиками или металлокерамическими композитами, способными выдерживать более высокие температуры эксплуатации. В то же время применение суперсплавов для определенного интервала температур пока широко используется. Для повышения служебных характеристик деталей из обоих указанных классов материалов используются защитные жаростойкие покрытия, попытки совершенствования которых постоянно предпринимаются.

По предварительной оценке, перспективными для этого являются материалы на основе системы $ZrO_2-Al_2O_3$ и редкоземельных силикатов на основе Yb_2O_3 при очевидной недостаточной степени разработки темы. Оксид алюминия (Al_2O_3) многие годы применяется в качестве материала жаростойких покрытий, жаростойкой керамики и др. Применение его обусловлено высокой стойкостью к окислению вплоть до температуры $1600\text{ }^{\circ}C$. Для повышения рабочих температур и термоциклических характеристик целесообразно использовать гибридный состав с стабилизированным ZrO_2 . Система $ZrO_2-Al_2O_3$ представляет интерес благодаря уникальному комплексу свойств, и наличию недорогих исходных компонентов на отечественном рынке. Силикаты на основе Yb_2O_3 представляют интерес не только как жаростойкое покрытие, но и как градиентный подслой для связки основного рабочего слоя с материалом деталей. Силикаты РЗЭ способны образовывать фазы с различающимися свойствами, что позволяет применять их в различных областях. Важно, что дисиликат иттербия $\beta-Yb_2Si_2O_7$ обладает фазовой стабильностью вплоть до температуры плавления.

При этом важнейшей задачей при их разработке является обоснованный выбор как составов, так и метода нанесения покрытий. Наиболее широко для нанесения термобарьерных покрытий используется метод атмосферного плазменного напыления порошковых материалов. В настоящее время общепризнано, что покрытия, получаемые данным методом, существенно зависят от состава, размера и формы частиц порошка.

На основании изложенного следует заключить, что тема диссертации, посвященная получению и исследованию свойств и структурно-фазовых характеристик многокомпонентных оксидных порошков и покрытий системы $ZrO_2-Al_2O_3$ и редкоземельного силиката $Yb_2Si_2O_7$, безусловно актуальна.

Объект исследования – оксиды на основе системы $ZrO_2-Al_2O_3$ и редкоземельный силикат $Yb_2Si_2O_7$.

Предмет исследования – изучение температурной зависимости структуры, морфологии, ТКЛР, элементного и фазового состава оксидных порошков и покрытий системы $ZrO_2-Al_2O_3$ и $Yb_2Si_2O_7$.

Цель работы являлась разработка метода изготовления порошков системы

$\text{ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ высокочастотным переплавом в холодном тигле с последующим размолотом, изучение их свойств и структурно-фазовых характеристик, а также получаемых из них плазменных покрытий.

Для достижения указанной цели решали следующие **задачи**:

1. Доработать типовую технологическую схему высокочастотного переплава оксидов тугоплавких и керамических материалов и технологическую цепочку измельчения слитка до порошков с широким диапазоном по гранулометрическому составу.

2. Получить методом высокочастотного переплава в холодном тигле с последующим размолотом порошки системы $\text{ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

3. Разработать технологическую цепочку по измельчению слитка и получить порошки всех полученных составов фракцией 40-63 мкм.

4. Определить текучесть и насыпную плотность полученных порошков.

5. Изучить влияние соотношения компонентов системы $\text{ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ на химический и фазовый состав и стабилизацию структуры порошков для атмосферного плазменного напыления.

6. Исследовать химический и фазовый состав порошков $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

7. Методом атмосферного плазменного напыления нанести покрытия на основе 5-ти составов порошков на различные подложки: 30PSZ/70Al, 30FSZ/70Al, 80PSZ/20Al, 18,5Zr/5Ca/76,5Al и $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

8. Исследовать фазовый состав напыленных покрытий.

9. Провести высокотемпературную рентгеновскую съемку при 200 – 1000 °C для установления влияния температуры на структуру покрытия $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

10. Исследовать физико-механические свойства и ТКЛР покрытий $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

11. Провести оценку жаростойкости вышеуказанных покрытий.

12. Исследовать фазовый состав покрытий после испытаний на жаростойкость.

Методология и методы исследований. Методологической основой исследования послужили работы ведущих российских и зарубежных ученых в области синтеза материалов и создания термобарьерных покрытий. Для решения поставленных задач в работе применялись современные экспериментальные и расчетные методы исследования и оборудования: оптическая и электронная микроскопия, локальный рентгеноспектральный анализ, рентгенофазовый анализ.

Научная новизна полученных результатов заключается в следующем:

1. Благодаря использованию метода индукционного переплава в «холодном» тигле впервые удалось понизить минимальное значение содержания CaO в $\text{ZrO}_2\text{--CaO}$, необходимое для полной стабилизации ZrO_2 , от 7,5 до 7,1 вес. %, за счет более эффективного перемешивания компонентов смеси под действием высокочастотной обработки в условиях периодического перемещения контейнера с расплавом относительно индуктора.

2. При нанесении методом атмосферного плазменного напыления покрытий системы PSZ/Al обнаружены существенные изменения фазового состава: в покрытии состава 30PSZ/70Al наблюдается увеличение содержания $t\text{-ZrO}_2$ и $m\text{-ZrO}_2$, а также появление фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в покрытиях 80PSZ/20Al и 18,5Zr/5Ca/76,5Al наблюдаются распад $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и CaO, а также

стабилизация ZrO_2 с увеличением содержания фаз $t-ZrO_2$, $c-ZrO_2$ и $\alpha-Al_2O_3$.

3. Установлено, что после испытаний на жаростойкость при температуре 1200 °С происходит изменение фазового состава покрытий систем PSZ/Al и FSZ/Al: в покрытии 30PSZ/70Al происходит растворение фазы $\gamma-Al_2O_3$, а в покрытиях 30FSZ/70Al, 80PSZ/20Al и 18,5Zr/5Ca/76,5Al фазовый состав не изменяется, но изменился их состав.

4. Методом высокотемпературной рентгеновской съемки показано, что покрытия, полученные атмосферным напылением порошка $Yb_2Si_2O_7$ на подложки из сплава X20H80 и ситалла, имеют в интервале температур 200 – 900 °С идентичный фазовый состав: кристаллическую фазу $\beta-Yb_2Si_2O_7$ с моноклинной решеткой и аморфную компоненту в количестве 53% для покрытия на X20H80 и 69% для покрытия на ситалле.

5. Установлено, что в интервале температур 900 – 1000 °С происходит полная кристаллизация аморфной фазы покрытия $Yb_2Si_2O_7$ с образованием моноклинной фазы $\beta-Yb_2Si_2O_7$.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Получены температурные зависимости структуры, морфологии, ТКЛР, элементного и фазового состава оксидных порошков и покрытий системы $ZrO_2-Al_2O_3$ и $Yb_2Si_2O_7$.

2. Разработана типовая технологическая схема высокочастотного переплава в холодном тигле оксидов тугоплавких и керамических материалов с последующим их размолотом, которая может быть успешно использована для производства различных многокомпонентных порошков.

3. Полученные в работе данные по структурно-фазовым характеристикам покрытий на основе диоксида циркония и дисиликата иттербия могут быть использованы при конструировании новых многокомпонентных защитных покрытий.

4. Проведенное в работе определение численных значений кажущихся ТКЛР для некоторых пар покрытие-подложка и исследование их температурной зависимости позволит более эффективно проектировать многослойные покрытия из разнородных материалов.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты экспериментальных исследований зависимостей фазового состава порошков на основе системы $ZrO_2-Al_2O_3$ и $Yb_2Si_2O_7$ от соотношения компонентов в составе.

2. Результаты экспериментальных исследований зависимостей структуры и фазового состава покрытий от температуры.

3. Исследования влияния температуры на структуру и фазовый состав покрытия $Yb_2Si_2O_7$ проводимые с помощью высокотемпературной рентгеновской съемки при 200 – 1000 °С шагом 100 °С.

4. Испытания покрытий на жаростойкость и термостойкость в плазменной струе.

Достоверность полученных результатов обеспечивается необходимым объемом экспериментальных исследований, применением комплекса современных методов исследования, использованием сертифицированного оборудования,

воспроизводимостью результатов измерений.

Публикации. Результаты диссертационной работы опубликованы в 19 печатных изданиях, из которых 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК и 2 – Scopus.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы из 144 наименований и приложения. Работа содержит 160 страниц машинописного текста, 81 рисунок и 41 таблицу.

Апробация результатов работы.

Основные результаты диссертации докладывались на 6-ти Международных и Всероссийских конференциях: 16-ой Международной конференции «Новые материалы и технологии в ракетно-космической, авиационной и других высокотехнологичных отраслях промышленности» (г. Королев, 2020 г.); 7-ой Всероссийской молодежной научно-практической конференции «Орбита молодежи» (г. Москва, 2021 г.); Международной научно-технической конференции «Быстрозакаленные материалы и технологии» (г. Москва, 2021 г., 2023 г.); 49-ой Международной молодёжной научной конференции «Гагаринские чтения» (г. Москва, 2023 г.); 22-ой Международной конференции «Авиация и космонавтика» (г. Москва, 2023 г.).

