



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ
(национальный исследовательский университет)»

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «КОМПОЗИТ»

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**

Специальность 2.6.5.

Порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертация на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор

Лозован Александр Александрович

Москва 2025 г.

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕРМОБАРЬЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ.....	12
1.1. Методы формирования жаростойких покрытий	12
1.1.1. Термобарьерные покрытия	12
1.1.2. Современные способы формирования термобарьерных покрытий	14
1.2. Применяемые и перспективные составы в качестве термобарьерных покрытий	20
1.2.1. Термобарьерные покрытия на основе диоксида циркония	21
1.2.2. Допирование ZrO_2 оксидами редкоземельных металлов	23
1.2.3. Композиционные материалы на основе системы $ZrO_2-Al_2O_3$	24
1.2.4. Термобарьерные материалы в качестве альтернативы ZrO_2	26
1.2.5. Силикаты редкоземельных элементов как экологические барьерные покрытия	29
1.3. Методы и технологии синтеза керамических порошков	32
1.3.1. Химические методы.....	33
1.3.2. Механохимический метод	38
1.3.3. Термохимический метод.....	39
1.3.4. Метод высокочастотного переплава в холодном контейнере.....	40
1.3.5. Сравнение методов получения порошковых материалов	45
1.4. Выводы по главе 1. Постановка целей и задач	47
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	49
2.1. Разработка составов жаростойких покрытий.....	49
2.2. Используемое оборудование для получения порошков	52
2.2.1. Установка высокочастотного переплава	52
2.2.2. Оборудование для дробления и измельчения.....	57
2.2.3. Оборудование для очистки от примесей, отсева и смешивания....	60
2.3. Система атмосферного плазменного напыления.....	60
2.4. Методы исследования свойств, химического и структурно-фазового состава порошков и покрытий	62

2.5. Выводы по главе 2	63
ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ПЕРЕПЛАВА В ХОЛОДНОМ ТИГЛЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ $ZrO_2-Al_2O_3$ И $Yb_2Si_2O_7$	65
3.1. Разработка типовой технологической схемы получения порошков на основе различных тугоплавких и керамических материалов методом высокочастотного переплава с последующим размолотом	65
3.1.1. Подготовка и высокочастотный переплав исходного сырья	66
3.1.2. Типовая технологическая цепочка по измельчению слитка	68
3.2. Получение и исследование порошков 30PSZ/70Al	70
3.3. Получение и исследование порошков 80PSZ/20Al	78
3.4. Получение и исследование порошков 18,5Zr/5Ca/76,5Al.....	82
3.5. Получение и исследование порошков $Yb_2Si_2O_7$	87
3.6. Выводы по главе 3	92
ГЛАВА 4. НАПЫЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТАВА И ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖАРОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ	94
4.1. Плазменное напыление порошков, полученных по технологии высокочастотного переплава	94
4.1.1 Изготовление подложек для формирования покрытия.....	94
4.1.2 Получение образцов с покрытиями методом атмосферного плазменного напыления	97
4.2. Исследование полученных покрытий с помощью рентгенофазового анализа.....	101
4.3. Определение адгезии полученных покрытий	112
4.4. Проведение испытаний на жаростойкость покрытий и результаты рентгенофазового анализа.....	115
4.5. Исследование покрытий на термостойкость в плазменной струе	133
4.6. Выводы по главе 4	141
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	144
Список литературы	147
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	160

Список сокращений

- ТЗП – термозащитные покрытия
- ТБП – термобарьерные покрытия
- ГТУ – газотурбинные установки
- ГТД – газотурбинные двигатели
- ТКЛР – термический коэффициент линейного расширения
- КПД – коэффициент полезного действия
- CVD – химическое осаждение из паровой фазы
- MS-PVD – магнетронное распыление – физическое осаждение из паровой фазы
- APS – атмосферное плазменное напыление
- EB-PVD – электронно-лучевое физическое осаждение из паровой фазы
- SPPS – плазменное напыление с введением раствора прекурсора
- HVOF – высокоскоростное газопламенное напыление
- PS-PVD – плазменное напыление – физическое осаждение из паровой фазы
- PVD – физического осаждения из паровой фазы
- SPS – суспензионное плазменное напыление
- FSZ – полностью стабилизированный диоксид циркония
- PSZ – частично стабилизированный диоксид циркония
- YSZ – диоксид циркония, частично стабилизированный оксидом иттрия (6 – 8 вес. %)
- CMAS – $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$
- SPHVOF – высокоскоростное кислородно-топливное напыление с использованием прекурсора
- KKM – керамические композиционные материалы
- EBC – защитное покрытие от воздействия окружающей среды
- BSAS – барий-стронций-алюмосиликат
- ПАВ – поверхностно-активные вещества

ВЧ – высокочастотный

U_a – анодное напряжение

I_a – ток анода

I_c – ток сетки

U_u – напряжение индуктора

ЩД – щековая дробилка

ВКМД – вибрационная конусная мельница дробилка

ИВ – истиратель вибрационный

СМБМ – саморазгружающийся магнитный барабанный сепаратор

ВП – вибропривод

СПБ – смеситель «пьяная» бочка

НМІ-панель – (Human Machine Interface) — панель оператора, или человеко-машинный интерфейс

ВПС – вибропривод с регулировкой амплитуды

PSZ/Al – частично стабилизированный диоксид циркония и оксид кальция

FSZ/Al – полностью стабилизированный диоксид циркония и оксид кальция

30FSZ/70Al – 30 вес. % диоксида циркония (ZrO_2), стабилизированного оксидом кальция (7,1 вес. % CaO), и 70 вес. % оксида алюминия (Al_2O_3)

30PSZ/70Al – 30 вес. % диоксида циркония (ZrO_2), стабилизированного оксидом кальция (4-6 вес. % CaO), и 70 вес. % оксида алюминия (Al_2O_3)

MPCA – микрорентгеноспектральный анализ

80PSZ/20Al – 80 вес. % диоксида циркония (ZrO_2), стабилизированного оксидом кальция (4-6 вес. % CaO), и 20 вес. % оксида алюминия (Al_2O_3)

18,5Zr/5Ca/76,5Al – 18,5 вес. % диоксида циркония (ZrO_2), 5 вес. % оксида кальция (CaO) и 76,5 вес. % оксида алюминия (Al_2O_3)

СЭМ – сканирующий электронный микроскоп

РЗЭ – редкоземельные элементы

РЗМ – редкоземельные металлы

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность.

Возрастающие требования к рабочим температурам 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 являются материалы на основе системы $\text{ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ и редкоземельных силикатов на основе Yb_2O_3 . 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 °С. Для повышения рабочих температур и термоциклических характеристик целесообразно использовать гибридный состав с стабилизированным ZrO_2 . Система $\text{ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ 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 подслои 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 $\beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 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 $\text{ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ и редкоземельного силиката $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, безусловно актуальна.

Объект исследования – оксиды на основе системы $\text{ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ и редкоземельный силикат $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

Предмет исследования – изучение температурной зависимости структуры, морфологии, ТКЛР, элементного и фазового состава оксидных порошков и покрытий системы $\text{ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

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 размолем, 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 размолем 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 °С 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 $t\text{-ZrO}_2$, $c\text{-ZrO}_2$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

3. Установлено, что после испытаний на жаростойкость при температуре 1200 °C происходит изменение фазового состава покрытий систем PSZ/Al и FSZ/Al: в покрытии 30PSZ/70Al происходит растворение фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 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 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ на подложки из сплава X20H80 и ситалла, имеют в интервале температур 200 – 900 °C идентичный фазовый состав: кристаллическую фазу $\beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 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 °C происходит полная кристаллизация аморфной фазы покрытия $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ с образованием моноклинной фазы $\beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Получены температурные зависимости структуры, морфологии, ТКЛР, элементного и фазового состава оксидных порошков и покрытий системы $\text{ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

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.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕРМОБАРЬЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ

1.1. Методы формирования жаростойких покрытий

1.1.1. Термобарьерные покрытия

Эффективность газотурбинных энергетических установок (ГТУ) и авиационных газотурбинных двигателей (ГТД) напрямую зависит от температуры в его составных частях, в связи с чем разработка новых составов теплозащитных покрытий (ТЗП) является актуальной задачей на сегодняшний день (рис. 1.1) [1]. ТЗП наносятся на поверхность наиболее термонагруженных деталей таких как камеры сгорания, жаровые трубы, сопловые и рабочие лопатки первых ступеней турбины, и др. [2, 3].

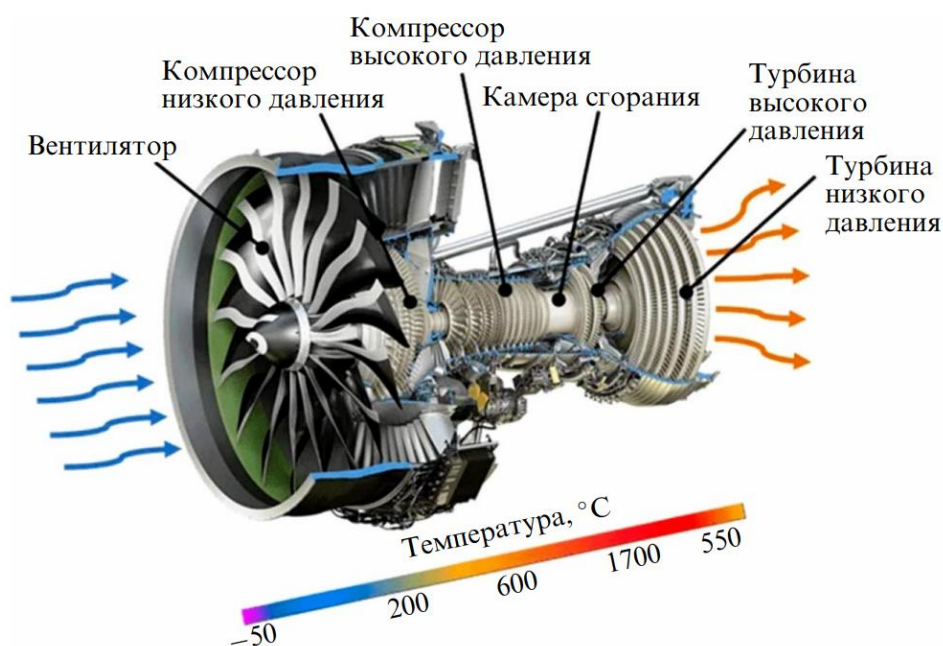


Рисунок 1.1 – Схема газотурбинного двигателя [4]

Это обусловлено тем, что современные ГТД работают при температурах рабочего тела, значительно превышающих температуру плавления

конструкционных материалов, из которых изготавливаются детали ГТД. Без ТЗП эксплуатация таких деталей была бы невозможна.

Пример структуры ТЗП представлен на (рис. 1.2) и предусматривает два ключевых слоя:

- Керамический рабочий слой или термобарьерный слой (ТБП) с толщинами 100 – 400 мкм, предназначенный для защиты материалов элементов проточной части от воздействия высоких температур [5];
- Металлический подслой, который защищает подложку от окисления и коррозии, улучшает адгезию керамического напыления к основному металлу и компенсирует разницу в термическом коэффициенте линейного расширения (ТКЛР).

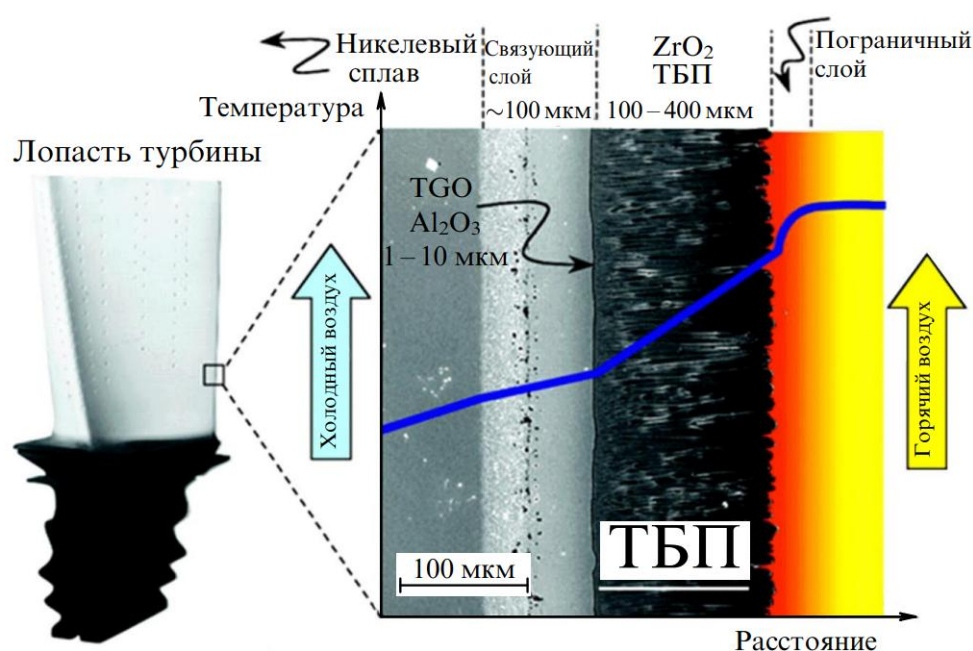


Рисунок 1.2 – Схематическое изображение ТЗП [5]

Принцип работы ТЗП основан на комплексной защите: помимо снижения теплового потока, покрытие предотвращает газовую коррозию, минимизирует термические напряжения и позволяет деталям длительно функционировать в условиях, приближенных к критическим температурным

пределам [6]. Разработка таких систем необходима для авиакосмической отраслей, где рост КПД напрямую связан с повышением рабочих температур.

Создание новых высокоэффективных ГТД и ГТУ является важнейшей задачей, связанной в первую очередь с проектированием новых, более совершенных камер сгорания и разработкой новых материалов для ТБП, функционирующих при экстремально высоких температурах. Данная задача является комплексной: от улучшения используемого ТБП и поиска эффективных альтернатив до разработки новых методик нанесения покрытий и способов получения исходного сырья, используемого при напылении. Причём материаловедческая задача тесно связана с технологической, поскольку требования к шероховатости и микроструктуре напыляемых покрытий в значительной степени определяют требования к используемым материалам и методам их синтеза. Как следствие, существует большое количество научных групп по всему миру, активно ведущих разработки новых термозащитных материалов и методов их напыления.

1.1.2. Современные способы формирования термобарьерных покрытий

В работе [6] определили следующие факторы выбора материалов рабочего ТБП:

- низкая теплопроводность;
- совместимость с тепловым расширением подложки;
- фазовая стабильность;
- устойчивость к окислению;
- химическая инертность к термически выращенному оксидному слою;
- высокая температура плавления;
- стойкость к термоциклированию;
- низкая скорость спекания пористой микроструктуры;
- эрозионная и коррозионная стойкость.

За последние десятилетия разработано и усовершенствовано большое количество способов формирования ТБП. Среди наиболее широко используемых и перспективных можно выделить следующие:

CVD (химическое осаждение из паровой фазы) – основано на химических реакциях, происходящих в газовой фазе или на подложке, формирующих на его поверхности подложки требуемое покрытие.

MS-PVD (магнетронное распыление – физическое осаждение из паровой фазы) – осаждение в вакууме с использованием магнетронных распылительных систем с мишенями из напыляемых материалов, охлаждаемых или разогретых до высоких температур (выше $0,7 \cdot T_{пл}$).

APS (атмосферное плазменное напыление) – формирование покрытия из мелких расплавленных частиц, которые переносятся на поверхность при распылении плазмой проволоки, стержней или порошка.

EB-PVD (электронно-лучевое физическое осаждение из паровой фазы) – испарение напыляемого материала бомбардировкой его поверхности ускоренным сфокусированным потоком электронов.

SPPS (плазменное напыление с введением раствора прекурсора) – технология плазменного нанесения покрытий с использованием прекурсоров, содержащих мелкодисперсные порошки керамик.

HVOF (высокоскоростное газопламенное напыление) – метод газопламенного нанесения защитного покрытия переносом расплавленного материала в сверхзвуковой кислородной струе.

PS-PVD (плазменное напыление – физическое осаждение из паровой фазы) – технология плазменного физического осаждения покрытий из паровой фазы, дальнейшее развитие технологии вакуумного плазменного напыления.

На рис. 1.3 показаны современные способы формирования ТБП и их взаимосвязь.

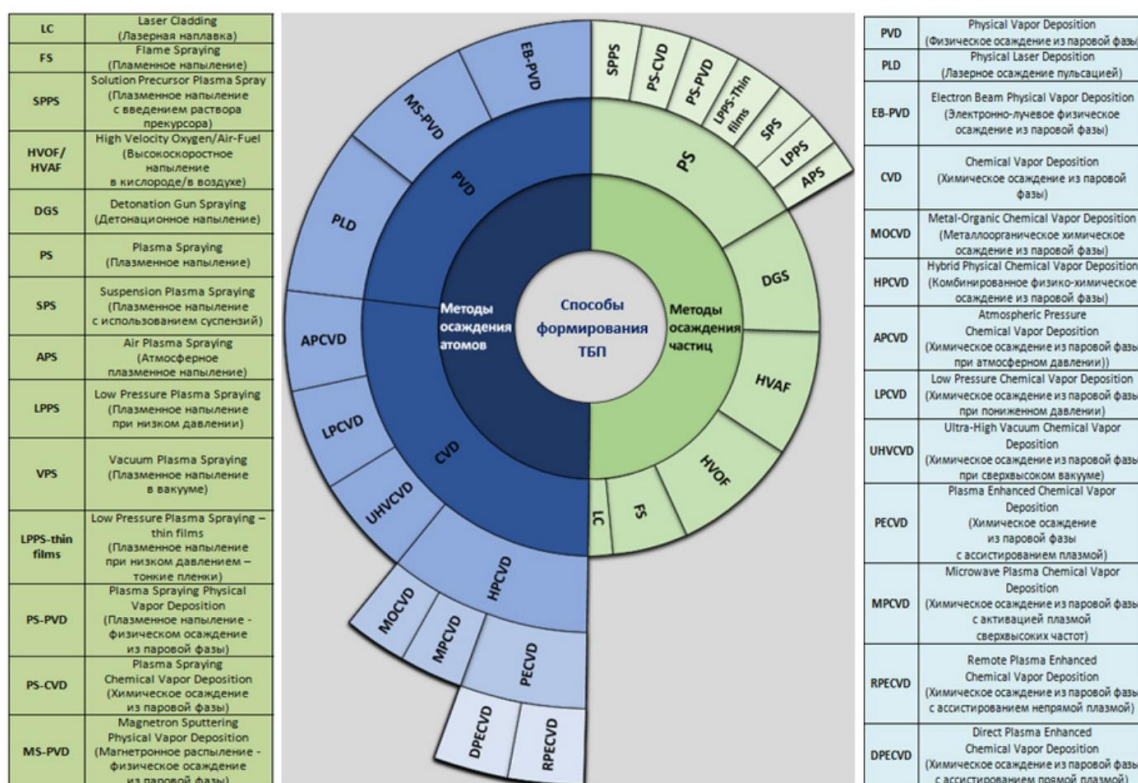


Рисунок 1.3 – Способы формирования ТБП [7]

В зависимости от требований и напыляемых материалов для изготовления ТБП выбирается наиболее оптимальный способ из рассмотренных выше. В работах [8] и [9] показано, что наиболее часто для нанесения ТБП используются методы EB-PVD и APS. В последние годы методы APS адаптированы в два других способа, а именно суспензионное плазменное напыление (SPS) [10] и плазменное напыление с использованием прекурсоров (SPPS) [11], что привело к разработке керамических верхних покрытий с низкой теплопроводностью и лучшей устойчивостью к деформации, чем у обычных ТБП, сформированных с использованием APS [9]. В литературе есть данные о гибридном плазменном напылении (PS) [12] и способе физического осаждения из паровой фазы (PVD), известный как PS-PVD [13]. Метод физического осаждения из паровой фазы с использованием «горячих» мишеней магнетронных распылительных систем (MS-PVD) [14], а также различные варианты использования химического осаждения из паровой фазы (CVD) и высокоскоростного напыления в

кислороде (HVOF) [15]. Основные характеристики способов формирования ТБП приведены в табл. 1.1, а существенные особенности, преимущества и недостатки методов представлены в табл. 1.2.

Таблица 1.1 – Характеристики способов формирования ТБП [7, 16-19]

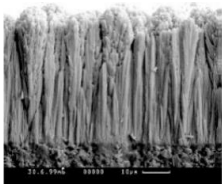
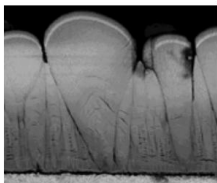
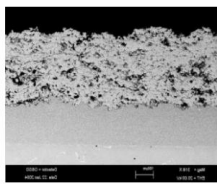
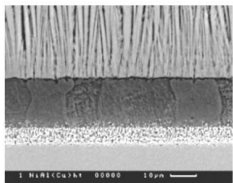
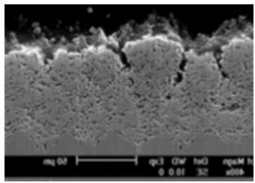
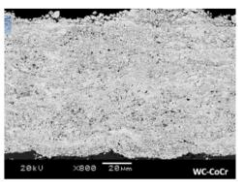
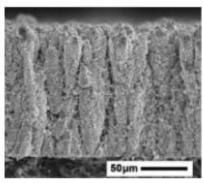
Тип покрытия	Микроструктура		Теплопроводность, Вт м ⁻¹ К ⁻¹	Количество термоциклов
CVD	Столбчатая		1,2 – 1,7	220 – 1200
MS-PVD	Столбчатая		1,2 – 2	1100 – 1200
APS	Изотропная		0,8 – 2,3	600 – 1100
EB-PVD	Столбчатая		1,4 – 2,5	300 – 2000
SPPS	Изотропная		0,7 – 1,2	1000 – 3000
HVOF	Изотропная		0,86 – 2,09	230
PS-PVD	Столбчатая		1,15	> 2000

Таблица 1.2 – Преимущества и недостатки способов формирования ТБП [5]

Способ	Преимущества	Недостатки
CVD	Большой набор прекурсоров для получения керамики разного состава, широкий диапазон скоростей роста покрытий, возможность управления микроструктурой и составом покрытия, включая градиентное легирование, возможность покрытия крупногабаритных деталей сложной формы, автоматизация процесса	Сложность процесса осаждения из-за множества взаимодействующих параметров, наличие примесей в покрытии
MS-PVD	Возможность использования различных материалов и соединений, термостойкость, фазовая стабильность, автоматизация процесса, низкая шероховатость, возможность покрытия крупногабаритных деталей	Низкая скорость осаждения, возможность нанесения покрытий только на наружные поверхности деталей, трудоемкость процесса подготовки поверхности
APS	Регулируемая пористость, стойкость к термоциклированию, возможность использования различных материалов	Сложность процесса осаждения из-за множества взаимодействующих параметров, невозможность нанесения покрытия на детали с внутренними полостями
EB-PVD	Длительный срок службы покрытия, высокая скорость осаждения, возможность испарения тугоплавких материалов, металлокерамики и керамики, возможность нанесения многослойных покрытий	Большие капитальные затраты, особые требования к параметрам процесса, возможность неравномерного испарения, ограниченность использования материалов и расширения состава покрытия, возможность нанесения покрытий только на наружные поверхности деталей
SPPS	Высокая устойчивость к деформациям, стойкость к термоциклированию	Сложность технологического процесса, наличие примесей в покрытии, возникновение эффектов спекания и локального переплава
HVOF	Однородность микроструктуры, высокая плотность и хорошая адгезия покрытия, коррозионная стойкость, износостойкость	Ограниченность материалов и расширения состава покрытия
PS-PVD	Возможность контроля микроструктуры, устойчивость к деформациям, высокая скорость осаждения	Сложность технологического процесса, высокая стоимость и сложность эксплуатации

Из рассмотренных методов APS представляет собой один из самых распространенных на предприятиях авиакосмической техники благодаря

своей эффективности и универсальности при формировании ТБП. Его основные преимущества заключаются в способности формировать покрытия на различных подложках, а также в высокой скорости нанесения, что значительно ускоряет процесс производства и снижает трудоемкость. APS позволяет использовать широкий спектр материалов, включая металлы, керамики и композиционные материалы, что делает его подходящим для формирования многослойных структур. При этом работа с расплавленными частицами обеспечивает высокую адгезию и равномерное распределение покрытия, что критически важно для достижения высоких эксплуатационных характеристик.

Одним из ключевых аспектов метода APS является его технологичность в применении. Технология легко адаптируется для использования различных типов порошковых материалов, что позволяет модифицировать свойства покрытий под конкретные требования. В результате это приводит к созданию изделий с улучшенными механическими свойствами, такими как повышенная устойчивость к износу и коррозии. Это особенно важно в авиационной и космической отраслях, где эксплуатационные условия требуют надежных и долговечных решений.

Кроме того, в отличие от других методов, таких как EB-PVD, APS не требует создания вакуума, что упрощает процесс и снижает затраты на оборудование. Высокая скорость осаждения и возможность нанесения толстых слоев покрытия делает APS идеальным выбором для применения в условиях высоких температур.

Несмотря на наличие и других методов, таких как SPPS и SPS, которые адаптировали технологии плазменного напыления, APS сохраняет свои позиции благодаря своей надежности и простоте. В современных условиях, когда к весу и толщине покрытий предъявляются сниженные требования, этот метод продолжает демонстрировать отличные результаты, обеспечивая оптимальное сочетание характеристик и производственных затрат. Таким образом, APS становится не только популярным, но и важным инструментом

в создании современных ТБП, отвечающих самым строгим критериям качества и эффективности.

1.2. Применяемые и перспективные составы в качестве термобарьерных покрытий

Вследствие того, что рабочие температуры газотурбинных двигателей и газовых турбин нового поколения превышают 1500 °С, для получения высоких значений эффективности к материалам всех частей газовых турбин (конструкционным, системам охлаждения и ТЗП) предъявлены строгие требования, которые необходимо улучшить.

Существуют два подхода для увеличения экономической эффективности двигателей. Первый заключается в снижении эксплуатационной температуры конструкционных частей, тем самым продлевая срок их службы и, как следствие, увеличивая среднее количество часов работы турбины до капитального ремонта. Второй подход основан на повышении температуры сгорания топлива в горячей секции газовой турбины, что приведет к росту КПД [20]. На основании вышеизложенного в работах [21, 22] к ТБП сформулированы жесткие требования, приведенные в табл. 1.3.

Таблица 1.3 – Требования к ТБП [21, 22]

Параметр	Значение
Температура плавления, °С	> 2000
Теплопроводность, Вт м ⁻¹ К ⁻¹	
Плотная керамика	< 2,5
Покрытие	0,9 – 1,2
Интервал температур фазовой стабильности, °С	25 – 1500
Термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР), 10 ⁻⁶ К ⁻¹	10 – 15
Кислородная проводимость	Низкая
Коррозионная стойкость к кальций-магний-алюмосиликатам (CMAS)	Высокая
Адгезия к материалу подложки	Высокая
Трещиностойкость (коэффициент K _{Ic}), МПа м ^{1/2}	> 1,0

1.2.1. Термобарьерные покрытия на основе диоксида циркония

Среди широкого спектра керамических материалов в качестве ТБП наиболее распространен диоксид циркония (ZrO_2) – материал с низкой теплопроводностью, относительно высокой прочностью, износостойкостью и вязкостью разрушения.

В чистом виде диоксид циркония ZrO_2 существует в трех модификациях: кубической ($c\text{-ZrO}_2$, высокотемпературная), тетрагональной ($t\text{-ZrO}_2$, промежуточная) и моноклинной ($m\text{-ZrO}_2$, низкотемпературная). При нагревании до 950 – 1200 °С начинается переход $m\text{-ZrO}_2 \rightarrow t\text{-ZrO}_2$. Переход $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow c\text{-ZrO}_2$ происходит при 2300 – 2370 °С. $c\text{-ZrO}_2$ стабилен до точки плавления, равной 2700 °С. Однако при охлаждении происходит обратный переход, и кубическая модификация снова приобретает моноклинную структуру, что протекает со значительным изменением объема, препятствуя изготовлению и применению изделий из чистого оксида [25].

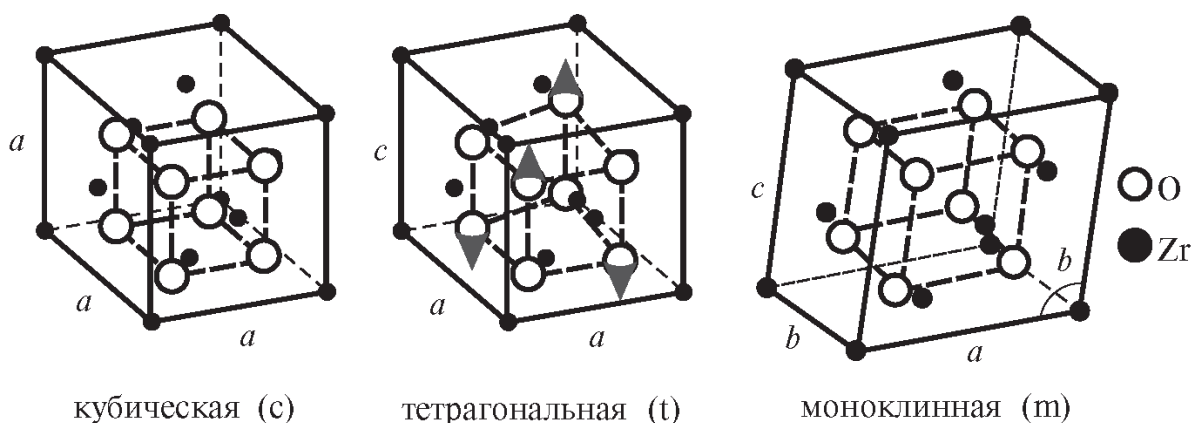


Рисунок 1.4 – Полиморфные состояния диоксида циркония [25]

Для получения $c\text{-ZrO}_2$, стабильного при комнатной температуре, необходимо вводить стабилизирующие компоненты. Следует различать полностью (FSZ) и частично (PSZ) стабилизированный ZrO_2 . В качестве материалов для керамического слоя теплозащитных покрытий наибольший интерес в плане прочности и износостойкости представляют порошки PSZ.

Порошки PSZ являются перспективным многофункциональным материалом с широким спектром применения, который охватывает керамические материалы на основе ZrO_2 и некоторые новые направления, такие как хирургические инструменты, детали машин, работающих при высоких температурах, и т.д. Стабилизированный $c\text{-ZrO}_2$ в качестве керамического материала может термически и механически выдерживать температуры выше 2000°C . Однако из-за более низкой теплопроводности и более высокого ТКЛР по сравнению с PSZ термостойкость FSZ ниже [24].

Добавление к ZrO_2 стабилизирующих оксидов MgO , CaO , Y_2O_3 , Yb_2O_3 , CeO_2 и др. расширяет область стабильности кубической кристаллографической формы диоксида циркония от точки плавления до комнатной температуры. Это позволяет избежать изменений объема, связанного с фазовыми превращениями. Следует заметить, что для стабилизации диоксида циркония легирующий оксид должен не только иметь соответствующий размер иона металла, но и образовывать твёрдый раствор с диоксидом циркония.

На сегодняшний день хорошо зарекомендовавшим себя и используемым в промышленности покрытием является состав YSZ – диоксид циркония, частично стабилизированный оксидом иттрия (6 – 8 вес. %) [25]. Этот материал используется в большинстве ГТД и ГТУ как отечественного, так и зарубежного производства.

YSZ обладает высокой твёрдостью (6,5 ГПа по Виккерсу), допустимым ТКЛР ($10 - 11,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и низкой теплопроводностью ($2,0 - 2,7 \text{ Вт м}^{-1} \text{ K}^{-1}$) при повышенных температурах [21, 22, 26]. Однако при длительной эксплуатации газовых турбин с покрытием из YSZ в нём происходит фазовый переход метастабильной тетрагональной (t') фазы в тетрагональную (t) и кубическую (c) фазы [21, 22]. При охлаждении t -фаза переходит в m -фазу, что сопровождается увеличением объема примерно на 4 %, вследствие чего возникают внутренние напряжения, приводящие к образованию трещин в покрытии. Другой негативный аспект YSZ покрытий связан с спеканием

частиц диоксида циркония при температурах выше 1200 °С, которое приводит к снижению пористости, что, в свою очередь, повышает теплопроводность ТБП и вызывает рост температуры подложки. Описанные недостатки подразумевают, что стандартный материал YSZ имеет определённые ограничения из-за спекания и фазовых превращений при повышенных температурах [27].

1.2.2. Допирование ZrO_2 оксидами редкоземельных металлов

Один из распространенных подходов к улучшению фазовой стабильности и снижению теплопроводности диоксида циркония – применение содопирования несколькими катионами одновременно, такими как тантал, иттрий, иттербий, гадолиний, скандий, лантан и другие редкоземельные металлы [28-30]. В дополнение к фазовой стабилизации диоксида циркония, показано, что при введении оксидов лантана, церия и иттрия одновременно происходит повышение коррозионной стойкости ТБП в расплавах CMAS. Такой эффект объясняется тем, что при растворении катионов редкоземельных металлов в расплаве CMAS происходит образование фазы с кристаллической структурой апатита, которая препятствует дальнейшему проникновению силикатов [31].

По сути, метод введения большого количества допантов является способом энтропийной стабилизации диоксида циркония. Однако при небольшом содержании допантов рост конфигурационной энтропии будет незначителен по сравнению с эквиатомным соотношением компонентов.

Применение твёрдых растворов на основе диоксида циркония [32] позволяет увеличить твёрдость материала до 12 ГПа и ТКЛР до $12,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при допировании диоксидом титана, тем не менее данный подход не помогает предотвратить фазовый переход.

1.2.3. Композиционные материалы на основе системы $\text{ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$

Одним из направлений улучшения YSZ применительно к ТБП всё чаще упоминается система $\text{ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$, благодаря уникальным физико-химическим свойствам, сочетающим в себе сильные стороны компонентов [33]. Так, стабилизированный в t -фазе ZrO_2 , как уже упоминалось, обладает высокими значениями трещиностойкости и прочности на изгиб, а корунд характеризуется повышенными значениями модуля упругости, твердости и пониженным ТКЛР. Присутствие корунда (полиморфной модификации $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) в керамической матрице диоксида циркония способствует сохранению больших сжимающих напряжений, которые уменьшают вероятность тетрагонально-моноклинного полиморфного превращения зерен ZrO_2 и способствуют сохранению в композите t -фазы ZrO_2 . Известно, что прочность керамики на основе ZrO_2 возрастает с увеличением содержания t -фазы [34]. Система $\text{ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$, как правило, представляет собой сплав зерен диоксида циркония, частично стабилизированного Y_2O_3 или CaO , и корунда. При невысоких концентрациях корунда в таких структурах может реализоваться механизм упрочнения.

Следует отметить, что, несмотря на практически полное отсутствие взаимодействия между Al_2O_3 и ZrO_2 , в данных композитах имеет место существенное взаимное влияние материала матрицы и диспергированных в ней зерен второго компонента. Таким образом данные композиционные материалы являются примером коллоидной системы “твердое/твердое” [35].

Наиболее высокие механические свойства в этой композиции проявляются в области небольшого (до 15 %) содержания $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ в Al_2O_3 и Al_2O_3 в $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$. Эти композиции хорошо исследованы и широко используются в качестве материала инструментального и конструкционного назначения [36]. Поскольку основой композита являются высокоогнеупорные оксиды, представляется интерес их исследования с целью применения в качестве прочного огнеупорного и термозащитного покрытия. Улучшение

механических свойств керамики дискретными частицами корунда достигается вследствие действия механизма гашения энергии трещины. Движущаяся в композите трещина, встречая на своем пути зерна корунда, разветвляется, приводя тем самым к диссипации энергии разрушения, а механизм трансформационного упрочнения в корундовой матрице реализуется за счет действия целого ряда факторов [37].

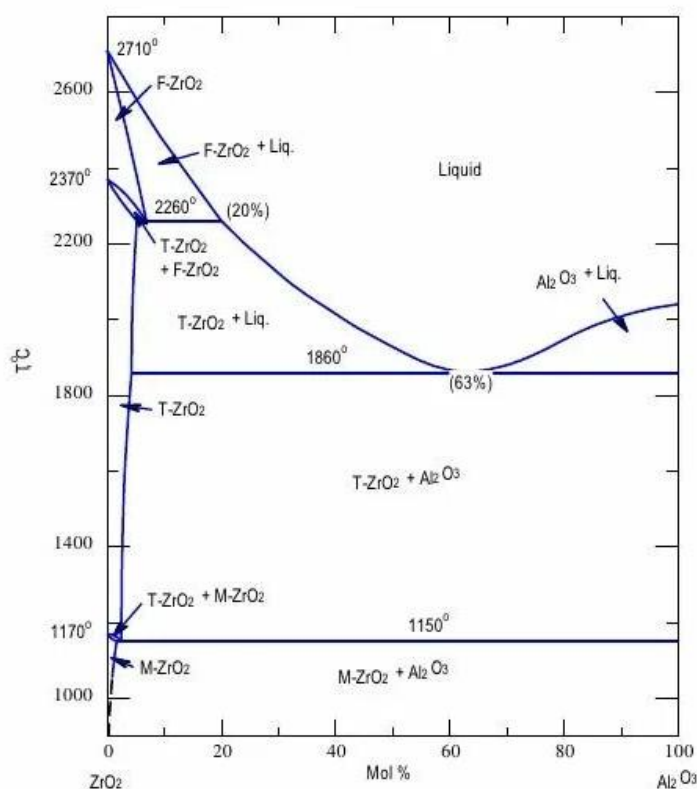


Рисунок 1.5 – Фазовая диаграмма системы ZrO_2 - Al_2O_3

В последнее время различными авторами предпринимаются попытки включить упрочняющий эффект ZrO_2 в покрытия Al_2O_3 [38-40]. Исследования объемной керамики показали, что даже небольшие добавки ZrO_2 к Al_2O_3 могут привести к улучшению вязкости разрушения по сравнению с чистым Al_2O_3 . Например, в одной из работ [41], получили более высокую вязкость для Al_2O_3 -10% ZrO_2 (5,9 МПа $\sqrt{\text{м}}$), чем для чистого Al_2O_3 (4,2 МПа $\sqrt{\text{м}}$) или чистого ZrO_2 (5,5 МПа $\sqrt{\text{м}}$).

Известно, что во время нанесения покрытия быстрое охлаждение $\text{ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ приводит к образованию аморфной фазы, что связывают со снижением механической прочности и износостойкости покрытий [38]. В различных исследованиях использовали APS [39], суспензионное плазменное напыление (SPS) [39] и высокоскоростное кислородно-топливное напыление с использованием прекурсора (SPHVOF) [40] для нанесения покрытий $\text{ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$. Им удалось получить аморфную и нанокристаллическую структуру с высоким содержанием $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $t\text{-ZrO}_2$.

1.2.4. Термобарьерные материалы в качестве альтернативы ZrO_2

Другой подход к созданию ТБП заключается в поиске новых, альтернативных материалов, чему посвящено большое количество работ в последние годы [22, 42, 43].

В качестве альтернативы в современных работах рассматривают оксиды редких ($\text{HfO}_2\text{--}18\%\text{Y}_2\text{O}_3$) [44] и редкоземельных металлов (La-Ce-Ta-O) [45], цирконаты, гафнаты и танталаты со структурой пироклора ($\text{RE}_2\text{M}_2\text{O}_7$, $\text{RE} = \text{La-Gd}$, $\text{M} = \text{Hf, Zr, Fe-Ta}$) [22, 26, 46-50], цераты со структурой флюорита ($\text{RE}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$) [50, 51], моносиликаты RE_2SiO_5 ($\text{RE} = \text{Gd, Y, Er}$) [52], молибдаты $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ [53], перовскиты (SrZrO_3 , BaZrO_3 , SrCeO_3) [21, 54] и другие сложные оксиды $\text{Ca}_3\text{Ln}_3\text{Ce}_7\text{Ta}_2\text{O}_{26,5}$ (где $\text{Ln} = \text{Gd, Yb}$) [55].

Несмотря на высокое значение твёрдости (12,21 ГПа) и низкую теплопроводность ($0,9 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ для нанесённого покрытия с пористостью 12,9 %), диоксид гафния, стабилизированный оксидом иттрия, обладает слишком низким значением ТКЛР ($9,24 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$) [44]. Высокопористые покрытия (13,18 – 20,58 %) из сложного оксида La-Ce-Ta обладают низкой теплопроводностью ($0,35 - 0,5 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ в температурном интервале до 1200°C) и достаточной твёрдостью (2,5 – 4,25 ГПа), однако ТКЛР не превышает $10 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ в температурном интервале до 1600°C [45].

Материалы ТБП со структурой пироклора $\text{RE}_2\text{M}_2\text{O}_7$ (RE – редкоземельный элемент, M – переходный металл) обладают свойствами, сравнимыми с YSZ, и рассматриваются для применения при рабочих температурах выше 1300 °С. В частности, более низкая теплопроводность некоторых цирконатных пироксидов делает этот класс материалов перспективным. Соединения со структурой пироклора обладают невысокой теплопроводностью (2,15 Вт м⁻¹ К⁻¹ при 1000 °С), достаточной температурой плавления (1977 – 2027 °С), достаточной твёрдостью (9,9 ГПа), но невысоким значением ТКЛР (7,6 – 10 × 10⁻⁶ К⁻¹ в диапазоне от 100 до 1000 °С) [56].