Личный вклад автора. Все вошедшие в диссертационную работу результаты получены лично автором либо при его непосредственном участии. Интерпретация основных научных результатов осуществлялась с соавторами публикаций.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи работы, определены объект и предмет исследования, показаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость и сведения об апробации работы.

В первой главе рассмотрены современные термобарьерные покрытия (ТБП) и основные способы их формирования на поверхности керамических композиционных и металлических материалов. Проанализированы основные применяемые и перспективные составы ТБП, при этом особое внимание уделяется покрытиям на основе диоксида циркония (ZrO_2). Рассмотрено допирование ZrO_2 оксидами редкоземельных металлов для улучшения фазовой стабильности и снижения теплопроводности диоксида циркония. Проведен анализ направлений улучшения ТБП применением композиционных материалов системы $ZrO_2-Al_2O_3$, а также в качестве альтернативных ZrO_2 редких и редкоземельных металлов (РЗМ). Отмечены их основные преимущества и недостатки. Показана также перспективность силикатов для защитного покрытия на поверхности керамических композиционных материалов (ККМ) от воздействия окружающей среды (Environmental Barrier Coating – EBC), таких как $Yb_2Si_2O_7$, Yb_2SiO_5 . Далее представлены химические, механохимические и термохимические методы получения порошков керамических материалов и проанализированы их основные преимущества и недостатки применительно к получению порошков для ТБП. Проведено сравнение методов и показано, что наиболее перспективным для получения различных тугоплавких материалов различного назначения является

метод высокочастотного переплава (ВЧ) в холодном тигле.

На основе анализа литературных данных поставлена цель работы и сформулированы конкретные задачи исследований.

Во второй главе на основе проведенного сравнения материалов для ТБП проведен выбор составов жаростойких порошковых покрытий, оборудование для получения порошков и нанесения покрытий, а также методы исследования свойств, химического и структурно-фазового состава порошков и покрытий.

Оксид алюминия (Al_2O_3) многие годы применяется в качестве материала жаростойких покрытий, жаростойкой керамики, а также в качестве огнеупорного материала. Применение его обусловлено высокой стойкостью к окислению вплоть до температуры 1600 °С. Однако при большей температуре наблюдается появление пластичности верхних атомных слоев. Для повышения рабочих температур и термоциклических характеристик целесообразно использовать гибридный состав с стабилизированным ZrO_2 применительно для атмосферного плазменного напыления (APS). Поэтому задачей являлось исследование влияния соотношения компонентов системы $\text{ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ на фазовый состав и стабилизацию структуры порошков, предназначенных для нанесения покрытия. Силикаты на основе Yb_2O_3 представляют интерес не только как жаростойкое покрытие, но и как градиентный подслоу для связки основного рабочего слоя с материалом деталей.

Силикаты редкоземельных элементов способны образовывать фазы с различающимися свойствами позволяет применять их в различных областях. Например, $X_2\text{--RE}_2\text{SiO}_5$, $\gamma\text{--RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ и $\beta\text{--RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Yb}$) являются потенциальными кандидатами для защиты керамики на основе кремния, а высокий ТКЛР $\text{RE}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ представляет большой интерес для защиты суперсплавов на основе никеля. Однако многие оксиды $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ проявляют полиморфизм в диапазоне температур 25 – 1700 °С, приводя таким образом к объемным изменениям, и приоритет здесь имеет дисиликат иттербия $\beta\text{--Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, обладающий фазовой стабильностью вплоть до температуры плавления и успешно использованный в составе двухслойного покрытия $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7 + \text{RE}_2\text{SiO}_5$ ($\text{RE} = \text{Yb}$) для защиты от окисления сплавы системы Mo--Si и стали AISI 304. Поэтому для нанесения защитных покрытий из дисиликата на подложки из сплава X20H80 и ситалла СТ-32-11 выбрали $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

В целом в качестве перспективных для ТБП были выбраны материалы на основе систем $\text{ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, а именно: 30 ZrO_2 + 70 Al_2O_3 вес. %; 80 ZrO_2 + 20 Al_2O_3 вес. %; 18,5 ZrO_2 + 5 CaO + 76,5 Al_2O_3 вес. %; $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

Для приготовления многокомпонентных материалов порошков методом ВЧ переплава использовали промышленную установку для выращивания монокристаллов оксидов методом направленной кристаллизации. Для изготовления порошков методами дробления и измельчения использовали следующее оборудование:

- щековая дробилка ЩД 15 с качающейся щекой сложной кинематики, где измельчение происходит благодаря сжатию и деформации сдвига;
- вибрационная конусная мельница-дробилка ВКМД 10, в которой измельчение происходит за счет истирания – одновременной деформации сжатия и сдвига;
- лабораторная дисковая мельница Пульверизетте 13 используется для быстрого и

эффективного измельчения широкого спектра материалов;

- гидравлический пресс ПО443 со специально разработанной оснасткой под прессование порошков;

- вибрационный истиратель ИВ-3М предназначен для сверхтонкого измельчения материалов различной прочности и твердости.

Для очистки порошков от примесей, отсева и смешивания использовали саморазгружающийся барабанный магнитный сепаратор ЭРГА серии СМБМ, вибропривод ВП 50 для проведения ситового анализа и разделении сыпучих материалов по размеру частиц и лабораторный смеситель СПБ-АПМ-30.

Для нанесения ТБП использовали систему атмосферного плазменного напыления (APS), позволяющую получить непревзойденный контроль процесса, гибкость и высокую повторяемость качества напыления. Для оценки фракционного состава полученных порошков применялся вибропривод ВПС на ситах с сетками, соответствующими ГОСТ 6613-86.

Текучесть полученных порошков определяли с помощью воронки Холла в соответствии с ГОСТ 20899-98.

Определение насыпной плотности (γ_n) проводили засыпкой в мерный цилиндр, где объем материала принимают по объему цилиндра. Цилиндр с материалом взвешивают и рассчитывают γ_n по формуле: $\gamma_n = (m_2 - m_1)/V_{\text{ц}}$, где m_1 – масса пустого мерного цилиндра, г.; m_2 – масса мерного цилиндра вместе с материалом, г.; $V_{\text{ц}}$ – объем мерного цилиндра. Химический состав порошков и покрытий определяется на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Jeol JSM-6610LV с рентгеноспектральным энергодисперсионным анализатором (РСА) Oxford Instruments Advanced Aztec. Анализ фазового состава порошков и покрытий проводится на рентгеновском дифрактометре Empyrean ("PANalytical B.V.", Нидерланды). Фазы идентифицировали с помощью программы HighScore Plus для фазового анализа со встроенной базой справочных стандартов PAN-ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). Количественное соотношение фаз определяли методом Ритвельда. Морфологию и состав покрытий исследовали с помощью растрового электронного микроскопа Carl Zeiss Evo с оборудованием для энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа.

Для измерения усилия отрыва покрытия от подложки использовался автоматический адгезиметр PosiTest AT-A 20 с диапазоном силы 0,7 – 24 МПа. Твердость по Виккерсу HV₃₀ покрытий определяли в зависимости от мощности плазмотрона и расхода водорода. Для исследования влияния температуры на структуру и фазовый состав покрытия проводили высокотемпературную рентгеновскую съемку с применением рентгеновского дифрактометра SHIMADZU XRD-600 с высокотемпературной приставкой HA-1001 в CuK α -излучении и интервале углов $2\Theta = 20 - 60^\circ$. Определение ТКЛР покрытий проводилось на dilatометре с толкателем фирмы Netzsch.

Третья глава посвящена разработке технологии получения и исследования температурной зависимости структуры, морфологии, ТКЛР, элементного и фазового состава оксидных порошков системы ZrO₂–Al₂O₃ и Yb₂Si₂O₇. В главе сформулированы требования (фракционный состав – 40-63 мкм; насыпная плотность – в пределах 2,0 – 4,0 г/см³; текучесть – не менее 65 секунд; контролируемый

фазовый и химический состав исходных порошков), предъявляемые к порошкам, напыляемым методом APS, и разработана типовая технологическая схема получения соответствующих требованиям порошков следующих выбранных составов: $30\text{ZrO}_2 + 70\text{Al}_2\text{O}_3$ вес. % – далее 30PSZ/70Al; $80\text{ZrO}_2 + 20\text{Al}_2\text{O}_3$ вес. % – далее 80PSZ/20Al; $18,5\text{ZrO}_2 + 5\text{CaO} + 76,5\text{Al}_2\text{O}_3$ вес. % – далее 18,5Zr/5Ca/76,5Al; и $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Технологическая схема состоит из двух основных блоков операций. Первый блок – подготовка исходного сырья с последующим его переплавом для получения слитка и второй блок – последовательные операции измельчения и очистки порошка.