Среди широко исследованных пироксидов перспективными материалами для ТБП являются редкоземельные цирконаты ($\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, где RE – La, Gd, Sm, Nd, Eu и Yb [57]), а также материалы на основе гафния ($\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ и $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$) и церия Се ($\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ и $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$). Наилучшим сочетанием свойств среди соединений со структурой пироклора обладает $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ [26], у которого ТКЛР 12 × 10⁻⁶ К⁻¹, а теплопроводность 1,5 – 1,8 Вт м⁻¹ К⁻¹. Однако ввиду дорогостоящих реагентов экономическая целесообразность применения таких покрытий крайне низка.

Среди пироксидов $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ также представляется одним из наиболее перспективных благодаря своим объемным свойствам, по сравнению со стандартным YSZ, такими как высокая термостойкость до 2000 °С, низкая теплопроводность 1,56 Вт м⁻¹ К⁻¹ и низкая склонность к спеканию. Поскольку подложка и связующее покрытие имеют относительно более высокие ТКЛР (около 15 × 10⁻⁶ К⁻¹), трещины могут легко распространяться из-за напряжений, которые накапливаются в ТБП вблизи связующего покрытия во время эксплуатации [57]. Это может быть причиной меньшего срока службы ТБП с $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ в качестве единственного керамического верхнего покрытия. В так называемой двухслойной системе, с первым слоем YSZ и верхним слоем, изготовленным из пироксидных материалов, срок службы покрытий, испытываемых в циклических установках с температурным градиентом, значительно увеличивается [20].

В этих двухслойных конструкциях YSZ обеспечивает хорошую прочность, близкую к связующему покрытию, в то время как пироклорный материал, нанесенный сверху, обеспечивает низкое спекание и высокую термостойкость. Такие двухслойные системы на основе пироклора/YSZ показали отличные высокотемпературные характеристики, значительно лучшие, чем у YSZ [20].

Совокупность чрезвычайно низкой теплопроводности ($0,8 - 1,0 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$) и высоких значений ТКЛР ($15,36 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ при $500 - 600 \text{ }^\circ\text{C}$) делают молибдат $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ чрезвычайно интересным материалом для ТЗП, но наличие фазового перехода $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ в $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ при $577 \text{ }^\circ\text{C}$, сопровождающегося стремительным увеличением ТКЛР до $31,0 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ [53], исключает возможность его практического применения.

Имеются упоминания об использовании в области лазерной техники, катализа и магнетизма гексаалюмината лантаната со структурой магнитоплюмбита [58]. Благодаря их высокой температуре плавления, высокому тепловому расширению, низкой теплопроводности, стойкости к длительному спеканию и структурной стабильности до $1800 \text{ }^\circ\text{C}$, эти материалы также можно признать перспективными для нанесения ТЗП. Номинальный состав – $(\text{La}, \text{Nd})\text{MAl}_{11}\text{O}_{19}$, где М может быть Mg, Mn, Zn, Cr, Sm [59]. Также показано, что полезным является добавление Li [60]. Среди них наиболее интересным является $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, который исследован с точки зрения его теплофизических свойств при плазменном напылении [61].

К перспективным материалам для использования в качестве ТБП относят также классы перовскитов ABO_3 с жесткой кристаллической структурой, стабильной при высоких температурах, а также цирконатов со структурой BaZrO_3 . Цирконаты бария и стронция обладают высокой температурой плавления и невысокой теплопроводностью [62, 63], однако BaZrO_3 обладает несколькими полиморфными модификациями и претерпевает ряд фазовых превращений в температурном диапазоне $750 - 1130 \text{ }^\circ\text{C}$ [63, 64]. В работе [21] показана высокая перспективность церата

стронция, обладающего более высоким ТКЛР по сравнению с цирконатом стронция ($11,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [21, 65], отсутствием фазовых превращений до 1500°C включительно и теплопроводностью менее $3,0 \text{ Вт м}^{-1} \text{ K}^{-1}$ при температурах до 1000°C [21, 63]. В работе [66] было показано, что замещение 5 мол. % церия на олово или иттрий, с одной стороны, позволяет повысить значение ТКЛР до $11,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и твёрдость спечённой керамики (относительная плотность 85 – 87%) с 1,5 до 4,5 ГПа, с другой – уменьшить теплопроводность плотной керамики до $1,8 - 2,0 \text{ Вт м}^{-1} \text{ K}^{-1}$ при 1000°C .

1.2.5. Силикаты редкоземельных элементов как экологические барьерные покрытия

Чтобы соответствовать эксплуатационным требованиям авиационных двигателей следующего поколения с высоким отношением тяги к весу, применение керамических композиционных материалов (ККМ) для тепловых структурных деталей двигателей все чаще рассматривается как замена существующих суперсплавов [67]. В горячей, сухой и содержащей кислород атмосфере ККМ могут образовывать стабильный и плотный защитный слой оксида кремния на поверхности, чтобы препятствовать дальнейшему окислению. После того, как ККМ подвергаются воздействию быстро текущих газов, богатых водяным паром, оксид кремния легко реагирует с водяным паром, образуя газообразный гидроксид кремния и, следовательно, вызывая деградацию компонентов ККМ [68]. Эта реакция приводит к серьезному снижению термических и механических свойств ККМ. Поэтому необходимо защитное покрытие на поверхности ККМ (а именно, защитное покрытие от воздействия окружающей среды (Environmental Barrier Coating – EBC) для защиты ККМ от коррозии под воздействием окружающей среды и улучшения как срока службы, так и рабочей температуры ККМ [69].

За многие годы развития EBC прошли путь от первого однослойного муллита до усовершенствованной трехслойной структуры, включающей

Si/муллит/редкоземельный силикат [70]. В условиях эксплуатации слой кремния предотвращает окисление подложки ККМ, образуя слой оксида кремния. Верхний керамический слой (редкоземельный силикат) в основном используется для блокировки проникновения водяного пара, а слой муллита может уменьшить несоответствие ТКЛР и ослабить термические напряжения в слоях [71].

Силикаты редкоземельных элементов считаются перспективными кандидатами на замену предыдущих поколений ЕВС из-за их низкого ТКЛР и способности выдерживать температуры выше 1480 °С в течение тысяч часов [72]. Дисиликат иттрия (Y) привлек большое внимание, за ним последовал дисиликат иттербия (Yb) и лютеция (Lu) [73]. $c\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ исследован из-за его хорошей химической совместимости и низкого ТКЛР ($\sim 4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Однако формирование этой фазы является сложным, и также замечено, что эта фаза нестабильна выше 1200 °С в присутствии водяного пара [74].

Более того, обнаружено, что дисиликаты Sc, Y, Yb и Lu являются летучими в условиях пара при 1400 – 1500 °С, особенно по сравнению с моносиликатами [74]. Наблюдается аналогичное поведение при разложении слоя ЕВС, состоящего из дисиликатов Yb или Lu в условиях пара >1300 °С [75]. Кроме того, дисиликаты тулия (Tm), эрбия (Er) и гольмия (Ho) имеют полиморфы. Иногда переходы между полиморфами приводят к изменениям объема, что нежелательно, поскольку это приведет к значительным деформациям и растрескиванию, которые в конечном итоге приведут к разрушению.

Напротив, моносиликаты Lu, Yb, Er и Y встречаются только в виде одного полиморфа [76]. Использование 12 вес. % моносиликата гадолиния (Gd) с покрытием из муллита обеспечило наибольшую защиту от окисления паром (90% сбалансированного по воде O_2) при 1350 °С после 100 циклов для не оксидной керамики по сравнению с ЕВС без добавления Gd_2SiO_5 [77]. При исследовании трехслойного покрытия, состоящего из кремниевого связующего покрытия, промежуточного муллита и верхнего покрытия

Yb_2SiO_5 обнаружено, что использование моносилката в качестве тонкого верхнего покрытия значительно снижает растрескивание по сравнению с барий-стронций-алюмосиликатом (BSAS) в качестве верхнего покрытия [78]. В целом, моносилкаты имеют более высокие ТКЛР по сравнению с их дисиликатными аналогами, а некоторые моносилкаты могут иметь анизотропные ТКЛР, что может привести к микронапряжению и растрескиванию. Однако они продемонстрировали улучшенную термостойкость в условиях пара и более высокую прочность, чем другие ЕВС, в отношении устойчивости к скалыванию [74].

Среди редкоземельных силикатов Yb_2SiO_5 и $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ являются наиболее перспективными материалами ЕВС, поскольку они обладают рядом преимуществ. К ним относятся высокая температура плавления, низкая летучесть [79], превосходные механические свойства, низкая теплопроводность и хорошая стабильность фазовой структуры выше 1400°C [80-83]. Некоторые термомеханические свойства материалов на основе силиката иттербия приведены в табл. 1.4 [84].

Таблица 1.4 – Термомеханические свойства силикатов иттербия [84]

Силикат	Температура плавления, $^\circ\text{C}$	Коэффициент теплопроводности, $\text{Вт м}^{-1} \text{К}^{-1}$ (300-1400 К)	Коэффициент теплового расширения, 10^{-6}К^{-1}	Модуль упругости, ГПа	Твердость, ГПа
Yb_2SiO_5	1950	2,3 – 1,5	7 – 8	149	$6,4 \pm 0,1$
$\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	1850	4,6 – 2,0	3,7 – 4,5 (800-1600 К)	168	$7,3 \pm 0,2$

По сравнению с $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, Yb_2SiO_5 демонстрирует лучшую устойчивость к коррозии водяным паром и воздействию CMAS [70, 82]. Однако ТКЛР Yb_2SiO_5 ($7,2 \times 10^{-6} \text{К}^{-1}$) относительно больше, чем у промежуточного слоя муллита ($5 - 6 \times 10^{-6} \text{К}^{-1}$) [69].

Следовательно, β -RE₂Si₂O₇ (RE = Sc, Lu и Yb) и промежуточный слой муллита хорошо соответствуют друг другу. Поэтому высказано предположение, что подходящий композит, содержащий RE₂Si₂O₇ и RE₂SiO₅, может регулировать ТКЛР и сопротивление водяному пару композитов до сбалансированного уровня для дальнейшего продления срока службы вышеупомянутой трехслойной системы EBC [69].

В связи с предъявленными требованиями к ТБП и рассмотренными альтернативами YSZ покрытия необходимо рассмотреть существующие методы и технологии получения оксидных порошков для APS. Эксплуатационные свойства покрытий напрямую зависят от характеристик исходного порошка. Понимая, как производятся порошки, можно найти способ модифицировать их свойства, такие как фазовая стабильность, чистота и размер частиц. Также существующие альтернативы YSZ порошков, которые не соответствуют определённым критериям, могут быть решены оптимизацией синтеза порошков. Поэтому необходимо выбрать такой метод или технологию синтеза порошков, который будет не только достаточно эффективным, но и гибким в получении различных материалов без существенных ограничений.

1.3. Методы и технологии синтеза керамических порошков

Получение керамического порошка или суспензии – первый шаг на пути изготовления керамики любого назначения. При подготовке порошка стремятся, как правило, точно контролировать химический состав, размер частиц и степень их связанности между собой. Состав, морфология и структура частиц влияют в дальнейшем на служебные характеристики и долговечность. Для получения однородных по объему керамик требуются порошки с размерами частиц от 0,1 до 100 мкм в зависимости от назначения керамического изделия.

На примере ZrO_2 существует три основных подхода к получению порошков керамических материалов: химический, механохимический и термохимический. Ниже приведено краткое описание методов и технологий, входящих в эти подходы, а также приведены основные преимущества и недостатки применительно к получению порошков для ТБП.

1.3.1. Химические методы

Наиболее распространенными методами химического получения порошков ZrO_2 являются гидротермальный синтез, соосаждение гидроксидов, золь-гель синтез, газофазные реакции и микроэмульсионные методы [85].

Под *гидротермальным синтезом* подразумевают метод получения наноструктурированного порошка, в котором проводят гетерогенные химические реакции в водном растворе при температурах выше комнатной и давлениях выше 100 кПа (~ 1 атм) [86]. Получение гидротермальным синтезом, на примере стабилизированного порошка ZrO_2 , уже содержащего необходимые легирующие добавки, осуществляют по следующей общей схеме: сначала приготавливают раствор прекурсоров диоксида циркония и стабилизатора, затем равномерно вносят в раствор основание, вызывающее образование соответствующих гидроксидов и в итоге осуществляют саму гидротермальную обработку суспензии гидроксидов, в результате которой образуются наноразмерные частицы диоксида циркония с равномерно распределенными в них атомами стабилизатора.

Существуют некоторые трудности в гидротермальном синтезе, связанные со слабой изученностью физикохимии протекающих процессов.

Таким образом, гидротермальный синтез порошка диоксида циркония подробно изучен, прекрасно работает в лабораторных условиях и уже начинает находить промышленное применение (правда, пока довольно ограниченное в связи с невысокой производительностью).

Другой подход – *метод соосаждения гидроксидов* – близок к гидротермальному синтезу. На первом этапе так же смешивают растворимые соли циркония и металла-стабилизатора, в этот раствор плавно вводят основание, чаще всего – гидроксид аммония. При достижении определенного рН среды происходит переход солей в нерастворимые гидроксиды, формирующие суспензию. Однако, в отличие от гидротермального синтеза, полученный гидроксид отделяют от жидкой фазы при помощи фильтрации и промывки деионизированной водой. Затем смесь гидроксидов циркония и легирующего компонента сушат и прокаливают при $\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ до получения оксида. Этот способ предъявляет более мягкие требования к оборудованию для получения порошка, хотя размер агрегатов и агломератов несколько выше (300 – 500 нм), чем в случае гидротермального синтеза (50 – 100 нм) [87]. Синтез порошков диоксида циркония методом соосаждения гидроксидов возможно производить в любом химическом реакторе.

В *золь-гель синтезе*, принципиальная схема которого показана на рис. 1.6, в качестве прекурсора выступают уже не растворимые соли минеральных и органических кислот, а чаще всего алкоксиды циркония и легирующего металла. К раствору алкоксидов в соответствующем спирте постепенно добавляют основание – гидроксид аммония до образования умеренно-щелочной среды и формирования золя (суспензии) $\text{Zr}(\text{OH})_4$ и гидроксидов легирующих элементов. Твердые частицы золя вступают в реакцию поликонденсации с растворителем (спиртом), образуя разветвленную структуру геля. Получившийся гель медленно сушат с последующей формовкой и отжигом. Конечным результатом такой обработки может быть плотная керамика [88].

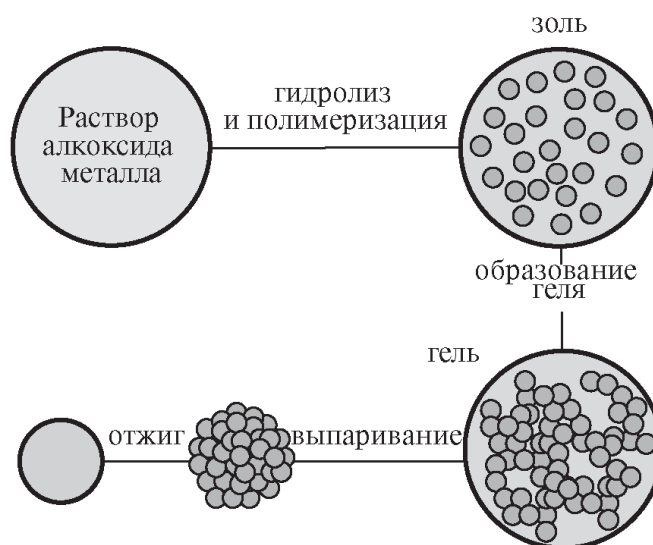


Рисунок 1.6 – Схема золь-гель процесса [88]

Как и в случае с гидротермальным подходом, существует множество вариаций золь-гель методики для получения порошка, легированного ZrO_2 : предлагаются разные способы гидролиза растворимого прекурсора: щелочной – гидроксидом аммония [87], кислотный – азотной кислотой [89] и нейтральный – при помощи воды [90].

В заключение стоит отметить, что золь-гель метод, безусловно, один из наиболее часто применяемых подходов к получению наноструктурных порошков оксидов металлов, в том числе ZrO_2 . Однако практическое применение его сильно ограничено необходимостью использования дорогостоящих реактивов, не производимых на территории РФ. Также недостатком этого метода является необходимость размол и рассева затвердевшего геля перед спеканием для получения материала требуемой фракции. По этой причине золь-гель синтез порошков диоксида циркония используют главным образом в лабораторной практике для исследовательских целей и получения высокочистых порошков.

Следующее семейство методов – получение нанопорошка ZrO_2 из газовой фазы – *газофазный синтез* – включает в себя большую группу различных способов. К наиболее часто применяемому из них можно отнести метод осаждения в инертной среде.

Осаждение в инертной газовой среде – подразумевает использование в качестве исходного вещества субоксида циркония (ZrO) с субмикронными зернами [91]. Субоксид помещают в инертную газовую атмосферу с давлением около 1 Па, где он испаряется. В парах субоксида происходит гомогенная нуклеация наночастиц, которые с потоком инертного газа направляются к осадительной поверхности. В качестве последней, как правило, выступает металлическая пластина, охлаждаемая с обратной стороны жидким азотом. Благодаря термофоретическому эффекту наночастицы субоксида осаждаются на холодной поверхности пластины, которую затем перемещают в воздушную атмосферу с поддерживаемой температурой 300 °С, где происходит окисление ZrO до ZrO_2 . При этом получается слабо агрегированный порошок ZrO_2 с размером кристаллитов от 4 – 5 до 35 – 63 нм [91]. Этот способ, безусловно, экзотичен, поскольку требует использования инертной атмосферы и охлаждения жидким азотом, поэтому применяется он исключительно в лабораторных исследованиях.

Газофазный метод синтеза нанопорошков требует использования реакторов с контролируемой атмосферой, способных работать при температуре около 1000 °С.

Ультратонкий порошок ZrO_2 иногда получают **микроэмульсионным синтезом**, который малоприменим для промышленного использования, но позволяет приготовить качественный продукт в лабораторных условиях. Синтез диоксида циркония по этому способу проводят в жидком неполярном органическом веществе. В него поочередно добавляют водные растворы солей циркония и стабилизатора и отдельно осаждающие агенты, содержащие 1 – 2% поверхностно-активного вещества (ПАВ). Добавление ПАВ необходимо для образования обратных мицелл двух видов. Мицеллы первого вида содержат во внутреннем объеме растворы солей циркония, а второго вида – осаждающие вещества.

При перемешивании реакционной смеси мицеллы сталкиваются, и их содержимое может вступать в реакцию друг с другом. Поскольку

реакционный объем ограничен размерами мицелл (типично – от единиц до нескольких десятков нанометров), то и получившиеся частицы гидроксида или оксалата циркония имеют нанометровые размеры [92].

После интенсивного перемешивания мицеллы дестабилизируют, например, добавлением этанола, а получившиеся нерастворимые соединения циркония отделяют центрифугированием. Дальнейшая обработка включает в себя сушку и прокаливание до получения ZrO_2 . Нанопорошки, приготовленные микроэмульсионным способом, слабо агрегированы и хорошо спекаются.

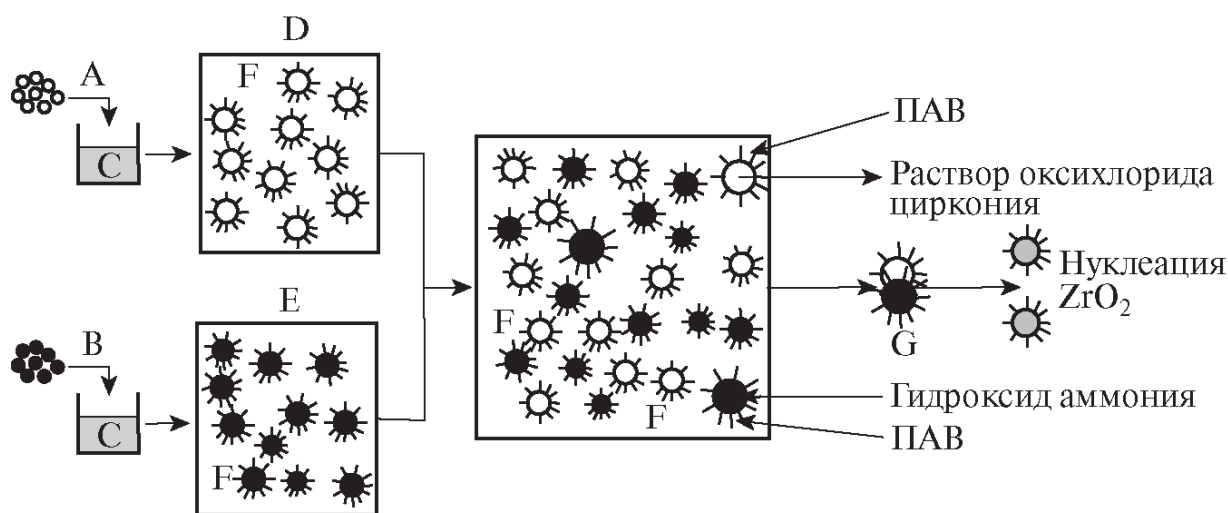


Рисунок 1.7 – Схема микроэмульсионного синтеза [92]:

A – $ZrOCl_2$, B – NH_4OH , C – циклогексан + ПАВ, D – обратные мицеллы

$ZrOCl_2$, E – обратные мицеллы NH_4OH , F – циклогексан,

G – короткоживущий мицеллярный димер

Микроэмульсионный синтез нанопорошков возможно проводить в любых химических реакторах, поскольку в процессе используются температуры ниже $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давление, близкое к атмосферному.

В заключение можно отметить, что химические методы многообразны и позволяют получить ультрадисперсные и слабоагрегированные порошки ZrO_2

для приготовления циркониевой керамики, но они имеют существенное ограничение вследствие дороговизны и технологической сложности.

1.3.2. Механохимический метод

Механохимический подход к получению различных металлических, керамических и композитных материалов нашел широкое применение: множество равновесных и неравновесных сплавов, в том числе твердые растворы, интерметаллиды, квазикристаллы, аморфные сплавы и объемные металлические стекла. С помощью этой методики получены разнообразные наноматериалы, а также экзотические структуры, которые проблематично получить другим путем [93].

Механохимический подход к получению стабилизированных циркониевых керамик пока мало распространен. Однако способ получил в научной литературе некоторую известность благодаря возможностям образования твердых растворов стабилизатора в матрице ZrO_2 без использования химической обработки и ввиду перспектив использования природного минерала бадделеита (98 – 99,5% ZrO_2).

В основе механохимического метода обработки диоксида циркония лежит интенсивная механическая обработка твердыми мелющими телами в мельницах разного типа. Подобное воздействие ставит перед собой несколько целей: равномерное распределение стабилизирующего оксида по объему порошка, снижение размеров частиц для облегчения последующего спекания, внесение внутренних напряжений и деформаций для стабилизации $t\text{-ZrO}_2$ и $c\text{-ZrO}_2$, а также механоактивированное образование твердого раствора стабилизатора в ZrO_2 .

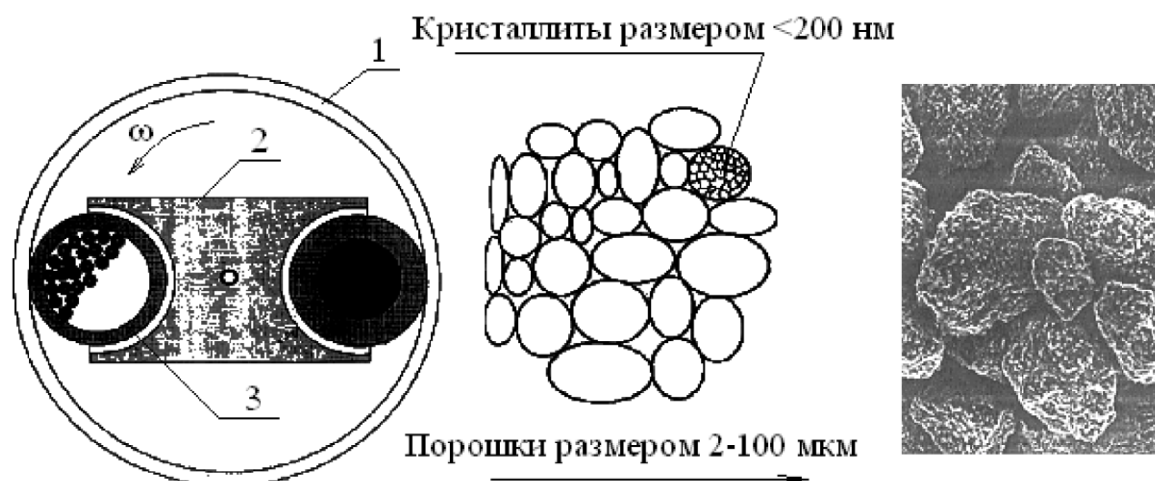


Рисунок 1.8 – Схема помола субмикронных частиц в планетарной мельнице:

1 – корпус, 2 – водило, 3 – размольные стаканы с мелющими телами [94]

Механическую обработку диоксида циркония производят преимущественно в планетарных мельницах, которые позволяют за счет сложного движения размольных чаш добиться высоких ускорений мелющих тел и большой энергии соударения их с порошком, необходимой для механоактивации ZrO_2 и образования твердого раствора.

На эффективность помола влияет не только тип мельницы, но и параметры измельчения. Кроме наиболее очевидного фактора – времени помола, стоит еще отметить величину ускорения, развивающегося при соударении мелющих тел (в случае планетарной конструкции), вязкость среды, если измельчение производят в присутствии жидкости, массу мелющих тел M и ее отношение к массе порошка m [95].

Механохимический синтез широко распространен в лабораторной практике.

1.3.3. Термохимический метод

Основная идея термохимического метода заключается в извлечении ZrO_2 из циркона ($ZrSiO_4$) при помощи реакции последнего с сильными щелочами, их солями или с оксидами щелочных и щелочноземельных

металлов. Наиболее распространенный благодаря своей дешевизне вариант термохимической обработки циркона его прокаливание в смеси с карбонатом натрия при температурах 800 – 1000 °С.

Щелочное сплавление можно осуществлять с гидроксидами натрия или калия, при этом разложение циркона происходит при более низких температурах (~700 °С), но единственными продуктами реакции служат силикат и цирконат натрия. Сильнее снизить температуру сплавления можно, используя смесь гидроксидов натрия и калия. В этом случае более 90% ZrSiO_4 вступает в реакцию при температурах, близких к 600 °С [96].

К еще одному достоинству этого варианта можно отнести высокий выход целевого продукта – диоксида циркония. Авторы [97] сообщают о достижении выхода более 90% от теоретического при правильном выборе температуры реакции.

1.3.4. Метод высокочастотного переплава в холодном контейнере

Метод высокочастотного (ВЧ) переплава в холодном контейнере (иногда называемом «холодным тиглем») разработан в Физическом институте им. П. Н. Лебедева АН СССР и получил признание в результате научных исследований школы акад. А. М. Прохорова. Развитие метода связано также с работами Всесоюзного института огнеупоров, ЛЭТИ им. В. И. Ульянова-Ленина и НИИТВЧ им. В. П. Вологодина. Ими созданы установки серии «Кристалл» для синтеза монокристаллов, огнеупоров, стекол и оксидных материалов в заданной газовой среде – окислительной, восстановительной и нейтральной [98].

Метод заключается в прямом ВЧ нагреве исходного вещества, основанном на зависимости электропроводности от температуры. Известно, что при наложении переменного электрического поля в диэлектриках возникает ток смещения (из-за поляризации) и ток проводимости (обусловленный наличием электрически заряженных частиц). При протекании

суммарного тока образуется тепло. Выделяемая мощность пропорциональна напряженности поля, частоте, диэлектрической проницаемости и тангенсу угла потерь [99].

В рабочей зоне ростовых установок расположен холодный контейнер, представляющий собой водоохлаждаемый цилиндрический тигель, состоящий из нескольких медных пустотелых сегментов (рис. 1.9). В тигель загружается смесь ZrO_2 и стабилизирующего оксида. Для стартового плавления в центральную часть тигля помещают небольшое количество металла из того же материала, что и расплав, для исключения внесения примесей, например, Zr или Y. При запуске установки металл разогревается и плавится с образованием электропроводящей жидкой фазы, инициирующей плавление шихты. При этом шихта расплавляется, образуя гарнисажный слой небольшой толщины около стенок и дна водоохлаждаемого тигля. С целью стабилизации расплав выдерживают перед началом кристаллизации в течение некоторого времени. Затем включают механизм движения контейнера относительно индуктора и производят вертикальное опускание тигля с расплавом при одновременном снижении мощности генератора. В результате синтеза образуется слиток, покрытый снаружи слоем непроплавленной шихты, а сверху стекловидной коркой остаточного расплава.

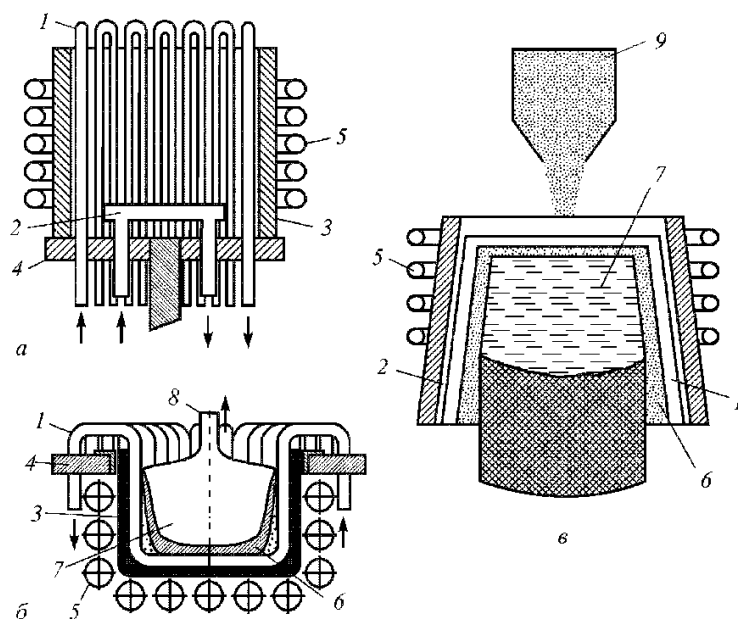


Рисунок 1.9 – конструкция холодных контейнеров: а – контейнер для периодического плавления и кристаллизации тугоплавких материалов; б – модификация контейнера для материалов с высокой теплопроводностью; в – контейнер для непрерывного плавления и кристаллизации. 1 – трубчатый водоохлаждаемый элемент; 2 – водоохлаждаемое дно; 3 – изолирующий кварцевый цилиндр; 4 – изолирующее кольцо; 5 – индуктор ВЧ генератора; 6 – гарнисаж; 7 – расплав; 8 – затравка; 9 – бункер с шихтой [100]

Для метода ВЧ переплава предложена методика выращивания фианитов [101], химическую основу которых составляют диоксиды редких металлов – циркония, гафния, а в качестве стабилизирующих компонентов используют оксиды других элементов: скандия, иттрия и редкоземельных элементов с высокими температурами плавления.

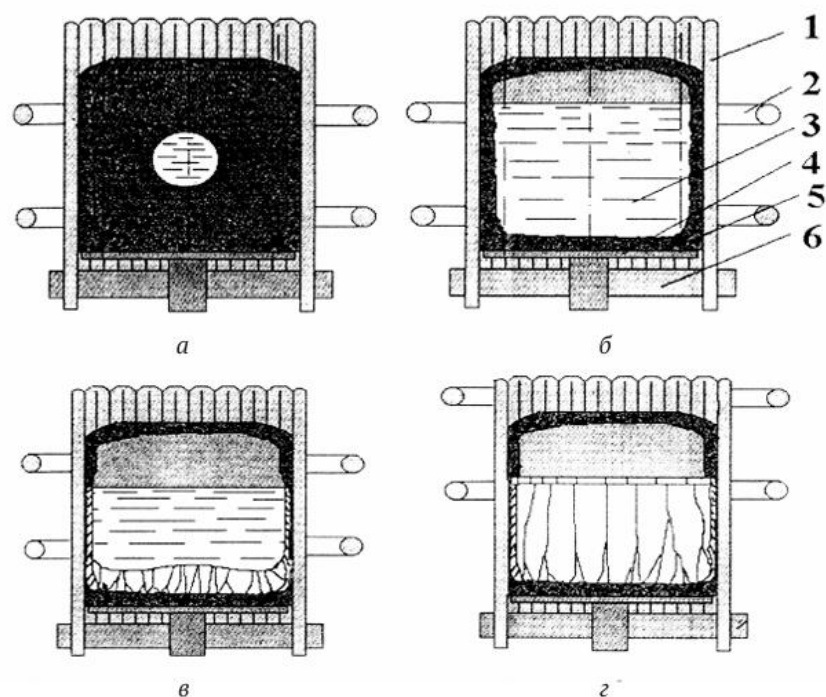


Рисунок 1.10 – Синтез кристаллов в холодном контейнере методом ВЧ переплава: а – стартовое плавление; б – наплавление и гомогенизация расплава; в – процесс роста кристаллов; г – полная кристаллизация объема расплава. 1 – стенки холодного контейнера; 2 – индуктор; 3 – расплав; 4 – охлаждаемое дно; 5 – гарнисаж; 6 – изолирующее кольцо [102]

Применяя метод ВЧ переплава, удалось синтезировать большое количество сложных оксидных соединений, приведенных в табл. 1.5 [103]. Большинство из перечисленных реакций относятся к реакциям соединения и протекают в гомогенной системе. Часть из них является комбинированными, где наряду с взаимодействием жидких компонентов происходит гетерогенная реакция с участием газовой фазы.

Таблица 1.5 – Соединения, синтезированные в холодном тигле [103]

Соединение	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{синт}}, ^\circ\text{C}$
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$	1923	1970
$\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_4$	2130	2300
$\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaAl}_2\text{O}_4$	1600	2300
$\text{BaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{BaAl}_2\text{O}_4$	2000	2300
$3\text{Y}_2\text{O}_3 + 5\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}^*$	1930	2100
$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{LaAlO}_3$	2100	2300
$3\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	1910	2100
$2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	1850	2100
$\text{SrO} + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{SrTiO}_3$	2038	2200
$\text{R}_2\text{O}_3 + 2\text{TiO}_2 \rightarrow \text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7^*$ (R = Sc, Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb)	-	2000-2300
$\text{CaO} + \text{ZrO}_2 \rightarrow \text{CaZrO}_3$	2345	2600
$\text{Sc}_2\text{O}_3 + 2\text{ZrO}_2 \rightarrow \text{Sc}_2\text{Zr}_2\text{O}_7^*$	2700	2900
$\text{SrO} + \text{ZrO}_2 \rightarrow \text{SrZrO}_3$	2470	2600
$\text{La}_2\text{O}_3 + 2\text{ZrO}_2 \rightarrow \text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	-	2400
$\text{SrO} + \text{HfO}_2 \rightarrow \text{CaHfO}_3$	-	3000
$\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{YCrO}_3^{**}$	2290	2500
$\text{MgO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MgCr}_2\text{O}_4$	2150	2300
$\text{CaO} + \text{HfO}_2 \rightarrow \text{CaHfO}_3$	2700	2900
$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{LaCrO}_3^{**}$	2430	2600
$\text{CaO} + \text{MoO}_3 \rightarrow \text{CaMoO}_4$	1449	1700
$\text{SrO} + \text{MoO}_3 \rightarrow \text{SrMoO}_4$	1468	1800
$\text{CaO} + \text{WO}_3 \rightarrow \text{CaWO}_4$	1580	1800
$\text{SrO} + \text{WO}_3 \rightarrow \text{SrWO}_4$	1566	1800
ZrO_2 (8-50 моль %) MgO, CaO, SrO, Sc_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 , TR_2O_3^*	-	2700-2900
HfO_2 (8-50 моль %) MgO, CaO, SrO, Sc_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 , TR_2O_3	-	2800-3000
R_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 (R = Sc, Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Er, Yb) ***	-	1800-2400

* Получены монокристаллы

** Примесь 5 вес. % CaCrO_4

*** Оптически прозрачные стекла

Таким образом, с помощью метода ВЧ переплава можно реализовать высокопроизводительные процессы с целью получения различных тугоплавких материалов различного назначения [104].

1.3.5. Сравнение методов получения порошковых материалов

Описанные выше способы и технологии получения порошков ZrO_2 обладают весьма различающимися особенностями и характеристиками. В табл. 1.6 приведено качественное сравнение разных методов получения порошка ZrO_2 по нескольким основным критериям: масштабируемость для промышленного производства, простота/дешевизна оборудования, технологичность и дешевизна процесса, возможность получения высокодисперсных порошков [105].

Таблица 1.6 – Основные характеристики методов получения порошков ZrO_2

Метод	Масштаби- руемость	Дешевизна оборудования	Дешевизна процесса	Дисперсность продукта
Гидротермальный синтез	-	+	-	0,05 – 0,1
Осаждения гидроокислов	-	+	-	0,3 – 0,5
Золь-гель	-	+	-	0,001 – 10
Газофазный синтез	-	+	-	0,001 – 0,04
Микроэмульсионный синтез	-	+	-	0,01 – 0,5
Механохимический	+/-	+/-	+/-	0,1 – 20
Термохимический	+	+	+	< 1 мкм
ВЧ переплав	+	+	+	> 1 мкм

Химические способы позволяют получить наиболее дисперсный продукт, используя при этом дешевое и простое оборудование. Однако применение этих подходов ограничено в основном лабораторной и опытно-промышленной практикой из-за дороговизны используемых исходных веществ. Термохимический метод позволяет получать продукт в больших количествах, не применяя дорогостоящих реагентов; недостатком этого метода является невысокая дисперсность получаемых порошков, как правило, более 1 мкм. Механохимический подход занимает промежуточное положение по масштабируемости, дешевизне процесса и оборудования, а также позволяет получать продукт с размерами частиц от 0,1 до 20 мкм.

В связи с выявленными достоинствами и недостатками рассмотренных способов и технологий получения порошков ZrO_2 , наиболее перспективным является метод ВЧ переплава в холодном контейнере, который обладает рядом принципиальных преимуществ перед традиционными технологиями [106]:

- температура процесса может достигать 3000 °С без принципиальных ограничений;

- отсутствие контакта расплава с химически инородными веществами гарантирует высокую «чистоту» процесса. Синтезированные материалы содержат примеси посторонних элементов по меньшей мере не выше, чем чистота исходных компонентов. Во многих случаях степень чистоты оказывается даже несколько выше, так как при высокой температуре из расплава улетучиваются такие примеси, как оксиды щелочных элементов, хлориды, нитраты, сульфаты и многие другие;

- процесс можно проводить в различных газовых атмосферах: на воздухе, в кислороде, в нейтральных газах, а также в вакууме, что дает возможность реализовать различные окислительно-восстановительные условия и проводить плавки в окислительной, восстановительной или нейтральной атмосфере;

- процесс оказывается очень удобным для проведения химических реакций в расплаве при высоких температурах, например, синтеза сложных оксидных соединений. В холодном контейнере практически могут быть осуществлены любые типы химических реакций в расплаве как в однофазной, так и в гетерофазных системах;

- процесс плавления и кристаллизации может проводиться не только периодически, но и непрерывно, что позволяет автоматизировать процесс;

- безотходность процесса при малом расходе сырья.

К недостаткам метода можно отнести жесткую связь между объемом расплава и характеристиками высокочастотного электромагнитного поля.

Совокупность перечисленных выше достоинств позволяет говорить о перспективности метода ВЧ переплава в получении альтернативных

порошковых материалов применительно к ТБП практически любой сложности и составов [107, 108]. Метод позволяет масштабировать процесс с относительно недорогим оборудованием и дешевой процессом, а контроль дисперсности продукта ограничен только используемым измельчающим оборудованием.

1.4. Выводы по главе 1. Постановка целей и задач

По результатам проведенного в настоящей главе анализа литературных источников можно сделать следующие выводы:

1. Современные теплозащитные покрытия, применяемые как в авиационной, так и космической отраслях, позволяют деталям длительно функционировать в условиях, приближенных к критическим температурам, за счет снижения теплового потока, предотвращения газовой коррозии и минимизации термических напряжений.

2. В связи с проектированием новых более высокоэффективных энергетических установок и высокотемпературной техники необходима разработка новых составов, позволяющих повысить характеристики изделий за счет использования новых ТБП.

3. Эффективность ТБП напрямую зависит от методов их нанесения, требованиям к исходным материалам, а также методам их синтеза.

4. Обзор основных методов формирования ТБП позволил установить, что наиболее эффективным и универсальным является метод APS, одним из основных преимуществ которого является его технологичность в применении.

5. Обзор научных исследований позволил установить, что наиболее перспективными составами на замену применяемых YSZ являются диоксид циркония, допированный редкоземельными металлами, композиционные материалы на основе системы $ZrO_2-Al_2O_3$, двухслойные системы на основе пироклора/YSZ, гексаалюминат лантана со структурой магнетоплюмбита

$\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, классы перовскитов ABO_3 , цирконатов со структурой BaZrO_3 , а также редкоземельные силикаты Yb_2SiO_5 и $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

6. Среди рассмотренных методов и технологий получения порошков наиболее перспективным для получения различных тугоплавких материалов различного назначения является метод ВЧ переплава в холодном тигле, в связи с возможностью достижения высокой температуры и «чистоты» процесса, проведения синтеза в различных газовых атмосферах, автоматизации процесса, а также безотходности процесса при малом расходе сырья.