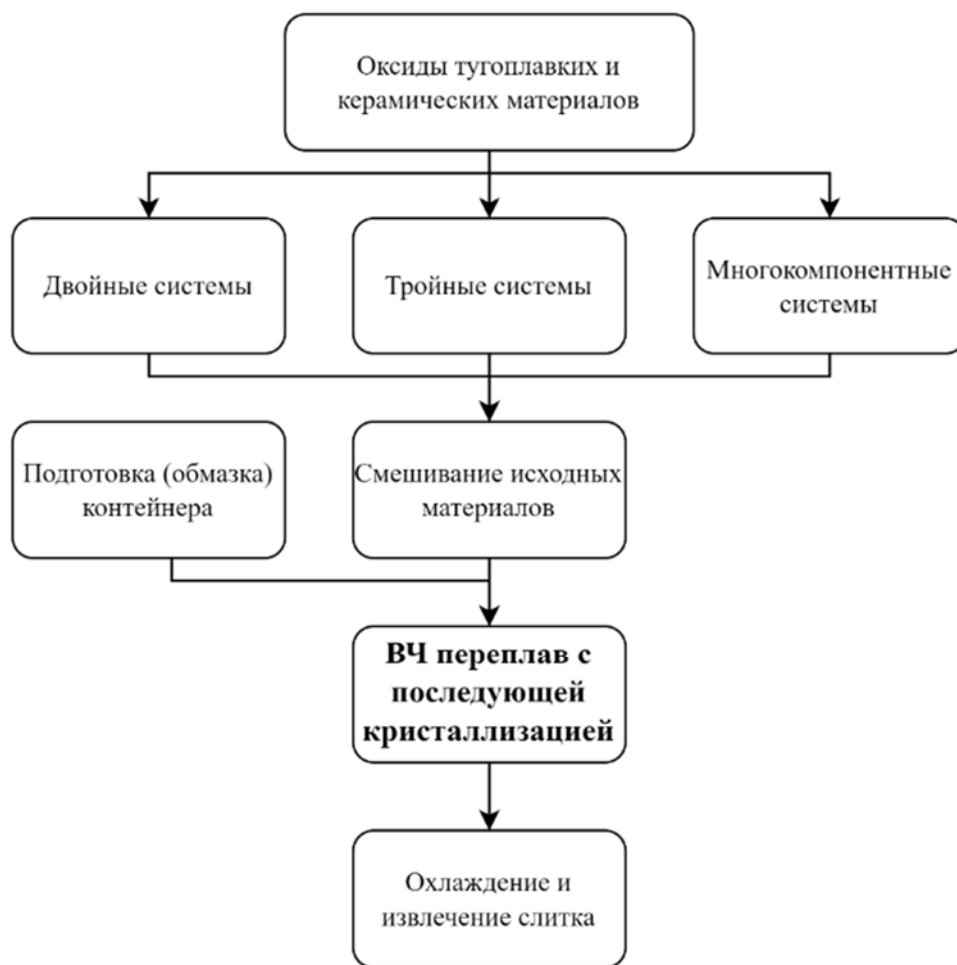


Рисунок 1. Блок-схема подготовки и ВЧ переплава исходного сырья

Перед загрузкой шихты производят обмазку ламелей контейнера. Обмазка необходима для образования гарнисажа в процессе переплава и тем самым удержания расплава. Перемешанные исходные материалы загружают в водоохлаждаемый контейнер и производят переплав (см. рис. 1).

Разработана типовая технологическая цепочка измельчения, от стадии слитка после переплава, до получения мелкодисперсных керамических порошков. Исследованы процессы стадийного дробления и измельчения слитка на подобранном специализированном оборудовании. В зависимости от твердости сплавленного слитка могут добавляться или исключаться различные стадии по измельчению. Типовая технологическая цепочка измельчения слитка после ВЧ переплава представлена на рис. 2.

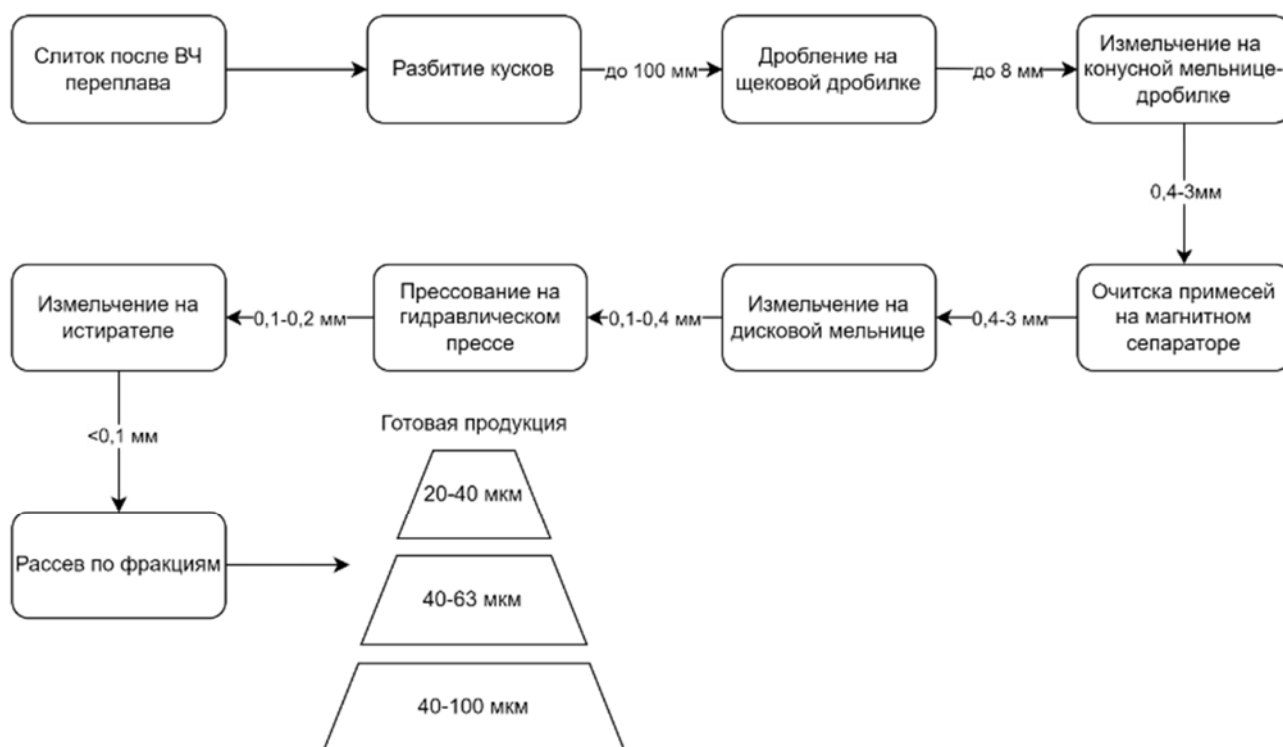


Рисунок 2. Типовая технологическая цепочка измельчения слитка

Далее представлено получение и исследование порошков **30PSZ/70Al**. Для подготовки шихты в качестве исходных материалов применяли электрокорунд белый ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) марки 25 и стабилизированный диоксид циркония (ZrO_2) двух типов – FSZ и PSZ порошков (табл. 1), стабилизированных оксидом кальция (CaO), предварительно полученных методом ВЧ переплава по типовой схеме, описанной выше. PSZ, в отличие от FSZ, не полностью остается в кубической фазе: часть ZrO_2 (обычно 25 – 30%) находится в тетрагональной модификации. PSZ керамика имеет сложную атомную и микроструктуру, чувствительную к условиям синтеза, и для достижения оптимальных механических свойств приходится точно контролировать содержание стабилизатора.

Таблица 1. Фазовые составы PSZ и FSZ, полученные ВЧ переплавом

	Название соединения	Химическая формула	Кристаллическая система	Содержание, %
PSZ	Диоксида циркония	$\text{Ca}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_{1.8}$	Cubic ($Fm\bar{3}m$)	72
	Диоксида циркония	ZrO_2	Tetragonal ($P4_2/nmc$)	23
	Бадделеит	ZrO_2	Monoclinic ($P12_1/c1$)	5
FSZ	Диоксида циркония	$\text{Ca}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_{1.8}$	Cubic ($Fm\bar{3}m$)	100

Перед засыпкой смеси в контейнер предварительно засыпали и утрамбовывали подсыпку в виде порошка PSZ с частицами менее 40 мкм. Это необходимо, чтобы поднять смесь для плавления выше охлаждаемого дна во избежание тепловых потерь, а также для того, чтобы излучение индуктора покрывало весь объем смеси. Высота подсыпки от охлаждаемого дна составила 55 мм относительно контейнера, высота смеси – 68 мм. Процесс плавления

30PSZ/70Al занимал 2 часа.

В большинстве литературных источников упоминается, что достижение полной стабилизации диоксида циркония возможно только при добавлении CaO более 7,9 вес. %. Полученный FSZ методом ВЧ переплава в холодном тигле позволяет сократить содержание CaO до 7,05 вес. %. После отделения подсыпки и непроплавленной части слиток проходил через стадии технологической цепочки по измельчению до получения фракции 40-63 мкм. В результате получили порошок с текучестью 61 сек. и насыпной плотностью $\sim 2,9$ г/см³. Химический состав порошков 30PSZ/70Al: Al₂O₃ - 66,36; CaO – 2,00; ZrO₂ - 31.64 вес. %, результат идентификации представлен в табл. 2.

Таблица 2. Результат идентификации порошков 30PSZ/70Al

№	Соединение	Химическая формула	Кристаллическая система	Содержание, %
1	Бадделеит	ZrO ₂	Monoclinic (<i>P</i> ₁ 2 ₁ / <i>c</i> ₁)	12
2	Диоксид циркония	ZrO ₂	Cubic (<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>)	<1
3	Корунд (α -Al ₂ O ₃)	Al ₂ O ₃	Hexagonal (<i>R</i> $\bar{3}$ <i>c</i>)	80
4	Гидроксид алюминия	H _{3.58} Al ₂₂ O _{34.79}	Hexagonal (<i>P</i> ₆ ₃ / <i>mmc</i>)	1
5	Гексаалюминат кальция	CaAl ₁₂ O ₁₉	Hexagonal (<i>P</i> ₆ ₃ / <i>mmc</i>)	6
6	Двухалюминат кальция	CaAl ₄ O ₇	Monoclinic (<i>C</i> ₁ 2/ <i>c</i> ₁)	<1

Как видно из представленной табл. 2, Al₂O₃ и ZrO₂ не образовали взаимных систем. Содержащийся в диоксиде циркония CaO (стабилизатор), вероятно, при плавлении вступил в реакцию с Al₂O₃, из-за чего образовались различные соединения на их основе, а сам ZrO₂, потеряв стабилизатор, перешёл в моноклинную фазу.

Порошок **80PSZ/20Al** получали по той же схеме, синтезировав исходные материалы в соотношении: 80 вес. % PSZ и 20 вес. % α -Al₂O₃. Однако, высота подсыпки от охлаждаемого дна равна 62 мм относительно контейнера, высота смеси по контейнеру – 85 мм, а время процесса плавления составило 2 часа 45 минут, что связано с большей концентрацией в исходной смеси ZrO₂. Текучесть полученных порошков составила ~ 63 сек., значение насыпной плотности – 2,92 г/см³. Химический состав порошков 80PSZ/20Al: Al₂O₃ - 11,11; CaO – 3,93; ZrO₂ - 84.96 вес. %, результат идентификации представлен в табл. 3.

Таблица 3. Результат идентификации порошков 80PSZ/20Al

№	Соединение	Химическая формула	Кристаллическая система	Содержание, %
1	Бадделеит	ZrO ₂	Monoclinic (<i>P</i> ₁ 2 ₁ / <i>c</i> ₁)	67
2	Диоксид циркония	ZrO ₂	Tetragonal (<i>P</i> ₄ ₂ / <i>nmc</i>)	11
3	Диоксид циркония	Ca _{0.2} Zr _{0.8} O _{1.8}	Cubic (<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>)	9
4	Гексаалюминат кальция	CaAl ₁₂ O ₁₉	Hexagonal (<i>P</i> ₆ ₃ / <i>mmc</i>)	13

В полученном порошке 80PSZ/20Al наблюдаются только 4 фазы. В отличие от 30PSZ/70Al, здесь весь Al_2O_3 прореагировал с CaO и перешел в стабильную фазу $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$. Большое количество $m\text{-ZrO}_2$ связано с отделением CaO от ZrO_2 . Порошок 80PSZ/20Al, обладая большим содержанием $m\text{-ZrO}_2$, имеет стабильные фазы, которые, предположительно, не должны претерпевать фазовых изменений при напылении.

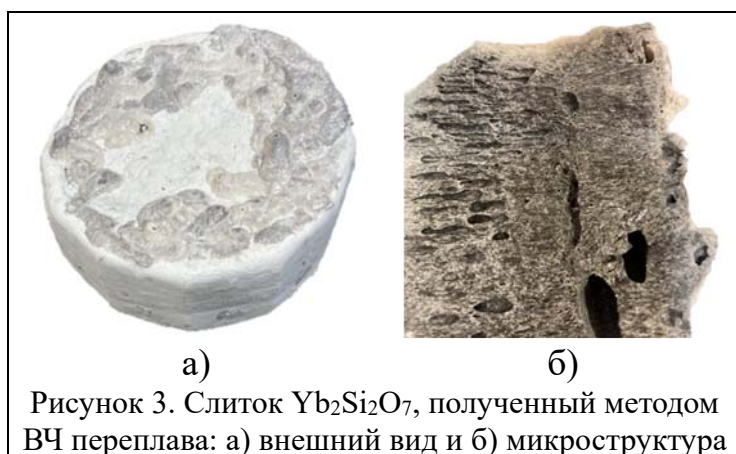
Для получения порошка тройной системы **18,5Zr/5Ca/76,5Al** использовались следующие исходные компоненты: бадделеит (ZrO_2), мел марки МТД-2 (CaCO_3) и корунд (Al_2O_3). Синтезировали систему $\text{ZrO}_2\text{--CaO--Al}_2\text{O}_3$ в соотношении 18,5–5–76,5 вес. % оксидов соответственно. Мела закладывали в количестве 8,9 вес. %, с учётом разложения $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CO}_2$ (4,9 вес. %) + CaO (5 вес. %). Исходная смесь имела состав: $17,7\text{ZrO}_2 + 8,9\text{CaCO}_3 + 73,4\text{Al}_2\text{O}_3$ вес. %. В данном составе подсыпку не использовали. Высота загрузки – 166 мм. Процесс плавления занял 2 часа 10 минут. Анализ химического состава порошков 18,5Zr/5Ca/76,5Al: Al_2O_3 – 40,87; CaO – 13,82; ZrO_2 – 45,31 вес. %, результат идентификации представлен в табл. 4.

Таблица 4. Результат идентификации порошков 18,5Zr/5Ca/76,5Al

№	Соединение	Химическая формула	Кристаллическая система	Содержание, %
1	Бадделеит	ZrO_2	Monoclinic ($P121/c1$)	30
2	Диоксид циркония	ZrO_2	Tetragonal ($P4_2/nmc$)	4
3	Диоксид циркония	ZrO_2	Cubic ($Fm\bar{3}m$)	5
4	Корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)	Al_2O_3	Hexagonal ($R\bar{3}c$)	31
5	Гексаалюминат кальция	$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$	Hexagonal ($P6_3/mmc$)	9
6	Двуалюминат кальция	CaAl_4O_7	Monoclinic ($C12/c1$)	21

Образование 6-ти фаз связано, предположительно, с тем, что содержание CaO в системе недостаточно для полного перехода Al_2O_3 в $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ и максимальной стабилизации ZrO_2 . Как и ранее в синтезированных составах 30PSZ/70Al и 80PSZ/20Al, наблюдается взаимодействие CaO в первую очередь с Al_2O_3 , образуя соединения двух- и гексаалюминатов кальция. Диоксид циркония остается практически без стабилизатора и при охлаждении претерпевает фазовые переходы и возвращается к моноклинной структуре.

В процессе получения порошков дисиликата иттербия **$\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$** необходимо учитывать тот факт, что до достижения взаимного расплава методом ВЧ переплава возможно частичное выкипание SiO_2 , так как $T_{\text{пл}}(\text{SiO}_2) = 1710^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}}(\text{SiO}_2) = 2230^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл}}(\text{Yb}_2\text{O}_3) = 2430^\circ\text{C}$ и предотвратить это путем увеличения размеров порошка так, чтобы время их нагрева до 2230°C совпало с временем достижения Yb_2O_3 температуры плавления. Более крупные частицы SiO_2 имеют меньшую удельную поверхность, что снижает скорость испарения при нагреве в условиях ВЧ переплава. В качестве исходных материалов использованы порошки оксида иттербия Yb_2O_3 с гранулометрическим составом 20-80 мкм и кварцевый песок SiO_2 по ГОСТ 22551-77 с гранулометрическим составом 100-200 мкм.



Порошки Yb_2O_3 были рассеяны с отбором фракции более 63 мкм, которая затем измельчалась на дисковой мельнице с минимальным зазором между дисками (150 мкм) для разрушения частиц и равномерного смешивания выбранных оксидов в дальнейшем. На выходе получили измельченный порошок Yb_2O_3 фракцией менее 40 мкм. Процесс

плавления занял 1 час 10 минут. После охлаждения слиток извлекают из контейнера. Осторожно очистив и отделив от непроплавленной части, слиток в дальнейшем измельчали с применением типовой схемы (рис. 3), но внесли корректировки в связи с меньшей твердостью полученного состава, а именно исключили часть операций. Текучесть порошков фракции 40-63 мкм – 52 сек, насыпная плотность – 3,3 г/см³.

Исследование фазового состава полученного порошка $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ показали, что при смешивании исходных компонентов в соотношении 76,8 вес. % Yb_2O_3 и 23,2 вес. % SiO_2 с применением ВЧ переплава синтезируется дисиликат иттербия с 100 % содержанием (табл. 5).

Таблица 5. Результат идентификации порошков $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

№	Соединение	Химическая формула	Кристаллическая система	Содержание, %
1	Дисиликат иттербия	$\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	Monoclinic (C_{12}/m_1)	100

В четвертой главе представлены составы, режимы напыления и свойства ТБП, полученных методом APS из порошков, полученных по технологии ВЧ переплава с последующим размолотом, следующих систем: 30PSZ/70Al; 30FSZ/70Al; 80PSZ/20Al; 18,5Zr/5Ca/76,5Al; $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Эффективные ТЗП должны характеризоваться хорошей химической совместимостью, близкими значениями ТКЛР слоев и всей системы с основой, фазовой стабильностью во всем интервале рабочих температур и низкой теплопроводностью. Кроме того, как указывалось ранее, высокие скорости охлаждения/затвердевания расплавленных частиц при напылении методом APS приводит к формированию аморфной фазы с последующей ее кристаллизацией при высокой температуре и изменению ее объема. Таким образом, для проектирования эффективных термозащитных покрытий необходимо подбирать материалы с учетом влияния температуры на структуру и фазовый состав, а также на ТКЛР системы и ее фаз или слоев.