В соответствии с вышеописанным цель работы заключается в разработке технологии получения порошков в качестве термозащитных покрытий применительно к методу атмосферного плазменного напыления.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Разработка составов в качестве новых покрытий альтернативных YSZ.
2. Разработка метода синтеза наиболее перспективных составов.
3. Отработка технологии получения порошков и проведение исследования их структуры и свойств.
4. Проведение экспериментов по нанесению покрытий методом APS.
5. Исследование структуры и свойств полученных покрытий.
6. Нанесение покрытия и проведения термонагруженных испытаний для оценки возможности применения в качестве нового/альтернативного ТБП.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Разработка составов жаростойких покрытий

Принципиальное сравнение материалов, рассмотренных как замена существующих в качестве ТБП в главе 1 представлено в табл. 2.1.

Таблица 2.1 – Сравнение материалов для ТБП

	λ при 1000 °С, Вт м ⁻¹ К ⁻¹	ТКЛР при 1000 °С, 10 ⁻⁶ К ⁻¹	Фазовая стабильность	Твёрдость, ГПа
YSZ [21, 22]	1,6 – 2,5	10,4 – 11,0	-	13 – 15
YSH [109]	2,0 – 3,0	9,2	-	8 – 9,3
YSZ – Al ₂ O ₃ [110]	2,5 – 4,5	10	+	15 – 20
La ₂ Zr ₂ O ₇ [22, 111]	2,0	8 – 10	+	8,3
RE ₂ Zr ₂ O ₇ [22, 46, 112]	0,76 – 1,5	11,5	+	8,8 – 10,0
RE ₂ Ti ₂ O ₇ [113]	1,75 – 2,25	10 – 11	+	15 – 16
RE ₂ Ce ₂ O ₇ [50, 114]	1,2 – 1,7	11,7 – 12,2	+	3,5
Gd ₂ Hf ₂ O ₇ [115]	1,4 – 1,8	12,0	+	17,1
Ca ₃ RE ₃ Ce ₇ Ta ₂ O _{26,5}	1,8	11,4 – 11,7	+	Неизв.
BaZrO ₃ [64, 116]	3,5	7,1	+	7,2 – 11,1
SrCe _{1-x} Sn _x O ₃ [117]	1,2 – 1,6	11,6 – 12,4	+	4,5
La ₂ Mo ₂ O ₉ [53]	0,8 – 1,0	15,36	-	Неизв.
RE ₂ SiO ₅ [118, 119]	1,5	8,4	+	5,3
RE ₂ Si ₂ O ₇ [120, 121]	2,0	3,9	+	6,2
LaMgAl ₁₁ O ₁₉ [122]	2,4	8,5	+	14,4

На основе представленных данных наиболее перспективными являются материалы системы ZrO₂–Al₂O₃ и редкоземельные силикаты на основе Yb₂O₃.

Оксид алюминия (Al₂O₃) 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, обусловленное поверхностным плавлением, образуя поверхностные слои жидкости в несколько молекул. Для повышения рабочих температур и термоциклических характеристик целесообразно использовать гибридный состав с стабилизированным ZrO_2 применительно для метода APS. 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 подслои для связки основного рабочего слоя с материалом деталей.

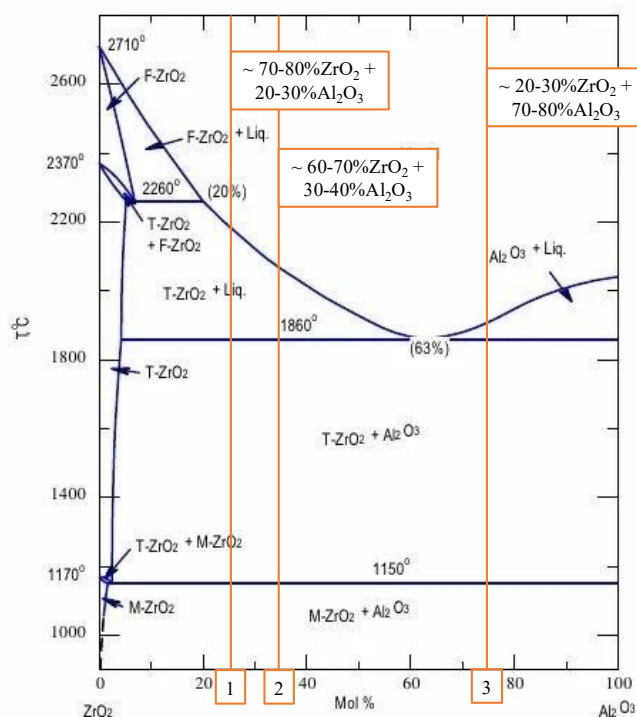


Рисунок 2.1 – Выбор соотношения для сплавления в системе $ZrO_2-Al_2O_3$

Задачей являлось исследование влияния соотношения компонентов системы $ZrO_2-Al_2O_3$ на фазовый состав и стабилизацию структуры порошков, предназначенных для нанесения покрытия атмосферным плазменным напылением. Согласно диаграмме состояния выбрано 3 соотношения системы $ZrO_2-Al_2O_3$:

- $70\text{-}80\text{ZrO}_2 + 20\text{-}30\text{Al}_2\text{O}_3$ вес. %;
- $60\text{-}70\text{ZrO}_2 + 30\text{-}40\text{Al}_2\text{O}_3$ вес. %;
- $20\text{-}30\text{ZrO}_2 + 70\text{-}80\text{Al}_2\text{O}_3$ вес. %.

Наиболее перспективными, упоминающимися в разделе 1.2.3, являются области с существенным преобладанием одного из оксидов. Также в связи с упоминанием применения в качестве ZrO_2 – стабилизированного диоксида циркония, решено провести дополнительное получение одного из соотношения в качестве тройной системы $\text{ZrO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ для исследования и сравнения изменений синтеза при ВЧ переплаве.

Таким образом определено 3 состава системы $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$:

- $30\text{ZrO}_2 + 70\text{Al}_2\text{O}_3$ вес. %;
- $80\text{ZrO}_2 + 20\text{Al}_2\text{O}_3$ вес. %;
- $18,5\text{ZrO}_2 + 5\text{CaO} + 76,5\text{Al}_2\text{O}_3$ вес. %.

Силикаты редкоземельных элементов способны образовывать фазы с различающимися свойствами, что 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 [123]. Однако многие оксиды $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ проявляют полиморфизм в диапазоне температур $25 - 1700^\circ\text{C}$, приводя таким образом к объемным изменениям, вызванным фазовыми переходами, и, как следствие, к внутренним остаточным напряжениям. В отличие от них дисиликат иттербия $\beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ обладает фазовой стабильностью вплоть до температуры плавления. В [124] напылением двухслойного покрытия $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7 + \text{RE}_2\text{SiO}_5$ ($\text{RE} = \text{Yb}$) защищали от окисления сплавы системы Mo-Si , а в [125] на подложку из стали AISI 304 наносили $\beta\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

Поэтому для нанесения защитных покрытий на подложки из сплава X20H80 и ситалла СТ-32-11 выбрали $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

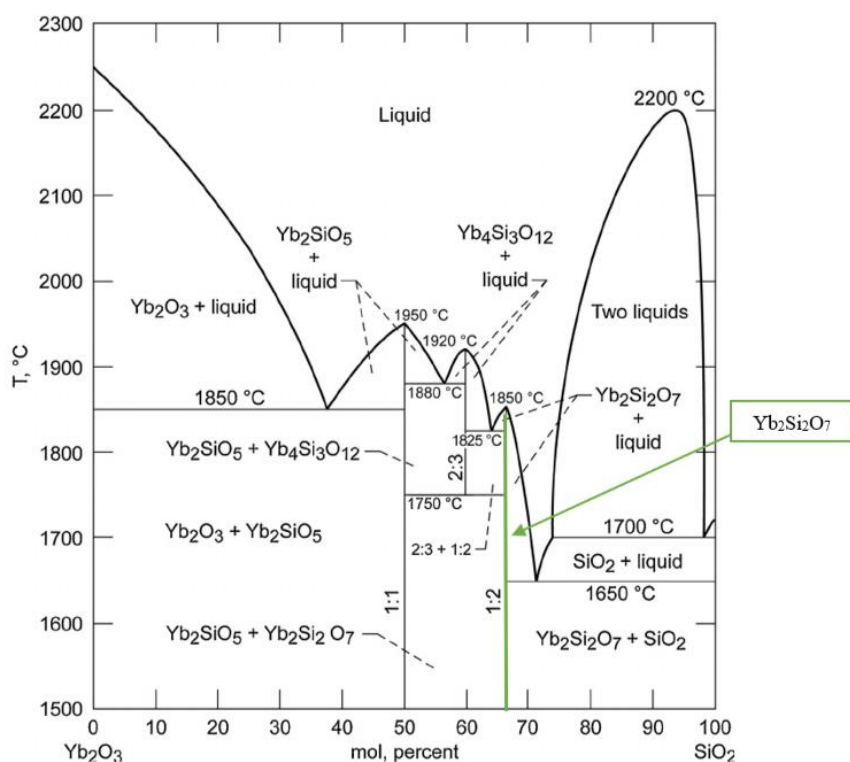


Рисунок 2.2 – Фазовая диаграмма Yb₂O₃–SiO₂

Необходимая область получения дисиликата иттербия (Yb₂Si₂O₇) находится только в точке при содержании 66,25 мол. % Yb₂O₃ и 33,75 мол. % SiO₂. Переведя данное соотношение в вес. % получили: ~ 76,8 вес. % Yb₂O₃ и 23,2 вес. % SiO₂.

2.2. Используемое оборудование для получения порошков

2.2.1. Установка высокочастотного переплава

Установка ВЧ переплава, является промышленной установкой для выращивания монокристаллов оксидов методом направленной кристаллизацией. Основные технические характеристики установок, специально разработанных для метода холодного тигля, приведены в табл. 2.2. Питание установки осуществляется от сети трехфазного переменного тока напряжением 380 В и частотой 50 Гц.

Таблица 2.2 – Характеристики установки

Внутренний диаметр контейнера, мм	200 ± 10
Длина контейнера, мм	400 ± 10
Длина рабочего хода контейнера, мм, не менее	350
Частота рабочая, МГц	$5,28 \pm 0,132$
Мощность, потребляемая от сети, кВт, не более	90
Мощность колебательная, кВт, не менее	60
Диапазон регулирования скорости рабочего хода контейнера, мм/мин, не менее	$0,083 + 1,66$
Установочная скорость перемещения контейнера, мм/мин, не менее	500
Масса установки, кг, не более	3100

Установка состоит из следующих блоков: выпрямителя, от которого питается анодный контур генератора, находятся тиристорный регулятор, силовой трансформатор и выпрямитель. В блоке генератора размещен анодный (первичный) контур. Блок печи включает в себя конденсаторную батарею нагрузочного (второго) контура с электроприводом автоподстройки частоты; индуктор и тигель, размещенные внутри водоохлаждаемой камеры, и механизм перемещения тигля. Блоки генератора и печи экранированы для уменьшения излучаемых радиопомех. С пульта блока управления производятся управление всей установкой, в которой, кроме того, предусмотрены системы стабилизации анодного напряжения и его автоматического снижения.

В связи с тем обстоятельством, что параметры, характеризующие состояние расплава, изменяются в широких пределах, практически от полного отсутствия нагрузки (при стартовом нагреве) до максимального ее значения, широко варьируются и электрические параметры индукционной системы. Поэтому генератор должен иметь широкий диапазон регулирования колебательной частоты и широкий интервал изменения коэффициента обратной связи.



Рисунок 2.3 – Общий вид установки

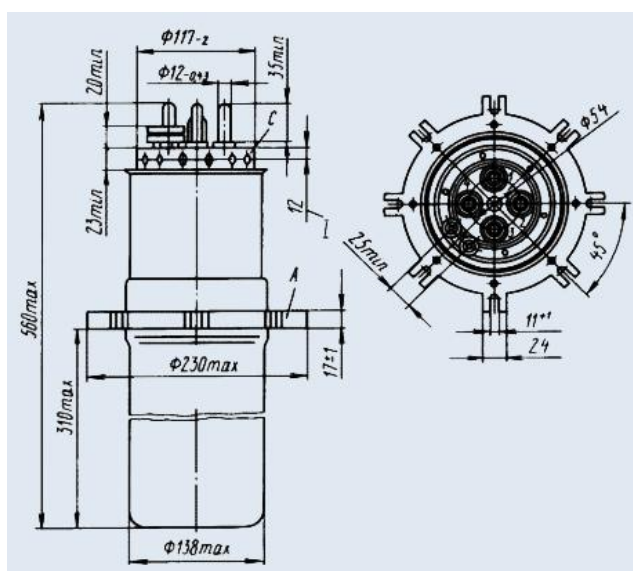


Рисунок 2.4 – Общий вид и схема генераторной лампы ГУ-23А

В установке используется двухконтурная схема генератора на основе генераторной лампы ГУ-23А с автотрансформаторным подключением нагрузочного контура к анодному контуру и емкостной обратной связью. На рис. 2.5 показана электрическая схема генератора, которая является типичной для всех промышленных агрегатов, предназначенных для ВЧ переплава оксидов в холодном контейнере.

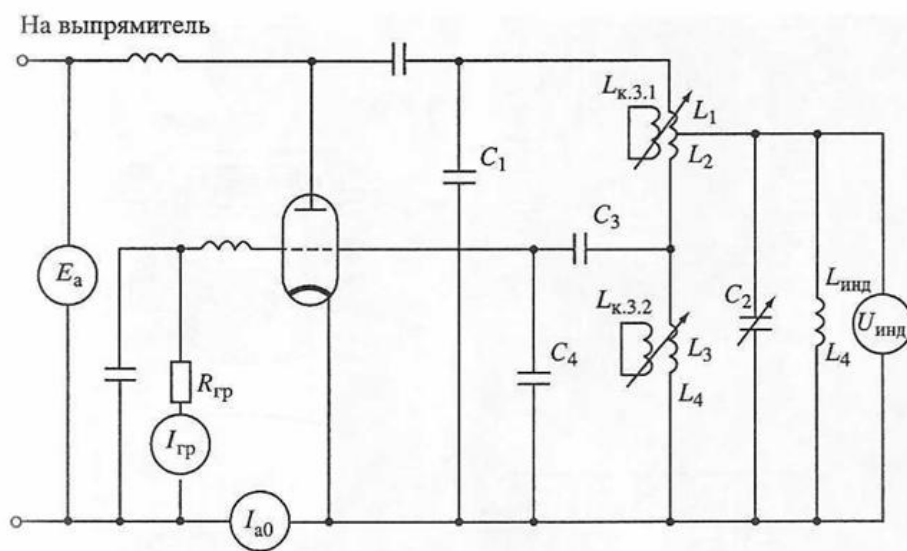


Рисунок 2.5 – Функциональная электрическая схема ВЧ генератора установки [101]

Анодный контур состоит из емкости C_1 и контуров с коэффициентами индуктивности L_1 , L_2 , L_3 . Напряжение на нагрузочном контуре меньше, чем на аноде генераторной лампы и определяется отношением коэффициентов индуктивности $L_2/(L_1+L_2)$, которые являются переменными частями индуктивности анодного контура. Значения L_1 и L_2 зависят от пространственного положения управляющей короткозамкнутой катушки L_3 . Изменяя её положение можно изменить значение коэффициента трансформации напряжения в пределах 1,1 – 2,0. Напряжение возбуждения на сетке генераторной лампы обеспечивается при помощи обратной связи с емкостным делителем C_3 , C_4 . Напряжение смещения на сетке лампы создается с помощью гридлика $R_{гр}$, включенного в сеточную цепь, по которой протекает постоянная составляющая сеточного тока. Регулирование напряжения на сетке производится путем изменения индуктивности L_3 с помощью короткозамкнутой катушки L_4 вследствие изменения коэффициента обратной связи. Для настройки рабочей частоты генератора в нагрузочный контур входят индуктор L_5 и переменная емкость C_2 .

На пульте управления расположены регуляторы анодного напряжения, подстройки частоты, мощности (за счет изменения коэффициента

межконтурной связи), коэффициента обратной связи и скорости опускания контейнера. Режим работы генератора контролируется включенным в схему амперметрами и вольтметрами (рис. 2.6). На пульте управления контролируются следующие параметры: анодное напряжение U_a , напряжение на индукторе U_{ii} , постоянная составляющая анодного тока I_a , постоянная составляющая тока сетки I_c . В схему также подключается цифровой частотомер для контроля частоты генератора.

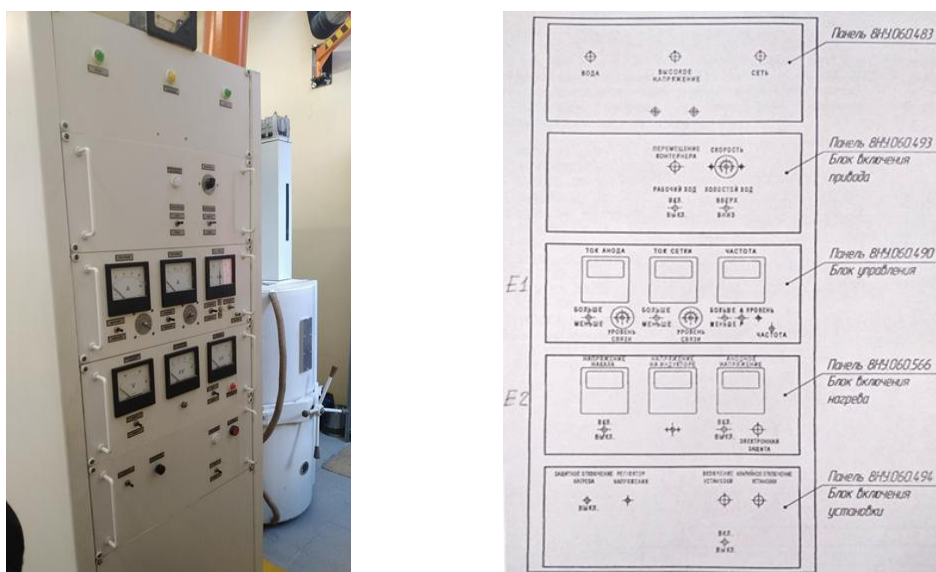


Рисунок 2.6 – Пульт блока управления с ростовой камерой

Ростовая камера предназначена для защиты персонала от воздействия высокочастотного электромагнитного поля и теплового излучения. Камера имеет цилиндрическую форму с двойными стенками из нержавеющей стали и охлаждения водой. Удобный доступ в камеру обеспечивает дверь с защелкой и винтовым зажимом, которая также охлаждается водой. В верхней части камеры имеется отверстие для засыпки расплавляемого материала, а также два отверстия для подвижных штоков, на которых крепится тигель. На верху камеры смонтирован механизм опускания контейнера.

Тигли, в которых производится плавление высокотемпературных материалов, состоят из электрически изолированных друг от друга отдельных секций, расположенных параллельно магнитному потоку индуктора (рис. 2.7).

Такая конструкция тигля обеспечивает наибольшую его прозрачность для высокочастотного поля. Тигель и индуктор (одно- или многовитковый), охлаждаемый водой, обычно изготавливают из медной трубки диаметром 12 – 14 мм, что обусловлено её высокой тепло- и электропроводностью, а также химической стойкостью.



Рисунок 2.7 – Общий вид тигля и его внутренняя часть

В установке используется одновитковый индуктор высотой 100 мм и диаметром 250 мм и медный тигель высотой 350 мм и внутренним диаметром 190 мм. Подача воды в секции, составляющие цилиндрическую стенку тигля, производится коллектором, расположенным в верхней части камеры, и соединенным резиновыми шлангами с секциями тигля. Дно тигля охлаждается водой автономно и может отделяться от боковой стенки для удобства разгрузки.

2.2.2. Оборудование для дробления и измельчения

Щековая дробилка ЩД 15 – это дробилка с качающейся щекой сложной кинематики, где измельчение происходит благодаря сжатию и деформации сдвига. Устройство включает в себя стационарную щеку, зафиксированную на

корпусе, и подвижную, соединенную с шатуном. Исходный материал загружается в бункер и попадает между щеками. Вращение эксцентрикового вала заставляет подвижную щеку двигаться относительно неподвижной, что приводит к дроблению и выгрузке материала. Сближение щек измельчает материал, а при отходе подвижной щеки происходит его перемещение внутри дробилки и последующая выгрузка.