Далее проводили плазменное напыление представленных выше порошков. Состав 30FSZ/70Al заключается в использовании порошковой смеси в соотношении: 30 вес. % FSZ порошка, предварительно полученного методом ВЧ переплава согласно главе 3, который смешивали с 70 вес. % Al_2O_3 .

Для каждого состава порошков подготовлены образцы из следующих

материалов подложки: муллит с размерами 10×10×1,5 мм, сплав X20H80 с размерами 10×10×1,5 мм и 10×7×1,5 мм, ВТ6 с размерами 18×15×1,0 мм, ситалл СТ-32-11 с размерами 10×7×1,5 мм.

Поверхность каждого из образцов подвергли предварительной пескоструйной обработке. Перед напылением порошки каждого из составов просушили в вакууме при температуре 150 °С в течение часа. Для каждого состава подбирался свой режим нанесения покрытий, с учётом применяемой подложки: таблицы 6, 7, 8.

Таблица 6. Режимы напыления методом APS порошков составов 30PSZ/70Al, 30FSZ/70Al, 80PSZ/20Al и 18,5Zr/5Ca/76,5Al на муллит и сплав X20H80

Параметр	Режимы
Мощность плазмотрона (P), кВт	3,08
Расход транспортного газа, условные единицы (усл. ед.)	20,0
Расход плазмообразующего газа, усл. ед	9,0
Расход защитного газа, усл. ед	130,0
Скорость перемещения плазменной струи, мм/сек	50,0

Таблица 7. Режимы напыления методом APS порошков состава $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ на сплав X20H80 и ситалл СТ-32-11

Параметр	Режимы
Расход Ar, л/мин	50,0
Расход H_2 , л/мин	9,0
Мощность плазмотрона (P), кВт	20,1
Скорость перемещения плазменной струи, мм/сек	300,0
Дистанция напыления, мм	80,0

Таблица 8. Режимы напыления порошков состава $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ на ВТ6

Образец №	P , кВт	Расход H_2 , л/мин	Расход Ar, л/мин	Расход порошка, г/мин	Скорость перемещения, мм/сек
1	20	9	50	15	250
2	20	3	50	15	250
3	25	9	50	15	250
4	25	3	50	15	250
5	30	9	50	15	250
6	30	3	50	15	250
7	35	9	50	15	250
8	35	3	50	15	250

Режимы для напыления методом APS согласно табл. 6 и 7 подбирались исходя из мощности плазмотрона. Увеличение показателей мощности приводили к оплавлению наносимого покрытия, снижение указанного параметра к плохому сцеплению покрытия с подложкой, что приводило к отслоению покрытия. Напыление состава $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ на подложку ВТ6 проводили при разных режимах для оценки изменения фазового и химического состава при осаждении. Режимы (табл. 8) напыления выбирались с изменением мощности плазмотрона и расхода водорода.

Следующим этапом исследовали фазовый состав каждого из полученных покрытий для оценки фазовых переходов после осаждения методом APS.

После напыления 30PSZ/70Al на подложку муллита при формировании покрытия произошли изменений фазового состава. Результат фазовой идентификации приведен в табл. 9, который показал наличие 6 фаз, как и в исходном порошке.

Таблица 9. Результат идентификации покрытия состава 30PSZ/70Al

№	Соединение	Химическая формула	Кристаллическая система	Содержание, %	
				В порошках	В покрытии
1	Бадделеит	ZrO ₂	Monoclinic (<i>P</i> ₁ 2 ₁ / <i>c</i> 1)	12	31
2	Диоксид циркония	ZrO ₂	Tetragonal (<i>P</i> 4 ₂ / <i>nmc</i>)	-	11
3	Диоксид циркония	ZrO ₂	Cubic (<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>)	< 1	2
4	Корунд (α -Al ₂ O ₃)	Al ₂ O ₃	Hexagonal (<i>R</i> $\bar{3}$ <i>c</i>)	80	28
5	Гексаалюминат кальция	CaAl ₁₂ O ₁₉	Hexagonal (<i>P</i> 6 ₃ / <i>mmc</i>)	6	14
6	Оксид алюминия (γ -Al ₂ O ₃)	Al _{12.666} O _{3.999}	Cubic (<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>)	-	14
7	Гидроксид алюминия	H _{3.58} Al ₂₂ O _{34.79}	Hexagonal (<i>P</i> 6 ₃ / <i>mmc</i>)	1	-
8	Двуалюминат кальция	CaAl ₄ O ₇	Monoclinic (<i>C</i> ₁ 2/ <i>c</i> 1)	< 1	-

В покрытии произошли существенные изменения. После плазменного напыления наблюдаются пики *t*-ZrO₂ и увеличение содержания *m*-ZrO₂, это связано с увеличением общего содержания фаз ZrO₂ с 13 до 44 %, что предположительно говорит о выкипании Al₂O₃ в процессе осаждения. Содержание CaAl₁₂O₁₉ возросло с 6 до 14 %, часть CaO, вероятно, продолжило реакцию с Al₂O₃. Помимо увеличения содержания основных фаз в покрытии наблюдаются пики γ -Al₂O₃. Наличие фазы, можно объяснить тем, что при термообработке гидроксида алюминия (H_{3.58}Al₂₂O_{34.79}), который присутствовал в порошке, при температуре около 400 °C Al₂O₃ получает кубическую γ -форму. При 1100 – 1200 °C с γ -модификацией происходит необратимое превращение в α -Al₂O₃, однако скорость этого процесса невелика, и для завершения фазового перехода необходимо либо наличие минерализаторов, либо повышение температуры обработки до 1400 – 1450 °C, достижение которой удалось достичь и превысить в процессе осаждения.

Результат идентификации покрытия состава 80PSZ/20Al на подложке X20H80 показал наличие 4 фаз, как и в исходном порошке. Как видно из представленной таблицы, вместо фазы CaAl₁₂O₁₉ наблюдаются пики α -Al₂O₃, что говорит о разложении CaAl₁₂O₁₉ при напылении покрытия, вследствие чего увеличилось содержание *t*-ZrO₂ с 11 до 34 % и *c*-ZrO₂ с 9 до 12 %. Как и при напылении состава 30PSZ/70Al, ZrO₂ вновь стабилизируется CaO.

Результат фазовой идентификации покрытия состава 18,5Zr/5Ca/76,5Al на подложке X20H80 проявляет схожие процессы, что и с 80PSZ/20Al. В покрытии после осаждения наблюдается 4 фазы вместо 6 в исходном порошке.

Фазы алюминатов кальция (CaAl₄O₇ и CaAl₁₂O₁₉), как и в случае с 80PSZ/20Al, разложились в процессе напыления на Al₂O₃ и CaO. Оксид кальция вступил в реакцию с ZrO₂, что привело к увеличению содержания фаз *t*-ZrO₂ с 4 до 18 % и *c*-ZrO₂ с 5 до 12 %. Содержание *m*-ZrO₂ осталось прежним. На основе полученных данных, можно утверждать, что алюминаты кальция (CaAl₄O₇ и

$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$) не являются стабильными соединениями и при нагреве, в процессе напыления, претерпевают разложение на фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и CaO , что приводит к стабилизации и увеличению содержания фаз $t\text{-ZrO}_2$ и $c\text{-ZrO}_2$.

При использовании порошковой смеси состава 30FSZ/Al в покрытии на подложках муллита и сплава X20H80 наблюдается 3 фазы. Согласно рентгенограмме покрытия, полученной съемкой при 100 °С присутствуют рефлексы $c\text{-ZrO}_2$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Данный результат, позволяет сделать предположение, что при использовании в качестве исходного материала FSZ не происходит его дестабилизации в процессе напыления методом APS, в следствие чего CaO не вступает в реакцию с Al_2O_3 и они не образуют взаимных систем.

Для образцов с покрытием состава $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ на подложках из ВТ6, полученных после напыления методом APS при разных режимах согласно табл. 8, провели исследования фазового состава. Результаты идентификаций 8-ми образцов полученных покрытий $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ на подложках из ВТ6 показывают наличие в каждом из них фазы SiO_2 . В образце № 1 наблюдается наибольшее содержание фазы SiO_2 , и начиная с образца № 2 фазовый состав практически идентичен. Поэтому для выбора оптимального режима напыления полученные покрытия также исследовали на элементный анализ в просвечивающем электронном микроскопе с помощью энергодисперсионной спектроскопии ЭДС. Изображение покрытия и многослойной карты ЭДС покрытий состава $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ приведены на рис. 4. Результаты многослойной карты 8-ми образцов покрытий $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ при различных режимах напыления методом APS показали уменьшение дефектов покрытия начиная с 3-го образца. С наиболее равномерным распределением элементов и наименьшими дефектами выбрано покрытие образца № 5 (рис. 4), напыленное при $P = 30$ кВт и расходе $H = 9$ л/мин.

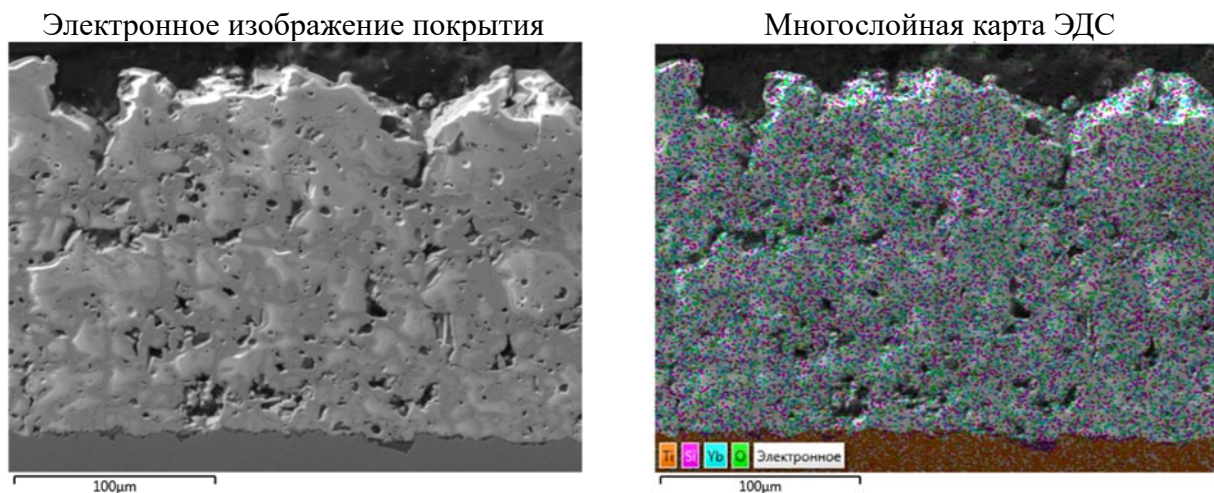


Рисунок 4. Многослойная карта 5-го образца покрытия $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

С помощью МРСА была проведена оценка химического состава 8-ми образцов покрытий. Определялся химический состав с учетом и без учета С. Согласно полученным результатам, в образце № 1 наблюдаются включения $\text{Se} \sim \text{ат. } 0,14 \%$, $\text{As} \sim \text{ат. } 0,12 \%$, а в образце № 3 имеются включения $\text{K} \sim \text{ат. } 0,21 \%$, которые не выявлены в других образцах. В образцах № 1, 5 и 8 имеются включения Zr . В образце № 5 наблюдается наименьшее содержание O ($\sim \text{вес. } 19,96 \%$)

относительно других образцов.

Определение адгезии покрытий путем измерения усилия отрыва покрытий от подложки с помощью автоматического адгезиметра PosiTest AT-A 20 с установленными диаметром упора – 10 мм и разрезением – 1 МПа/с показало низкую адгезию практически всех покрытий к ВТ6 и Х20Н80.

Далее проводили испытания жаростойкости покрытий 30PSZ/70Al, 80PSZ/20Al и 18,5Zr/5Ca/76,5Al образцах из сплава Х20Н80 размером 10x10x1,5 мм. Испытания проводили в высокотемпературной печи на воздухе при температуре $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выдержкой в течении 2 часов. После выдержки образец охлаждался в течении 6 часов со скоростью 3,3 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Согласно полученным данным по испытаниям на жаростойкость образцов составов 30PSZ/70Al, 80PSZ/20Al и 18,5Zr/5Ca/76,5Al – ни одно покрытие не выдержало длительные нагрузки. Вероятно, покрытие состава 30PSZ/70Al отслоилось в связи с значительными фазовыми переходами в покрытии. Однако покрытия 80PSZ/20Al и 18,5Zr/5Ca/76,5Al тоже не прошли испытания, в связи с чем можно сделать предположение, что даже минимальные фазовые переходы приводят к растрескиванию покрытий при испытаниях данных составов. Каждая из 4-х фаз в покрытиях 80PSZ/20Al и 18,5Zr/5Ca/76,5Al изменило свое содержание. Согласно многослойной карте, полученной с помощью энергодисперсионной спектроскопии до и после испытаний, сохранилась равномерность распределения элементов в покрытии 30PSZ/70Al, что предположительно говорит об изотропности свойств покрытия.

Согласно рентгенограмме, полученной съемкой при 1000 $^{\circ}\text{C}$, в покрытии состава 30FSZ/70Al появляется очень слабый рефлекс $m\text{-ZrO}_2$, а также увеличение содержания $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Одно из достоинств нынешнего покрытия – это отсутствие взаимодействия CaO с Al_2O_3 , вследствие чего не образовалось соединение $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$, а сам ZrO_2 не переходил в моноклинную фазу в настолько большом объеме.

Для исследования влияния температуры на структуру и фазовый состав покрытия $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ проводили высокотемпературную рентгеновскую съемку при 200 – 1000 $^{\circ}\text{C}$ шагом 100 $^{\circ}$ с применением рентгеновского дифрактометра SHIMADZU XRD-600 с высокотемпературной приставкой НА-1001 в CuK_{α} -излучении и интервале углов $2\Theta = 20 - 60^{\circ}$. Значения ТКЛР рассчитывали для интервала температур $t_1 - t_2$ по выражению:

$$\alpha_{t_1-t_2} = \frac{a_{t_2} - a_{t_1}}{(t_2 - t_1)a_{t_1}} \quad (1)$$

где a_{t_1} , a_{t_2} – периоды решетки при начальной ($t_1 = 200 - 400\text{ }^{\circ}\text{C}$) и конечной ($t_2 = 800 - 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) температурах интервала.

Фаза $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ имеет моноклинную решетку с периодами ($a = 679,6\text{ пм}$; $b = 886,5\text{ пм}$; $c = 470,4\text{ пм}$; $\beta = 102,12^{\circ}$), периоды решетки которой при соответствующей температуре определяются из соотношения:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hlc \cos \beta}{ac \sin^2 \beta} \quad (2)$$

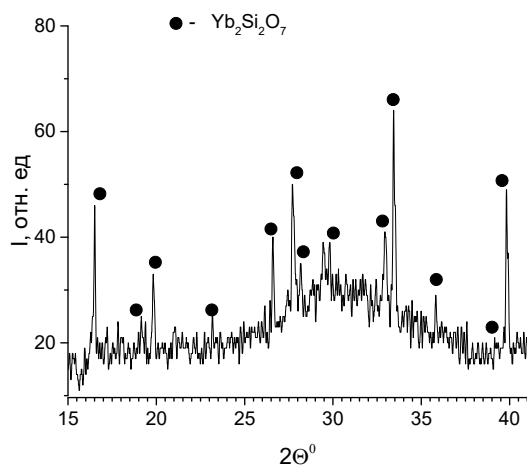
Значения периодов a , b и c при температурах 200 – 1000 °С определяли из рефлексов (200), (020) и (001), соответственно, для которых соотношение (1) существенно упрощается. Для упрощения расчетов допускали, что угол β моноклинной решетки оксида при всех температурах равен 102,12°. Такое допущение на наш взгляд корректно, поскольку отклонение угла β от 102,12° на несколько градусов очень мало меняет величину $\sin^2 \beta$ (в диапазоне углов от 100° до 105° отклонение на 1° меняет величину $\sin^2 \beta$ менее чем на 1%). При этом такое допущение существенно упрощает расчетную процедуру.

Долю аморфной фазы оценивали по отношению интегральных интенсивностей дифракционных линий при 1000 и 900 °С ($K_{1000/900}$):

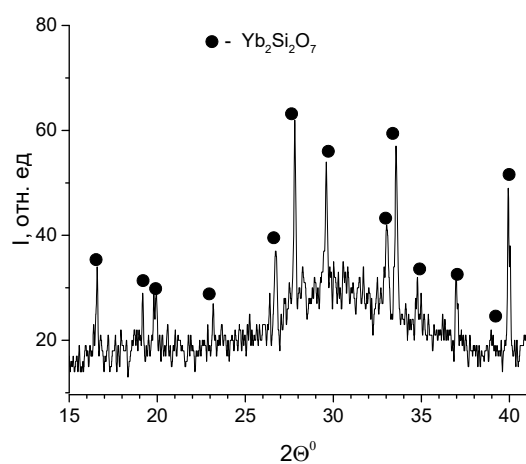
$$Fa = 100(K_{1000/900} - 1)/K_{1000/900}, \% \quad (3)$$

На рис. 5 приведены рентгенограммы покрытия $Y_2Si_2O_7$, полученные в высокотемпературной камере при температурах 200 – 1000 °С. При температурах 200 – 900 °С рентгенограммы (рис. 5а, б, в) практически идентичны и содержат дифракционные линии от кристаллической $Yb_2Si_2O_7$ фазы и гало, свидетельствующее о наличии аморфной фазы. При 1000 °С (рис. 5г) аморфное гало отсутствует, при этом интенсивности дифракционных линий существенно увеличиваются, что свидетельствует о том, что температура кристаллизации аморфной фазы находится в интервале 900 – 1000°С. Зависимости от температуры высокотемпературной съемки периодов решетки фазы $Yb_2Si_2O_7$ приведены на рис. 6 – 8. Следует отметить резкое отклонение хода этих зависимостей от линейного при температуре 1000 °С.