В вибрационной конусной мельнице-дробилке ВКМД 10 измельчение происходит за счет истирания – одновременной деформации сжатия и сдвига. Материал для дробления засыпается в воронкообразный приемник, откуда он попадает в камеру дробления, образованную поверхностями внешней и внутренней броней. Вращающиеся дебалансы генерируют центробежную силу, заставляя дробящий конус с внутренней броней совершать планетарное движение относительно внешней. Частицы материала заклиниваются между бронями и подвергаются одновременно деформациям сжатия и сдвига. Брони формируют две отдельные зоны дробления: первая, клиновидная, предназначена для предварительного измельчения, а вторая, калибровочная, – для доизмельчения.

Лабораторная дисковая мельница Пульверизетте 13 используется для быстрого и эффективного измельчения широкого спектра материалов (от мягких до особо твердых) в однократном или непрерывном режиме. Размол происходит между двумя измельчающими дисками из $ZrO_2(Y_2O_3)$ с внутренним грубым зацеплением за счет сил давления и среза. Затем материал автоматически просыпается через выходной зазор в приемный контейнер. Необходимая степень измельчения регулируется путем изменения величины зазора.

Гидравлический пресс ПО443 со специально разработанной оснасткой под прессование порошков предназначен для холодного выдавливания рельефа штампов в матрицах пресс-форм для пластмасс и литья под давлением цветных сплавов.

Прессование порошков осуществляется с помощью специальной оснастки. Порошки засыпают в основание и кольцо 2 и трамбуют, сверху кладут вкладыш 3 и пуассон 1, а потом конструкцию загружают в камеру пресса, где к определенной фракции порошков прикладывают определенное давление. За счёт сил давления и трения частиц порошки измельчаются.



Рисунок 2.8 – Вид оснастки с боку (по высоте):

1 – пуассон, 2 – основание и кольцо, 3 – вкладыш



Рисунок 2.9 – Вид оснастки сверху:

1 – пуассон, 2 – основание и кольцо, 3 – вкладыш

Вибрационный истиратель ИВ-3М предназначен для сверхтонкого измельчения материалов различной прочности и твердости в периодическом режиме. В данном устройстве измельчение осуществляется за счет истирания, вызываемого одновременной деформацией сжатия и сдвига частиц между мелющими элементами и стенками чаш. Конечная крупность измельченного

продукта зависит от продолжительности работы, исходного размера частиц, физических свойств материала, а также от объема загрузки в чаши.

2.2.3. Оборудование для очистки от примесей, отсева и смешивания

Саморазгружающийся *барабанный магнитный сепаратор ЭРГА серии СМБМ* обеспечивает высокопроизводительную и качественную сухую магнитную сепарацию сильно- и слабомагнитных материалов различной крупности. Находящиеся в потоке материала магнитовосприимчивые включения под воздействием магнитного поля притягиваются к магнитной системе и удерживаются на поверхности обечайки. Сброс удерживаемых включений происходит при их перемещении за пределы области магнитного поля закреплёнными на обечайке рёбрами-сбрасывателями.

Вибропривод ВП 50 предназначен для сообщения возвратно-поступательных винтовых колебаний технологическому оборудованию, используемому при проведении ситового анализа и разделении сыпучих материалов по размеру частиц.

Лабораторный смеситель СПБ-АПМ-30 (тип «пьяная бочка») применяется для перемешивания различных материалов при лабораторных исследованиях, производственных нужд и других задач.

2.3. Система атмосферного плазменного напыления

Система включает в себя основное оборудование для нанесения покрытий, манипуляторы для позиционирования детали и плазматрона в процессе напыления, а также периферийные компоненты, служащие для обеспечения комфортных и безопасных условий работы.

Основное оборудование включает в себя центр управления процессом напыления: шкаф управления, HMI-панель оператора, газовый шкаф,

плазменный источник, порошковый питатель, холодильную установку и плазматроны.

Основное оборудование необходимо для управления технологическими параметрами напыления. Компоненты, входящие в состав основного оборудования, могут иметь различные характеристики и должны учитывать свойства напыляемого материала, требуемые характеристики получаемого покрытия, а также геометрию напыляемого изделия.

Система идеально вписывается в современные автоматизированные или роботизированные системы нанесения покрытия и позволяет получить непревзойденный контроль процесса, гибкость и высокую повторяемость качества напыления.

Питатель обеспечивает подачу напыляемого материала в виде порошка к плазматрону напыления. Порошок засыпается в соответствующую колбу, из которой с помощью транспортирующего газа переносится в зону горения плазменной дуги.



Рисунок 2.10 – Система атмосферного плазменного напыления [126]

Инверторная технология дает очевидные преимущества по сравнению с тиристорными преобразователями, такие как ток без пульсаций, исключающий колебания мощности плазмы, и высокий КПД, позволяющий снизить потребление энергии до 40% [126]:

- КПД $\rightarrow 90\%$;
- $\cos F_\varphi \rightarrow 0,95$;
- Максимальное напряжение — 240 В;
- Мощность источника питания — 60 кВт.

2.4. Методы исследования свойств, химического и структурно-фазового состава порошков и покрытий

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 объём материала принимают по объёму цилиндра. После чего цилиндр с материалом взвешивают и рассчитывают значение γ_n по формуле:

$$\gamma_n = \frac{m_2 - m_1}{V_{\text{ц}}}, \quad (1)$$

где m_1 — масса пустого мерного цилиндра, г.; m_2 — масса мерного цилиндра вместе с материалом, г.; $V_{\text{ц}}$ — объём мерного цилиндра.

Химический состав порошков и покрытий определяется на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Jeol JSM-6610LV с ренгеноспектральным 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.

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 $\text{CuK}\alpha$ -излучении и интервале углов $2\Theta = 20 - 60^\circ$.

Определение ТКЛР покрытий проводилось на дилатометре с толкателем фирмы Netzsch.

2.5. Выводы по главе 2

1. Выбраны перспективные материалы в качестве ТЗП на основе систем $\text{ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, а именно:

- $30\text{ZrO}_2 + 70\text{Al}_2\text{O}_3$ вес. %;
- $80\text{ZrO}_2 + 20\text{Al}_2\text{O}_3$ вес. %;
- $18,5\text{ZrO}_2 + 5\text{CaO} + 76,5\text{Al}_2\text{O}_3$ вес. %
- дисиликат иттербия $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

2. Представлено применяемое оборудование для ВЧ переплава применительно для различных тугоплавких и керамических материалов.

3. Представлено применяемое оборудование для измельчения, отсева, очистки и смешивания материалов.

4. Представлено применяемое оборудование для атмосферного плазменного напыления порошков.

5. Представлены методики исследования свойств, состава и микроструктуры для порошков и покрытий.

ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ПЕРЕПЛАВА В ХОЛОДНОМ ТИГЛЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ $\text{ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ И $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

3.1. Разработка типовой технологической схемы получения порошков на основе различных тугоплавких и керамических материалов методом высокочастотного переплава с последующим размолотом

Характеристики плазменных ТБП зависят как от вида и состояния исходного порошка, так и от технологических параметров напыления. Исследования влияния технологических параметров APS на свойства покрытий показывают, что вид и состояние исходного порошка оказывают решающее влияние на качество и свойство напыленных покрытий. Важное значение для получения качественных ТБП имеет химическая чистота применяемых материалов. Существенное влияние на свойства покрытий оказывает размер частиц исходного порошка. С одной стороны, увеличение среднего размера частиц порошка вызывает рост пористости покрытия и увеличивает сопротивление термоудару. Формирующиеся крупные поры приводят к торможению движения трещин. С другой стороны, крупные частицы хуже проплавляются в плазменной струе, что ведет к неравномерности фазового состава и снижению прочности межчастичных контактов в покрытии. Важным параметром является также форма частиц порошка. Таким образом для порошков, напыляемых методом APS предъявлены следующие 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.

Разработана типовая технологическая схема, позволяющая получать порошки, соответствующие требованиям APS напыления, для получения порошков выбранных составов:

- $30\text{ZrO}_2 + 70\text{Al}_2\text{O}_3$ вес. % – далее 30PSZ/70Al [127];
- $80\text{ZrO}_2 + 20\text{Al}_2\text{O}_3$ вес. % – далее 80PSZ/20Al [128];
- $18,5\text{ZrO}_2 + 5\text{CaO} + 76,5\text{Al}_2\text{O}_3$ вес. % – далее 18,5Zr/5Ca/76,5Al [129, 130];
- дисиликат иттербия – далее $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

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.

3.1.1. Подготовка и высокочастотный переплав исходного сырья

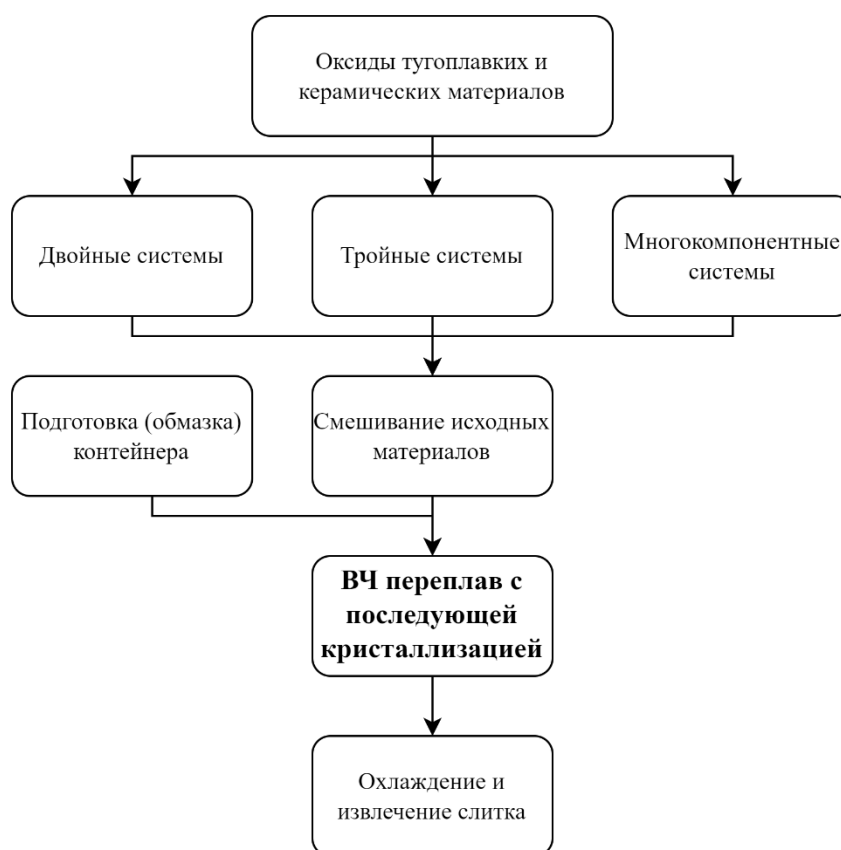


Рисунок 3.1 – Блок-схема подготовки и ВЧ переплава исходного сырья

Перед загрузкой шихты производят обмазку ламелей контейнера. Обмазка необходима для образования гарнисажа в процессе переплава и тем

самым удерживая расплав. После обмазки контейнера исходные материалы для переплава в необходимом соотношении загружают в смеситель СПБ-АПМ-30 или аналогичной конструкции, где они перемешиваются. Возможна загрузка как двойных систем, так и многокомпонентных – от трех и более оксидов.

Далее полученную смешанную шихту загружают в водоохлаждаемый контейнер с обмазкой ламелей установки. При включении ВЧ генератора происходит расплав окружающей его шихты, формируя объем расплава и заключающую его в поликристаллическую оболочку. После того как наплавление шихты заканчивается и объём расплава доведен до заданного, включается механизм перемещения контейнера относительно индуктора. Медленное опускание контейнера вызывает понижение температуры в нижней зоне расплава и в результате направленную его кристаллизацию.

Внешний вид технологического процесса ВЧ переплава изображен на рис. 3.2.

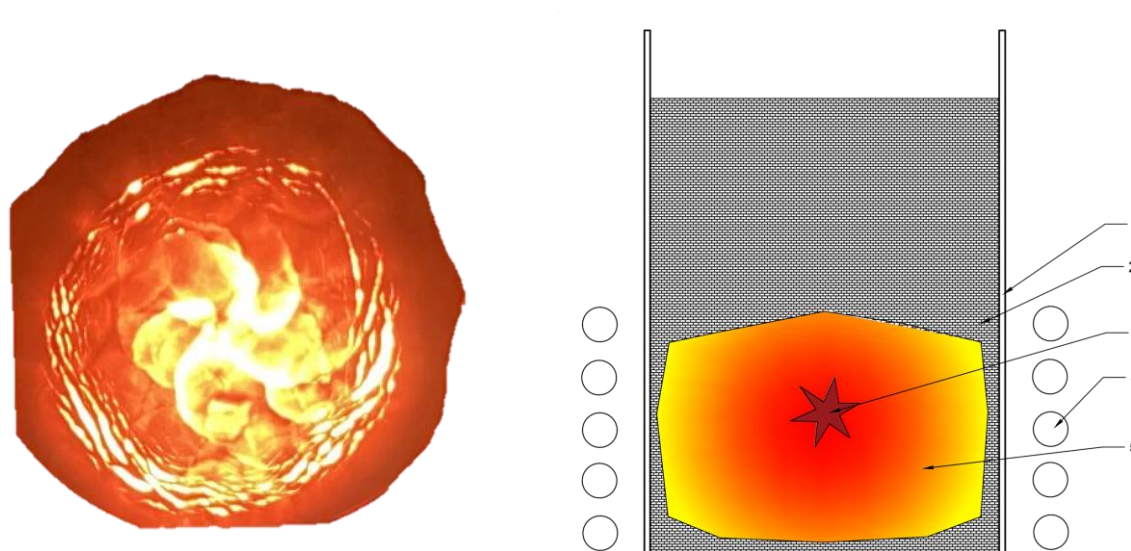


Рисунок 3.2 – Процесс ВЧ плавления: 1 – холодный тигель; 2 – шихта;
3 – стартовый нагрев; 4 – индуктор; 5 – расплав

После достижения верхней точки индуктора относительно загрузки смеси и кратковременной выдержки расплава производят ступенчатое

снижение параметров. Полученный слиток охлаждается в контейнере и после полной кристаллизации расплава от контейнера отделяется дно, а цилиндрическая часть его поднимается, с последующей выгрузкой слитка.

3.1.2. Типовая технологическая цепочка по измельчению слитка

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.

Полученный слиток разбивают вручную на металлическом поддоне до отдельных кусков крупностью до 10 см и подвергают дроблению на щековой дробилке, где стадийно доводят размер частиц до 8 мм. Далее частицы измельчаются на вибрационной конусной мельнице-дробилке до частиц размером, не превышающих 3 мм.

В связи с использованием у щековой дробилки и конусной мельницы-дробилке мелющих тел из чугуна и/или инструментальной стали происходит существенный намол железа в продукцию. Для исключения данной примеси порошки дополнительно подвергают очистке на барабанном магнитном сепараторе.

Далее порошки размером частиц от 0,4 до 3 мм измельчаются на дисковой мельнице с дисками из диоксида циркония. Измельчение необходимо проводить в несколько стадий с постепенным уменьшением зазора между дисками и отсевом фракции менее 0,4 мм после каждой операции для предотвращения переизмельчения продукции.

Полученные порошки фракцией 0,1 – 0,4 мм подвергаются обработке давлением на гидравлическом прессе с использованием специальной

оснастки. За счет применения давления частицы в оснастке сжимаются и за счет сил трения между собой – измельчаются.

Порошки фракцией 0,1 – 0,2 мм измельчаются на вибрационном истирателе. Крупность измельченного материала зависит от времени работы истирателя и объема загрузки чаш, которые определяются опытным путем для различного фракционного состава порошков. Истиратель является конечной стадией в измельчении слитка, но также позволяет измельчать конечный продукт до меньших размеров. Основной готовой продукцией являются порошки фракцией 40-100 мкм, 40-63 мкм и 20-40 мкм.

Рассев после каждой стадии измельчения осуществляется виброприводом на ситах с различными размерами ячеек (от 20 мкм до 8 мм).

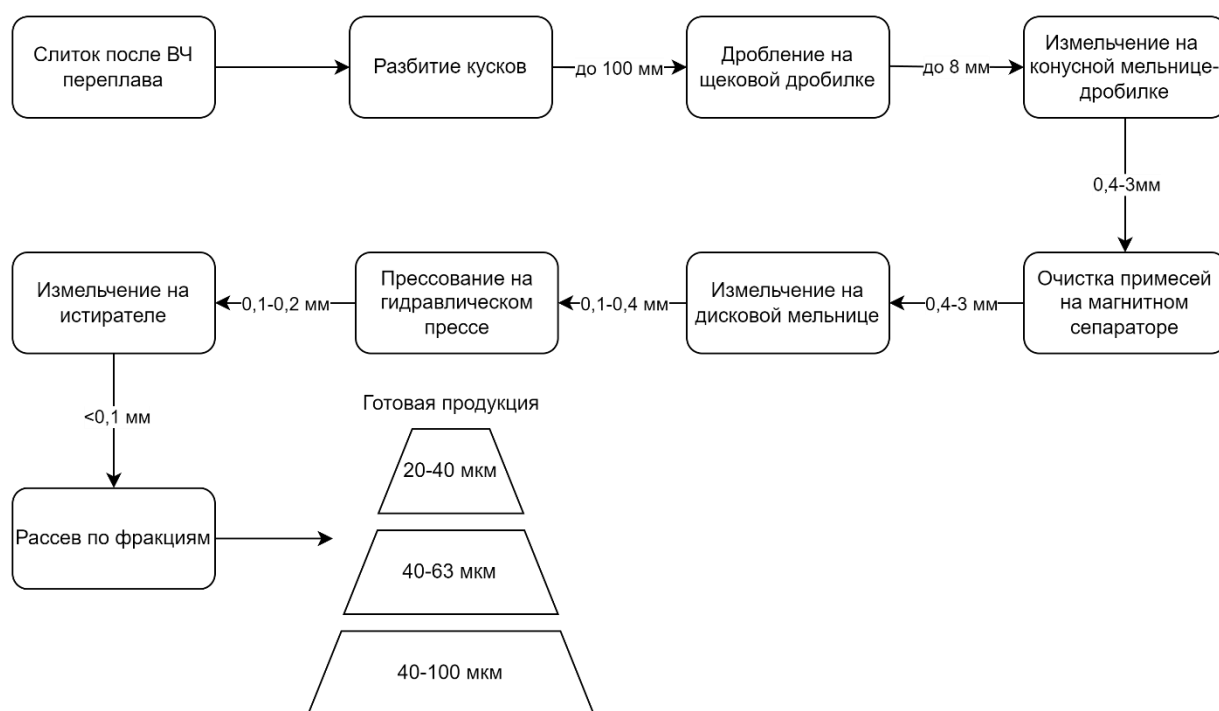


Рисунок 3.3 – Типовая технологическая цепочка измельчения слитка после ВЧ переплава

Описанная типовая технологическая схема позволяет получать порошки различных оксидов тугоплавких материалов, удовлетворяющие требованиям для напыления ТЗП методом APS. Метод ВЧ переплава с последующим

размолом позволяет синтезировать продукт, который содержит примесей, не превышая чистоты исходных компонентов. Применение специализированного оборудования с отработанными режимами измельчения, операций по очистке порошков и дополнительных методик для исключения примесей позволяют предотвратить загрязнение материала инородными включениями.

На основе разработанной типовой технологической схемы проведены эксперименты по сплавлению перспективных соединений, выбранных в разделе 2.1 для применения в качестве ТБП.

3.2. Получение и исследование порошков 30PSZ/70Al

Для подготовки шихты в качестве исходных материалов применяли электрокорунд белый (α -Al₂O₃) марки 25 (табл. 3.1) и стабилизированный диоксид циркония (ZrO₂) двух типов – FSZ и PSZ порошков (табл. 3.2 и 3.3), стабилизированных оксидом кальция (CaO), предварительно полученные методом ВЧ переплавом с последующим размолом, по типовой схеме, описанной в разделе 3.1. PSZ, в отличие от FSZ, не полностью остается в кубической фазе: часть ZrO₂ (обычно 25 – 30%) находится в тетрагональной модификации [98]. PSZ керамика имеет сложную атомную и микроструктуру, чувствительную к условиям синтеза, и для достижения оптимальных механических свойств приходится точно контролировать содержание стабилизатора и параметры «старения».

Таблица 3.1 – Хим. состав электрокорунда белого марки 25А согласно ГОСТ 28818-90

Хим. элемент	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O
Содержание, вес. %	< 99,5	0,03 – 0,05	0,1 – 0,2	0,2 – 0,3

Таблица 3.2 – Хим. составы PSZ и FSZ, полученные методом ВЧ переплава [108, 131]

Частично стабилизированный ZrO ₂ (PSZ)		Полностью стабилизированный ZrO ₂ (FSZ)	
Хим. элемент	Содержание, вес. %	Хим. элемент	Содержание, вес. %
ZrO ₂	93.06	ZrO ₂	91.42
CaO	5.18	CaO	7.05
SiO ₂	0.74	SiO ₂	0.81
TiO ₂	0.67	TiO ₂	0.51
Al ₂ O ₃	0.25	Al ₂ O ₃	0.13
MgO	0.11	MgO	0.08

Таблица 3.3 – Фазовые составы PSZ и FSZ, полученных методом ВЧ переплава [108, 131]

	Название соединения	Химическая формула	Кристаллическая система	Содержание, %
PSZ	Диоксида циркония	Ca _{0.2} Zr _{0.8} O _{1.8}	Cubic (<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>)	72
	Диоксида циркония	ZrO ₂	Tetragonal (<i>P</i> 4 ₂ / <i>nmc</i>)	23
	Бадделеит	ZrO ₂	Monoclinic (<i>P</i> 12 ₁ / <i>c</i> 1)	5
FSZ	Диоксида циркония	Ca _{0.2} Zr _{0.8} O _{1.8}	Cubic (<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>)	100

В большинстве литературных источников упоминается, что достижение полной стабилизации диоксида циркония возможно только при добавлении CaO более 7,9 вес. % [132, 133]. Полученный FSZ методом ВЧ переплава в холодном тигле позволяет сократить содержание CaO до 7,05 вес. % [131].

Для синтеза исходных компонентов предварительно отсеивалась фракция менее 50 мкм и смешивалась в выбранных соотношениях в смесителе, а затем высушивалась при температуре 200 °С. Полученная смесь загружалась в водоохлаждаемый контейнер установки для ВЧ переплава. Вместе с загрузкой смеси вносилось небольшое количество металла для стартового нагрева, в данном случае использовали Al.

Синтезировали исходные материалы в соотношении: 30 вес. % PSZ и 70 вес. % α -Al₂O₃.

Насыпная плотность исходной смеси составила $\sim 2,6$ г/см³.

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 проводили согласно режимам на установке ВЧ переплава (табл. 3.4).

Таблица 3.4 – Режимы плавления состава 30PSZ/70Al

<i>Начало</i>	<i>5 мин</i>	<i>8 мин</i>	<i>15 мин</i>	<i>25 мин</i>
$I_c = 1,1$ А $I_a = 1,0$ А $U_a = 3,5$ кВ $U_u = 1,2$ кВ	$I_c = 1,6$ А $I_a = 1,5$ А $U_a = 4,0$ кВ $U_u = 1,8$ кВ	$I_c = 2,0$ А $I_a = 1,9$ А $U_a = 4,5$ кВ $U_u = 2,3$ кВ	$I_c = 2,0$ А $I_a = 2,2$ А $U_a = 7,5$ кВ $U_u = 4,1$ кВ	$I_c = 1,1$ А $I_a = 5,5$ А $U_a = 7,5$ кВ $U_u = 3,0$ кВ
<i>30 мин</i>	<i>40 мин</i>	<i>50 мин</i>	<i>85 мин</i>	<i>100 мин</i>
$I_c = 1,1$ А $I_a = 6,9$ А $U_a = 9,0$ кВ $U_u = 3,5$ кВ	$I_c = 1,1$ А $I_a = 6,8$ А $U_a = 9,0$ кВ $U_u = 3,6$ кВ	$I_c = 1,2$ А $I_a = 6,8$ А $U_a = 9,0$ кВ $U_u = 3,7$ кВ	$I_c = 1,4$ А $I_a = 6,5$ А $U_a = 9,0$ кВ $U_u = 4,1$ кВ	$I_c = 1,2$ А $I_a = 4,8$ А $U_a = 7,5$ кВ $U_u = 3,4$ кВ
<i>120 мин</i> – отключение подачи напряжений				

До 15 мин постепенно увеличивали U_a . Далее начинает разгораться металл для стартового нагрева и идет самостоятельное увеличение значений I_a с уменьшением I_c и U_u . На 30 мин режимы вышли в равновесие, что свидетельствует о расплавлении шихты. Далее расплав удерживается до 40 мин и запускается перемещение контейнера относительно индуктора. На 100 мин контейнер останавливается и идет постепенное снижение параметров подачи напряжения. К 120 мин снимали подачу напряжения и далее охлаждали

образовавшийся слиток. Процесс плавления занимал 2 часа. После охлаждения, слиток извлекают из контейнера.



Рисунок 3.4 – Внешний вид процесса плавления состава 30PSZ/70Al

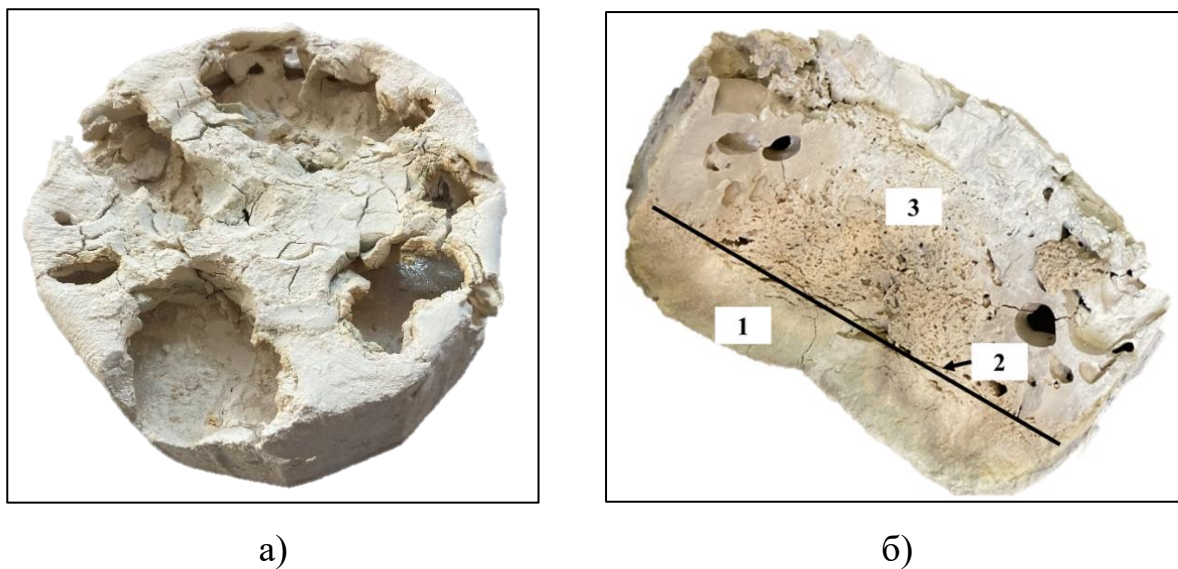


Рисунок 3.5 – Слиток состава 30PSZ/70Al полученный ВЧ переплавом:
а) внешняя и б) внутренняя структуры: 1 – спекшаяся подсыпка; 2 – граница раздела подсыпки и смеси; 3 – результат синтеза смеси

Граница раздела подсыпки и плавленной смеси недостаточна выражена, что говорит о сплавлении 30PSZ/70Al с подсыпкой из PSZ. Связано это с сильным различием температур плавления оксидов – небольшое количество Al_2O_3 , достигнув расплава раньше ZrO_2 , стекло в подсыпку и закристаллизовалось [130].

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 $\sim 2,9 \text{ г/см}^3$.

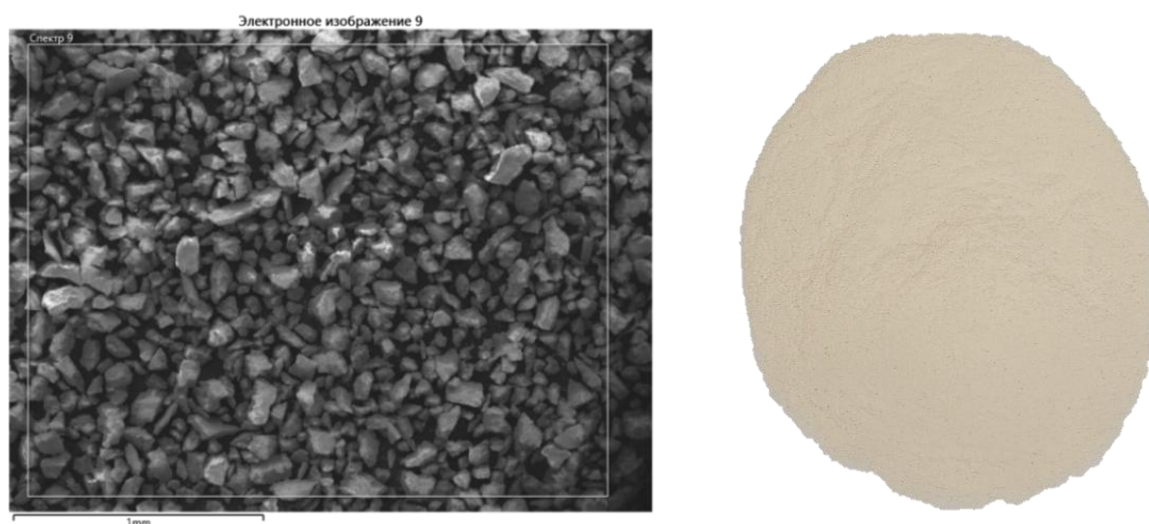


Рисунок 3.6 – СЭМ-изображение порошков 30PSZ/70Al фракцией 40-63 мкм

Согласно МРСА полученных порошков (табл. 3.5), содержание Al_2O_3 после плавления снизилось, что подтверждает ранее предположение о взаимодействии Al_2O_3 с подсыпкой из PSZ.

Результаты химического и фазового составов полученного порошка 30PSZ/70Al представлены в табл. 3.5. и 3.6 соответственно.

Таблица 3.5 – Химический состав порошков 30PSZ/70Al [127]

Хим. элемент	Содержание, вес %
Al_2O_3	66.36
CaO	2.00
ZrO_2	31.64

Таблица 3.6 – Результат идентификации порошков 30PSZ/70Al [127]

№	Соединение	Химическая формула	Кристаллическая система	Содержание, %
1	Бадделеит	ZrO_2	Monoclinic ($P12_1/c1$)	12
2	Диоксид циркония	ZrO_2	Cubic ($Fm\bar{3}m$)	<1
3	Корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)	Al_2O_3	Hexagonal ($R\bar{3}c$)	80
4	Гидроксид алюминия	$\text{H}_{3.58}\text{Al}_{22}\text{O}_{34.79}$	Hexagonal ($P6_3/mmc$)	1
5	Гексаалюминат кальция	$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$	Hexagonal ($P6_3/mmc$)	6
6	Двуалюминат кальция	CaAl_4O_7	Monoclinic ($C12/c1$)	<1

Как видно из представленной табл. 3.6, Al_2O_3 и ZrO_2 не образовали взаимных систем. Содержащийся в диоксиде циркония CaO (стабилизатор), вероятно, при плавлении вышел из кристаллической решетки и вступил в реакцию с Al_2O_3 , из-за чего образовались различные соединения на их основе, а сам ZrO_2 , потеряв стабилизатор, перешёл в моноклинную фазу.

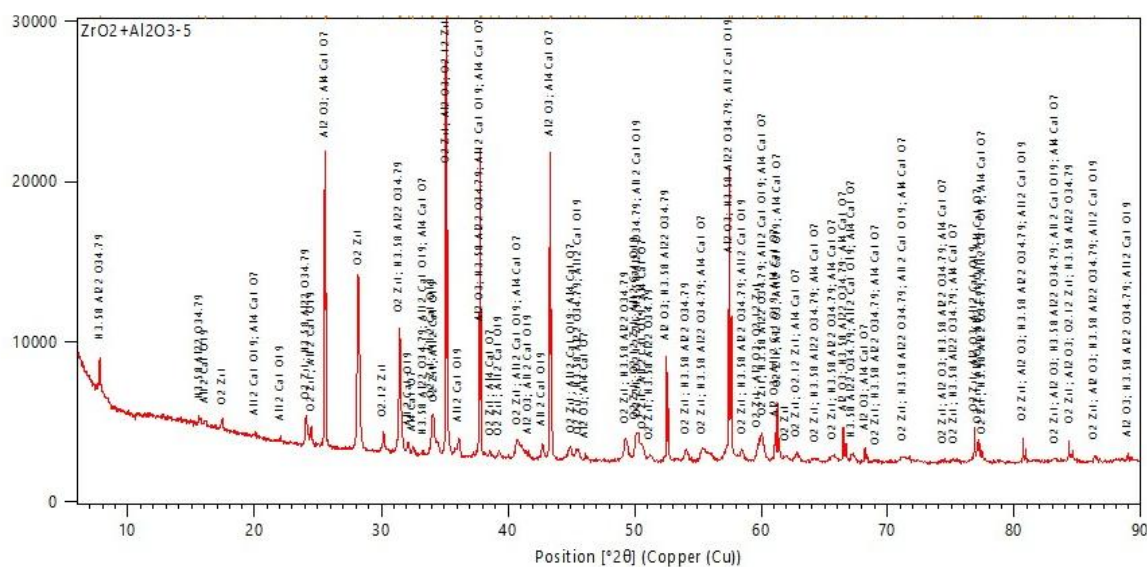


Рисунок 3.7 – Дифрактограмма порошков состава 30PSZ/70Al

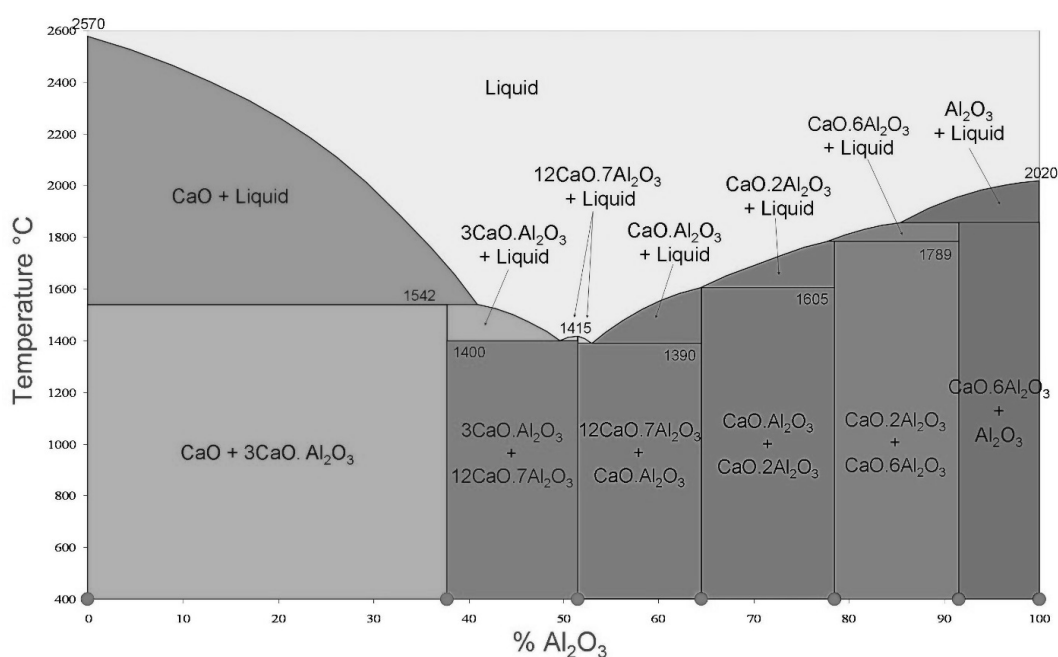
[illegible]

Взаимодействие CaO и Al_2O_3 образовало кальциевый двухалюминат $\text{CaAl}_4\text{O}_7 = \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (CA_2), который является гидравлически инертным соединением и переходной фазой в образовании $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, а именно гексаалюмината кальция $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19} = \text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ (CA_6) [134].

Таблица 3.7 – Хим. и фазовый составы соединений системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ [134]

Состав	Содержание, вес %		Фазовый состав (коэффициент светопреломления)	Кристаллическая решетка	Огнеупорность, °C
	CaO	Al_2O_3			
CA_6	9,90	90,16	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($N=1,75$), (Al_2O_3 и CA_2 – примеси)	Гексагональная $P 63/mmc$	> 2000
CA_2	22,09	77,93	CA_2 ($N= 1,617$)	Моноклинная $C 2/c$	1780

Данные соединения гексаалюминатного состава используются как синтетические огнеупорные заполнители. Синтетический заполнитель известен как бонит (CA_6) и обладает рядом уникальных свойств, таких как высокая огнеупорность, низкая растворимость в железосодержащем шлаке, повышенная стабильность в восстановительной атмосфере, высокая химическая устойчивость в щелочной среде, низкая смачиваемость расплавами как в черных, так и цветных металлах. Такое сочетание свойств делает гексаалюминат кальция очень перспективным для использования в качестве сырьевого материала в технологии огнеупоров для черной металлургии, цементной и алюминиевой промышленности [134].

Рисунок 3.10 – Диаграмма состояния $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$

3.3. Получение и исследование порошков 80PSZ/20Al

В качестве исходного материала Al_2O_3 применялся электрокорунд белый марки 25А, химический состав которого приведен в табл. 3.1.

В качестве ZrO_2 использовали PSZ порошки (табл. 3.2, 3.3) полученные технологией ВЧ переплава с последующим размолотом, по типовой схеме, описанной в разделе 3.1.

Для синтеза исходных компонентов предварительно отсеивалась фракция менее 50 мкм и смешивалась в выбранных соотношениях в смесителе, а затем высушивалась при температуре 200 °С. Полученная смесь загружалась в водоохлаждаемый контейнер установки для ВЧ переплава. Вместе с загрузкой смеси вносилось небольшое количество металла для стартового нагрева, в данном случае использовали Al.

Синтезировали исходные материалы в соотношении: 80 вес. % PSZ и 20 вес. % $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Перед засыпкой смеси в контейнер предварительно засыпали и утрамбовывали подсыпку в виде порошка PSZ с частицами менее 40 мкм, как и в случае синтеза 30PSZ/70Al для того, чтобы у составов различия были только в составе исходной смеси. Высота подсыпки от охлаждаемого дна составила 62 мм относительно контейнера, а высота смеси по контейнеру – 85 мм. Процесс плавления проводили по режимам согласно табл. 3.8.

Таблица 3.8 – Режимы плавления состава 80PSZ/20Al

<i>Начало</i>	<i>5 мин</i>	<i>10 мин</i>	<i>20 мин</i>	<i>25 мин</i>
$I_c = 1,0$ А $I_a = 1,0$ А $U_a = 3,5$ кВ $U_u = 1,9$ кВ	$I_c = 1,5$ А $I_a = 1,5$ А $U_a = 5,0$ кВ $U_u = 2,8$ кВ	$I_c = 2,0$ А $I_a = 2,0$ А $U_a = 6,5$ кВ $U_u = 3,6$ кВ	$I_c = 1,1$ А $I_a = 4,2$ А $U_a = 6,5$ кВ $U_u = 2,6$ кВ	$I_c = 0,9$ А $I_a = 6,9$ А $U_a = 8,0$ кВ $U_u = 2,5$ кВ
<i>45 мин</i>	<i>60 мин</i>	<i>85 мин</i>	<i>110 мин</i>	<i>140 мин</i>
$I_c = 1,0$ А $I_a = 7,1$ А $U_a = 8,0$ кВ $U_u = 2,6$ кВ	$I_c = 1,0$ А $I_a = 6,9$ А $U_a = 8,0$ кВ $U_u = 2,8$ кВ	$I_c = 1,2$ А $I_a = 7,0$ А $U_a = 8,0$ кВ $U_u = 3,0$ кВ	$I_c = 1,2$ А $I_a = 6,9$ А $U_a = 8,0$ кВ $U_u = 3,2$ кВ	$I_c = 0,9$ А $I_a = 4,8$ А $U_a = 6,0$ кВ $U_u = 2,2$ кВ
<i>165 мин</i> – отключение подачи напряжений				

До *10 мин* с шагом в 5 минут постепенно увеличивали U_a . Далее начинает разгораться металл для стартового нагрева и происходит самостоятельное увеличение значений I_a с уменьшением I_c и U_u . На *25 мин* расплав формируется по всему объему шихты и далее удерживается до *45 мин* с включением перемещения контейнера относительно индуктора. На *110 мин* контейнер останавливается и идет постепенное снижение параметров подачи напряжений с шагом 0,4 кВ U_a каждые 5 минут. К *165 мин* снимали подачу напряжений и далее охлаждали образовавшийся слиток. Процесс плавления занял 2 часа 45 минут.

Длительность процесса в сравнении с ВЧ переплавом 30PSZ/70Al связана с большей концентрацией в исходной смеси ZrO_2 , в связи с чем температура плавления шихты возросла.