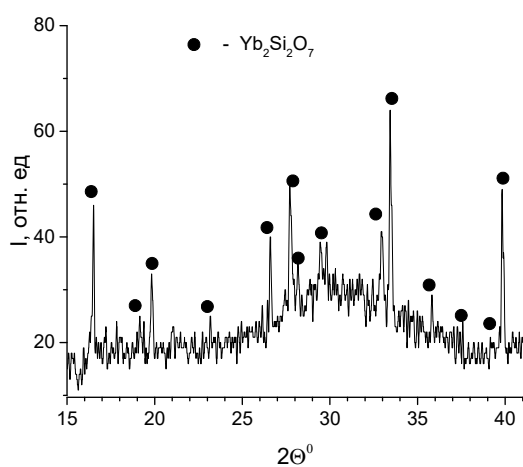
После высокотемпературной съемки установлено отслоение покрытий от обеих подложек. Однако, есть основание предполагать, что отслоение произошло в процессе нагрева в интервале температур 900 – 1000 °С и, возможно, в процессе кристаллизации, которая могла внести дополнительный объемный эффект. Это объясняет резкое снижение периодов решетки покрытия при 1000 °С (см. рис. 6 – 8). Деформация решетки этого покрытия до 900 °С осуществлялась в том числе и за счет металлической подложки с высоким ТКЛР. В результате в интервале температур 200 – 900 °С значения ТКЛР β - $Yb_2Si_2O_7$ вдоль кристаллографических осей, найденные по наклону температурных зависимостей периодов решетки a , b и c , составляют $\alpha = (9,0 - 11,1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что выше, чем для объемных образцов β - $Yb_2Si_2O_7$, полученных горячим прессованием, для которых $\alpha = (1,5 - 3,6) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Таким образом получено значение кажущего ТКЛР, которое связано с влиянием расширения подложки Х20Н80 в процессе высокотемпературного рентгеновского анализа, что важно при разработке многослойных покрытий. Оценка ТКЛР покрытия после его отделения от подложки на основании разницы периода решетки a при 400 и 1000 °С, периодов b и c при 200 и 1000 °С показала: $\alpha_a = 4,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_b = 2,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $\alpha_c = 2,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.



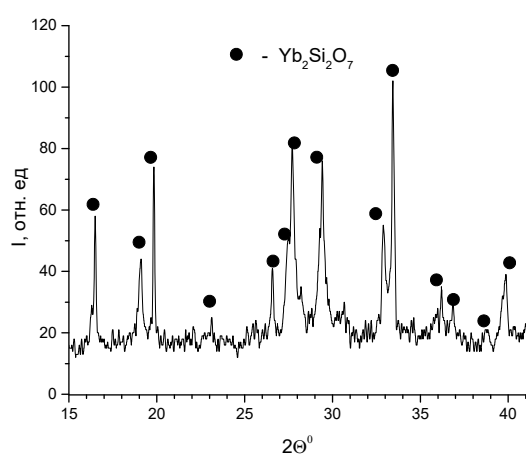
а)



б)



в)



г)

Рисунок 5. Рентгенограммы покрытий в высокотемпературной камере при 200 (а), 400 (б), 900 (в), 1000 °C (г)

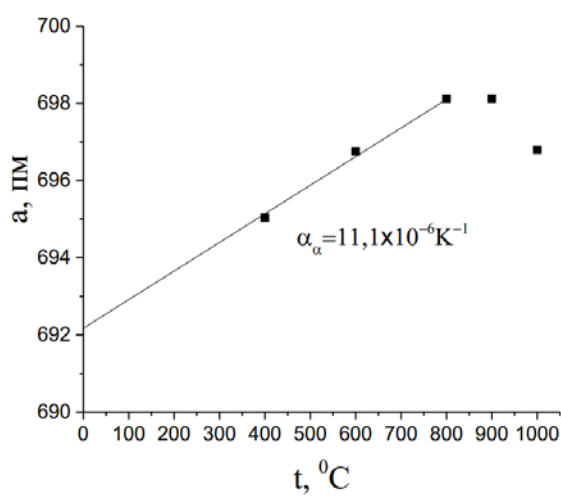


Рисунок 6. Зависимость периода решетки «a» $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ от температуры съемки

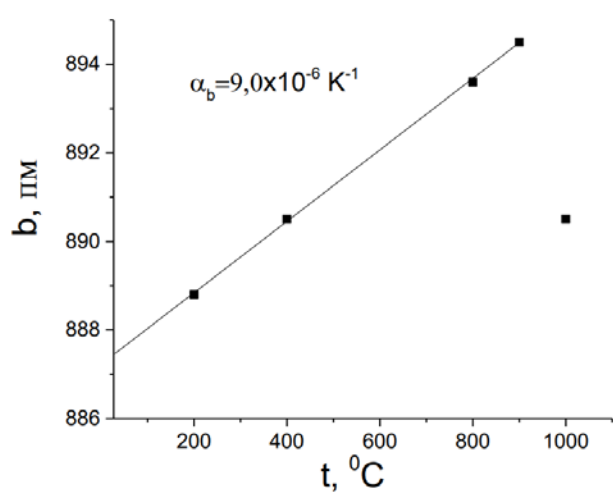


Рисунок 7. Зависимость периода решетки «b» $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ от температуры съемки

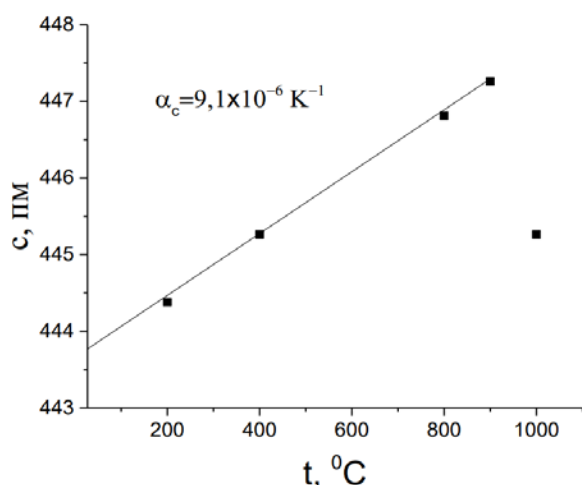


Рисунок 8. Зависимость периода решетки «с» $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ от температуры съемки

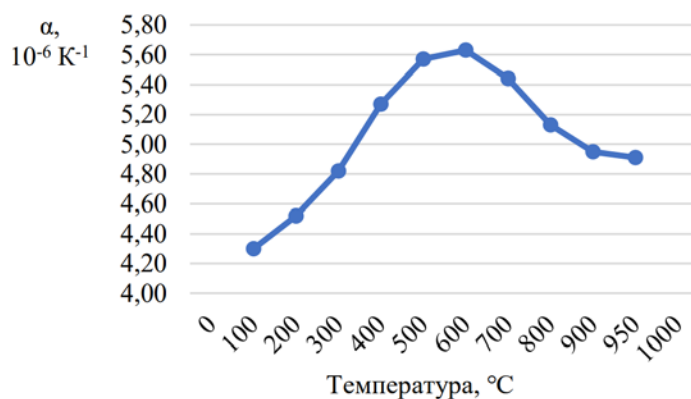


Рисунок 9. Зависимость ТКЛР $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ от температуры

Отделение покрытия от ситалловой подложки произошло на стадии охлаждения. В этом случае период решетки не уменьшался при $1000\text{ }^\circ\text{C}$, что можно объяснить более низким ТКЛР ситалла по сравнению с ТКЛР металлической подложки и что подтверждается меньшим углом наклона температурных зависимостей периодов решетки для покрытия на ситалле: $\alpha_b = 8,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, для других осей получены близкие значения.

В целом установлено, что с увеличением мощности напыления увеличивается доля аморфной фазы и повышается температура ее кристаллизации.

Для определения значения ТКЛР покрытия $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ изготавливали специальный образец путем послойного APS напыления на углеродную подложку с размерами $26 \times 9 \times 2$ мм. После напыления углеродная подложка отделялась механической обработкой от напыленного покрытия.

Определение ТКЛР проводилось на dilatометре с толкателем фирмы Netzsch с постоянным нагревом 5 K/мин . Согласно зависимости на рис. 9 в диапазоне от 25 до $100\text{ }^\circ\text{C}$ ТКЛР порядка $4,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ после чего имеется незначительное повышение с максимумом в точке при температуре $600\text{ }^\circ\text{C}$ и затем понижением при $950\text{ }^\circ\text{C}$ до значения $4,91 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Изменение ТКЛР при повышении температуры может быть связано с пористой структурой покрытия и его спеканием в процессе измерения.

В табл. 10 представлена зависимость твердости по Виккерсу покрытий $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ от мощности плазмотрона и расхода водорода.

Из табл. 10 видно, что наивысшую твердость демонстрирует покрытие, напыленное по режимам № 3 и 4.

Далее провели испытания на термостойкость образцов составов 30PSZ/70Al, 80PSZ/20Al и $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Состав 18,5Zr/5Ca/76,5Al исключили из испытаний, в связи с полным отслоением покрытия при жаростойких испытаниях.

Таблица 10. Зависимость твердости по Виккерсу покрытий $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ от мощности плазматрона и расхода водорода

№ режима	I_k , А	N , л/мин	HV_{30}	N , кВт
1	250	9	1138	20
2	320	3	984	
3	320	9	1335	25
4	410	3	1355	
5	410	9	795	30
6	510	3	759	
7	490	9	810	35
8	610	3	715	

Испытания на термостойкость проводили на специальном стенде состоящего из плазматрона с плазмообразующим газом (воздух) и держателе образцов, расположенном на дистанции 150 мм. Оценка термостойкости проводилась путем оценки изменения массы образцов до испытаний и после испытаний, а также визуальном осмотре на наличие трещин и отслоения покрытия. Для проведения испытания изготавливался контрольный образец из сплава титана марки ВТ6 диаметром 20 мм и высотой 20 мм. Перед началом испытаний контрольный образец взвешивался для определения начальной массы, которая составила 25,82 г. Далее образец закреплялся на стенде испытаний и проводили испытания путем обдува воздушным плазматроном в течение 2000 секунд при температуре 1000 ± 50 °С. Образцы с покрытиями испытывали по той же схеме. Испытания для контрольного образца и всех составов покрытий проводили в тепловом потоке порядка 800 кВт/м². Результаты испытаний представлены в таблице 11.

Таблица 11. Результаты испытаний контрольного образца ВТ6 без покрытия и с покрытиями составов, полученных ВЧ переплавом

Материал покрытия	Режим испытания	Масса до испытаний, г	Масса после испытаний, г	Разница потери, %	Примечание
Контрольный образец	$T = 1000 \pm 50$ °С $t = 2000$ с	22,10	21,96	0,63	Окисление и частичный износ образца
30PSZ/70Al	$T = 1000 \pm 50$ °С $t = 2000$ с	25,82	25,82	-	Образец прошёл испытания
	Дополнительно $T = 1400 \pm 50$ °С $t = 120$ с	25,82	25,10	2,79	Отслоение покрытия при испытаниях
80PSZ/20Al	$T = 1000 \pm 50$ °С $t = 2000$ с	26,05	26,05	-	Образец прошёл испытания
	Дополнительно $T = 1400 \pm 50$ °С $t = 120$ с	26,05	26,05	-	Образец прошёл испытания
$\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	$T = 1000 \pm 50$ °С $t = 2000$ с	26,42	26,42	-	Образец прошёл испытания

По проведенным испытаниям можно сделать заключение, что при температуре $T = 1000 \pm 50$ °C в течение 2000 секунд все типы покрытий отстояли без изменения массы, что говорит об их работоспособности. При $T = 1400 \pm 50$ °C в течение 120 секунд у образца 30PSZ/70Al образовались трещины и при остывании произошло отслоение покрытия, потери массы после испытаний составили 2,79 %. При $T = 1400 \pm 50$ °C в течение 120 секунд образец 80PSZ/20Al прошел испытания без изменения массы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты и выводы, полученные в диссертации:

1. Доработана типовая технологическая схема ВЧ переплава оксидов тугоплавких и керамических материалов и технологическая цепочка измельчения слитка до порошков с широким диапазоном по гранулометрическому составу.

2. Методом ВЧ переплава в холодном тигле с дальнейшим размолотом получены порошки фракцией 40-63 мкм, следующих составов: 30PSZ/70Al; 30FSZ/70Al 80PSZ/20Al; 18,5Zr/5Ca/76,5Al; $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Проведена оценка текучести и насыпной плотности полученных порошков.

3. Изучено влияние соотношения компонентов системы $\text{ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ на химический и фазовый состав и стабилизацию структуры порошков для APS.

4. Результаты химического состава позволяют сделать заключение, что часть Al_2O_3 перемещается на дно контейнера в связи с большой разницей в температуре плавления.

5. Результаты исследования фазового состава позволяют сделать предположение, что при синтезе CaO и Al_2O_3 в первую очередь вступают в реакцию друг с другом образуя взаимные соединения и частично дестабилизируется исходный ZrO_2 , в связи с чем появляется его моноклинная фаза.

6. Результаты исследования химического и фазового состава полученных порошков $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ показывают, что при смешивании исходных компонентов в соотношении 76,8 вес. % Yb_2O_3 и 23,2 вес. % SiO_2 и при режимах ВЧ переплава синтезируется узкая область дисиликата иттербия со 100 % его содержанием.

7. Методом APS получены покрытия на основе 5-ти составов порошков: 30PSZ/70Al, 30FSZ/70Al, 80PSZ/20Al, 18,5Zr/5Ca/76,5Al и $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ на различные подложки.

8. Результаты исследования фазового состава покрытий составов 30PSZ/70Al, 30FSZ/70Al, 80PSZ/20Al и 18,5Zr/5Ca/76,5Al после напыления, говорят о наличии фазовых переходов в покрытиях на основе системы $\text{ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$. В покрытии состава 30PSZ/70Al наблюдается увеличение содержания $t\text{-ZrO}_2$ и $m\text{-ZrO}_2$, а также появление фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В покрытиях состава 80PSZ/20Al и 18,5Zr/5Ca/76,5Al наблюдаются разложение $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ и стабилизация ZrO_2 с увеличением содержания фаз $t\text{-ZrO}_2$, $c\text{-ZrO}_2$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

9. Проведена оценка жаростойкости образцов покрытий составов 30PSZ/70Al, 30FSZ/70Al, 80PSZ/20Al и 18,5Zr/5Ca/76,5Al. Которые показали сохранение массы образца покрытия 30PSZ/70Al и 30FSZ/70Al после отжига на воздухе при 1200 °C в течении 2 часов и при 1000 °C соответственно, а также разрушение покрытий 80PSZ/20Al и 18,5Zr/5Ca/76,5Al при 1200 °C с выдержкой 2

часа.

10. Результаты исследования фазового состава после испытаний на жаростойкость покрытий составов 30PSZ/70Al, 30FSZ/70Al, 80PSZ/20Al и 18,5Zr/5Ca/76,5Al показывают наличие фазовых переходов. В покрытие 30PSZ/70Al количество фаз уменьшилось с исключением фазы γ -Al₂O₃. В покрытиях 30FSZ/70Al, 80PSZ/20Al и 18,5Zr/5Ca/76,5Al сохранилось количество фаз, но наблюдается изменение содержания по каждой из фаз. В покрытие 30FSZ/70Al отсутствуют взаимодействие CaO и Al₂O₃.

11. Покрытия, полученные атмосферным напылением порошка Yb₂Si₂O₇ на подложки из сплава X20H80 и ситалла, после высокотемпературной рентгеновской съемки в интервале температур 200 – 900 °С имеют идентичный фазовый состав: кристаллическую фазу β -Yb₂Si₂O₇ с моноклинной решеткой и аморфную компоненту в количестве 53% для покрытия на X20H80 и 69% для покрытия на ситалле. В интервале температур 900 – 1000 °С происходит полная кристаллизация аморфной фазы с образованием моноклинной фазы β -Yb₂Si₂O₇.

12. Согласно проведенным испытаниям покрытий в плазменной струе при температуре $T = 1000 \pm 50$ °С в течение 2000 секунд все типы покрытий отстояли без изменения массы, что говорит об их работоспособности. При $T = 1400 \pm 50$ °С в течение 120 секунд у образца 30PSZ/70Al образовались трещины и при остывании произошло отслоение покрытия, потери массы после испытаний составили 2,79 %. При $T = 1400 \pm 50$ °С в течение 120 секунд образец 80PSZ/20Al прошел испытания без изменения массы.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК

1. А. А. Ашмарин. Особенности термического расширения трип-сталей и композитных покрытий / А. А. Ашмарин, А. А. Лозован, С. Я. Бецофен, Е. Н. Лукин, М. И. Гордеева, **А. Л. Митрофанов**, А. Н. Быкадоров // Деформация и разрушение материалов. № 11. – Москва 2023. – С. 13–21.

(перевод) А. А. Ashmarin. Thermal Expansion of TRIP Steels and Composite Coatings / A. A. Ashmarin, S. Ya. Betsofen, A. A. Lozovan, E. I. Lukin, M. I. Gordeeva, **A. L. Mitrofanov**, A. N. Bykadorov // Russian Metallurgy (Metally), Vol. 2024, No. 2, pp. 379–386.

2. **А. Л. Митрофанов**. Исследование влияния температуры на структуру и фазовый состав покрытий Yb₂Si₂O₇, нанесенных атмосферным плазменным напылением на подложки из сплава X20H80 и ситалла / А.Л. Митрофанов, А. А. Лозован, С. Я. Бецофен, А. С. Ленковец, С. В. Савушкина, А. А. Ашмарин // Деформация и разрушение материалов. № 8. – Москва 2025. – С. 18–25.

(перевод) **A. L. Mitrofanov**. The Influence of Temperature on the Structure and Phase Composition of Yb₂Si₂O₇ Coatings Applied on Kh20N80 Alloy and Sitall Substrates by Atmospheric Plasma Spraying / A. L. Mitrofanov, A. A. Lozovan, S. Ya. Betsofen, A. S. Lenkovets, S. V. Savushkina and A. A. Ashmarin // Russian Metallurgy (Metally), Vol. 2025, No. 4, P. – 753–758.