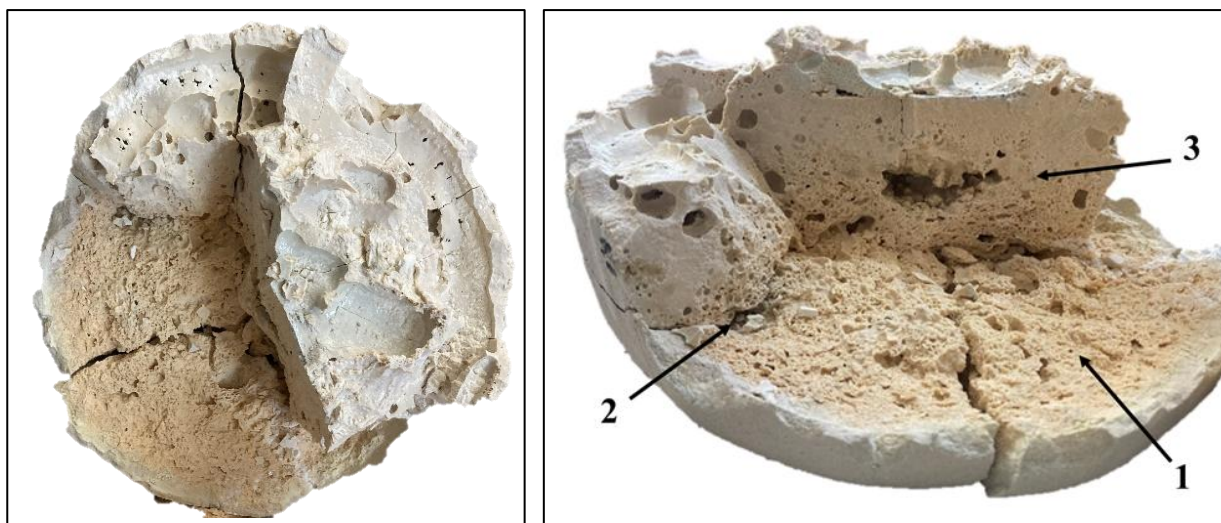


Рисунок 3.11 – Отделение подсыпки от слитка состава 80PSZ/20Al:

1 – спекшаяся подсыпка; 2 – граница раздела подсыпки и смеси; 3 – основная смесь

У слитка состава 80PSZ/20Al наблюдается более явная граница раздела подсыпки и переплавленной смеси, чем у 30PSZ/70Al.

Согласно данным МРСА полученных порошков 80PSZ/20Al (табл. 3.9), содержание Al_2O_3 после плавления также снизилось. Текучесть полученных порошков составила ~ 63 сек., значение насыпной плотности – 2,92 г/см³.



Рисунок 3.12 – СЭМ-изображение порошков 80PSZ/20Al фракцией 40-63 мкм

Таблица 3.9 – Химический состав порошков 80PSZ/20Al [128]

Хим. элемент	Содержание, вес. %
Al_2O_3	11.11
CaO	3.93
ZrO_2	84.96

Таблица 3.10 – Результат идентификации порошков 80PSZ/20Al [128]

№	Соединение	Химическая формула	Кристаллическая система	Содержание, %
1	Бадделеит	ZrO_2	Monoclinic ($P121/c1$)	67
2	Диоксид циркония	ZrO_2	Tetragonal ($P4_2/nmc$)	11
3	Диоксид циркония	$\text{Ca}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_{1.8}$	Cubic ($Fm\bar{3}m$)	9
4	Гексаалюминат кальция	$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$	Hexagonal ($P6_3/mmc$)	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 [128].

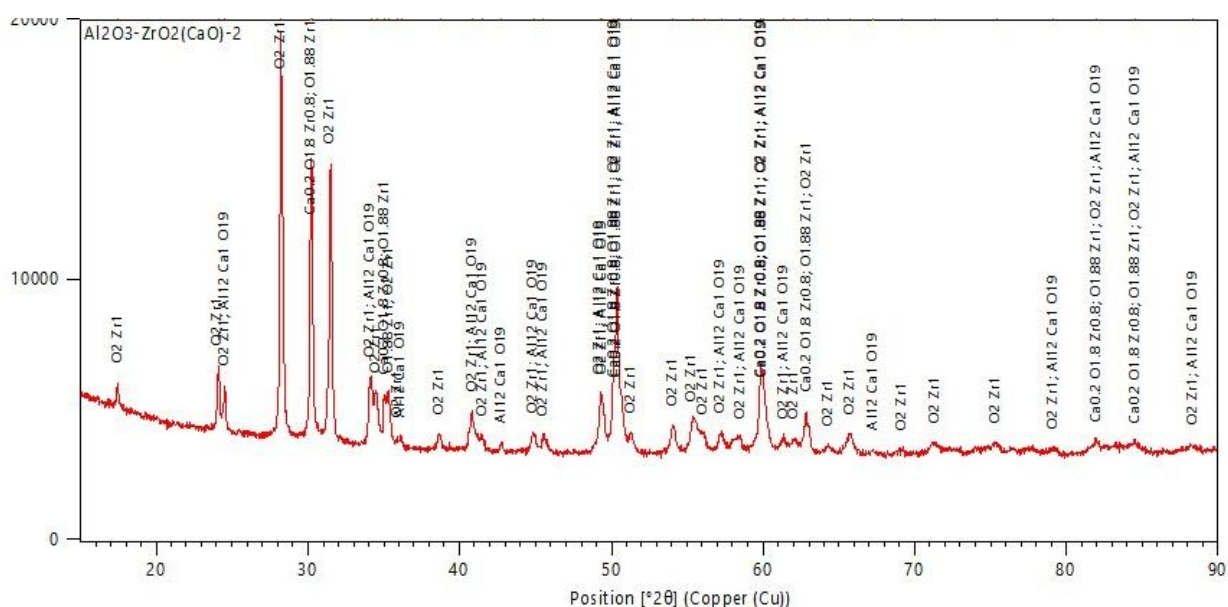


Рисунок 3.13 – Дифрактограмма порошков состава 80PSZ/20Al

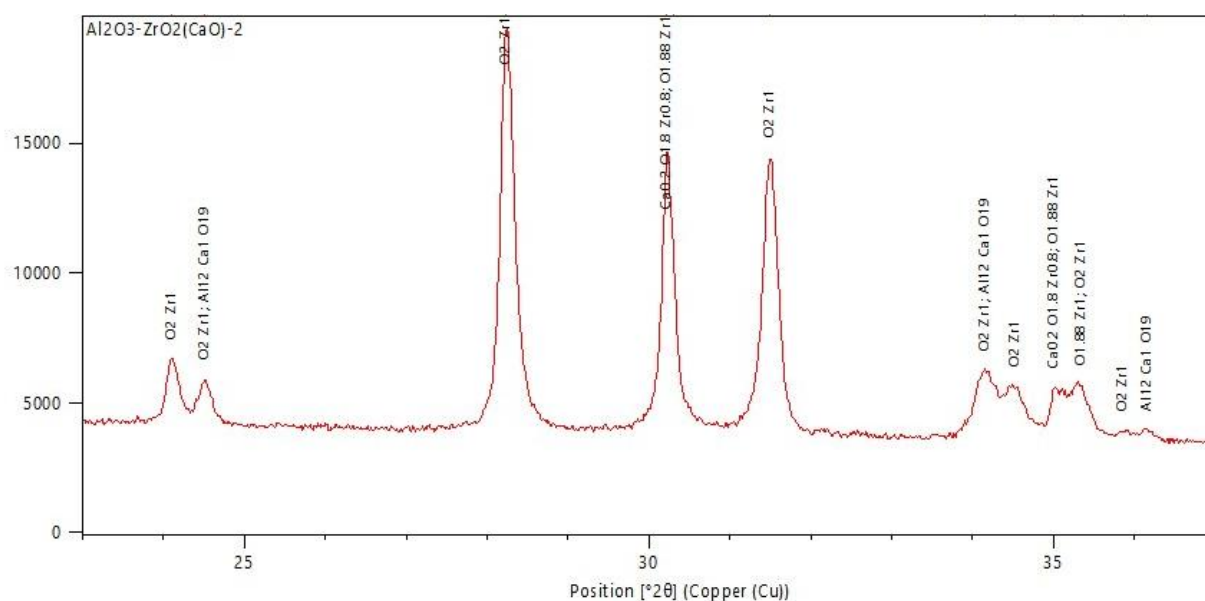


Рисунок 3.14 – Дифрактограмма порошков состава 80PSZ/20Al в диапазоне углов дифракции $2\theta = 23^\circ - 37^\circ$

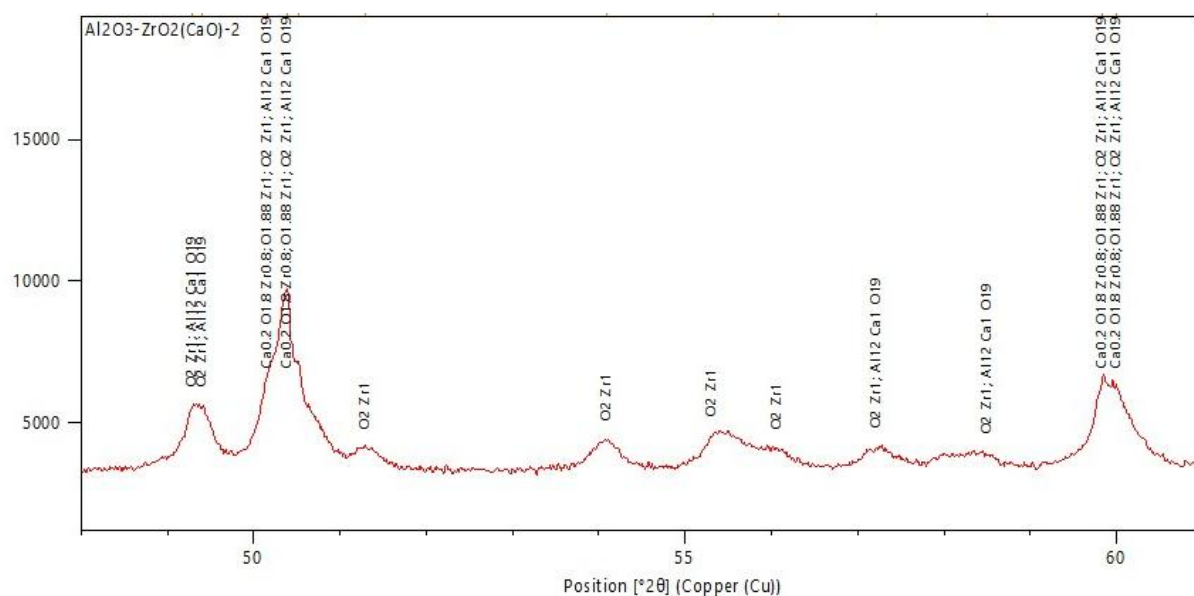


Рисунок 3.15 – Дифрактограмма порошков состава 80PSZ/20Al в диапазоне углов дифракции $2\theta = 48^\circ - 61^\circ$

3.4. Получение и исследование порошков 18,5Zr/5Ca/76,5Al

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) согласно табл. 3.1.

Для синтеза исходных компонентов предварительно отсеивалась фракция менее 50 мкм и смешивалась в выбранных соотношениях в смесителе, а затем высушивалась при температуре 200 °С. Полученная смесь загружалась в водоохлаждаемый контейнер установки для ВЧ переплава. Вместе с загрузкой смеси вносилось небольшое количество металла для стартового нагрева, в данном случае использовали Al.

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 было решено отказаться от подсыпки. Химические составы порошков в двух случаях отличались от исходной смеси, а именно содержанием Al_2O_3 , который плавился раньше ZrO_2 и концентрировался на дне контейнера, где взаимодействовал с подсыпкой. Высота загрузки – 166 мм. Процесс плавления проводили по режимам согласно табл. 3.11.

Таблица 3.11 – Режимы плавления состава 18,5Zr/5Ca/76,5Al

<i>Начало</i>	<i>5 мин</i>	<i>10 мин</i>	<i>20 мин</i>	<i>30 мин</i>
$I_c = 1,1 \text{ A}$ $I_a = 1,0 \text{ A}$ $U_a = 3,5 \text{ кВ}$ $U_u = 1,8 \text{ кВ}$	$I_c = 1,4 \text{ A}$ $I_a = 1,5 \text{ A}$ $U_a = 5,0 \text{ кВ}$ $U_u = 2,6 \text{ кВ}$	$I_c = 1,8 \text{ A}$ $I_a = 2,0 \text{ A}$ $U_a = 6,25 \text{ кВ}$ $U_u = 3,5 \text{ кВ}$	$I_c = 1,8 \text{ A}$ $I_a = 4,0 \text{ A}$ $U_a = 7,0 \text{ кВ}$ $U_u = 3,6 \text{ кВ}$	$I_c = 1,3 \text{ A}$ $I_a = 7,2 \text{ A}$ $U_a = 8,5 \text{ кВ}$ $U_u = 3,5 \text{ кВ}$
<i>40 мин</i>	<i>60 мин</i>	<i>90 мин</i>	<i>100 мин</i>	<i>110 мин</i>
$I_c = 1,1 \text{ A}$ $I_a = 6,9 \text{ A}$ $U_a = 8,5 \text{ кВ}$ $U_u = 3,4 \text{ кВ}$	$I_c = 1,0 \text{ A}$ $I_a = 7,2 \text{ A}$ $U_a = 8,5 \text{ кВ}$ $U_u = 3,1 \text{ кВ}$	$I_c = 1,2 \text{ A}$ $I_a = 7,1 \text{ A}$ $U_a = 8,5 \text{ кВ}$ $U_u = 3,5 \text{ кВ}$	$I_c = 1,3 \text{ A}$ $I_a = 7,1 \text{ A}$ $U_a = 8,5 \text{ кВ}$ $U_u = 3,6 \text{ кВ}$	$I_c = 0,9 \text{ A}$ $I_a = 5,2 \text{ A}$ $U_a = 6,5 \text{ кВ}$ $U_u = 2,6 \text{ кВ}$
<i>130 мин</i> – отключение подачи напряжений				

До 10 мин с шагом в 5 минут постепенно увеличивали U_a . Далее начинал разгораться металл для стартового нагрева, и шло самостоятельное увеличение значений I_a с уменьшением I_c и U_u . На 40 мин расплав

сформировался по всему объему засыпки шихты и далее удерживался до *60 мин* с включением перемещения контейнера относительно индуктора. На *100 мин* контейнер останавливали и шло постепенное снижение параметров подачи напряжений. К *130 мин* снимали подачу напряжений и далее охлаждали образовавшийся слиток в течение 90 минут. Процесс плавления занял 2 часа 10 минут.

В отличие от режимов, описанных в табл. 3.4, удержание расплава в этом случае удалось достичь без перегрузки напряжения на индукторе U_i (максимальное значение не превышало 3,6 кВ в отличие от 4,1 кВ) – это связано с засыпкой смеси по всей высоте индуктора (100 мм) с учетом пространства от охлаждаемого дна до нижней точки индуктора (30 мм). К сожалению, это та высота, которая не только сильнее всего охлаждается дном контейнера, но и не покрывается излучением индуктора. На рис. 3.16 и 3.17 видна равномерная структура и цвет полученного слитка.



Рисунок 3.16 – Слиток состава 18,5Zr/5Ca/76,5Al, полученный методом ВЧ переплава



Рисунок 3.17 – Внутренняя структура слитка состава $18,5\text{Zr}/5\text{Ca}/76,5\text{Al}$, полученного методом ВЧ переплава

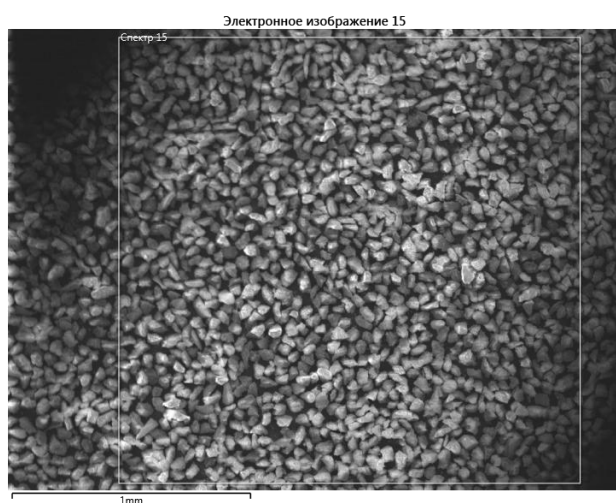


Рисунок 3.18 – СЭМ-изображение порошков $18,5\text{Zr}/5\text{Ca}/76,5\text{Al}$ фракцией 40-63 мкм

Текущность полученных порошков составила ~ 60 сек., значение насыпной плотности – $2,86 \text{ г/см}^3$.

Результаты химического и фазового составов полученного порошка $18,5\text{Zr}/5\text{Ca}/76,5\text{Al}$ представлены в табл. 3.12. и 3.13 соответственно.

Таблица 3.12 – Химический состав порошков 18,5Zr/5Ca/76,5Al

Хим. элемент	Содержание, %
Al ₂ O ₃	35.20
CaO	13.82
ZrO ₂	45.31

Таблица 3.13 – Результат идентификации порошков 18,5Zr/5Ca/76,5Al [130]

№	Соединение	Химическая формула	Кристаллическая система	Содержание, %
1	Бадделеит	ZrO ₂	Monoclinic (<i>P</i> ₁ 2 ₁ / <i>c</i> ₁)	30
2	Диоксид циркония	ZrO ₂	Tetragonal (<i>P</i> 4 ₂ / <i>nmc</i>)	4
3	Диоксид циркония	ZrO ₂	Cubic (<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>)	5
4	Корунд (α -Al ₂ O ₃)	Al ₂ O ₃	Hexagonal (<i>R</i> $\bar{3}$ <i>c</i>)	31
5	Гексаалюминат кальция	CaAl ₁₂ O ₁₉	Hexagonal (<i>P</i> 6 ₃ / <i>mmc</i>)	9
6	Двуалюминат кальция	CaAl ₄ O ₇	Monoclinic (<i>C</i> ₁ 2/ <i>c</i> ₁)	21

В сравнении с предыдущими результатами плавления, в этом случае существенная часть оксида алюминия, образовалась на дне контейнера.

Согласно результатам исследования фазового состава, количество фаз у порошков 18,5Zr/5Ca/76,5Al достигает шести (табл. 3.13). Это связано, предположительно, с тем, что содержания CaO в системе недостаточно для полного перехода Al₂O₃ в CaAl₁₂O₁₉ и максимальной стабилизации ZrO₂ [129].

Как и ранее в синтезированных составах 30PSZ/70Al и 80PSZ/20Al, наблюдается взаимодействие CaO в первую очередь с Al₂O₃, образуя соединения двух- и гексаалюминатов кальция. Диоксид циркония остается практически без стабилизатора, в связи с чем при охлаждении претерпевает фазовые переходы и возвращается к моноклинной структуре.

3.5. Получение и исследование порошков $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

Необходимая область получения дисиликата иттербия $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, как упомянуто в разделе 2.1.1, находится в крайне узком соотношении оксидов, в точке при содержании 76,8 вес. % Yb_2O_3 и 23,2 вес. % SiO_2 .

В связи с тем, что температура кипения SiO_2 близка к температуре плавления Yb_2O_3 необходимо учитывать тот факт, что до достижения взаимного расплава методом ВЧ переплава возможно частичное выкипание SiO_2 : $T_{\text{пл}}(\text{SiO}_2) = 1710\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}}(\text{SiO}_2) = 2230\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл}}(\text{Yb}_2\text{O}_3) = 2430\text{ }^\circ\text{C}$.

Поскольку метод ВЧ переплава подразумевает высокие температуры, нужно предотвратить выкипание SiO_2 до того, как Yb_2O_3 расплавится. Необходимо увеличить размер частиц так, чтобы время их нагрева до $2230\text{ }^\circ\text{C}$ 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.

Таблица 3.14 – Гранулометрическая оценка исходных порошков

SiO_2		Yb_2O_3	
Сито, мкм	Остаток на сите, %	Сито, мкм	Остаток на сите, %
200	14,6	80	19,7
100	89,6	63	50,9
		40	82,1
		20	95,7

Таблица 3.15 – Химический состав SiO_2

Хим. элемент	Содержание, вес. %
SiO_2	99,759
Al_2O_3	0,147
Fe_2O_3	0,039
K_2O	0,034
TiO_2	0,022
CaO	0,005
MgO	0,004

SiO_2 предварительно очищен от примесей железа на магнитном сепараторе. Порошки Yb_2O_3 рассеяны с отбором фракции более 63 мкм, которая в последствии измельчалась на дисковой мельнице с минимальным зазором между дисками (150 мкм) для разрушения сферических частиц. Данная операция необходима для равномерного смешивания выбранных оксидов в дальнейшем. На выходе получили измельченный порошок Yb_2O_3 фракцией менее 40 мкм.

Далее смесь в количестве 10,1 кг смешивали в смесителе в течение 4 часов и загружали в контейнер без подсыпки с добавлением металла для стартового нагрева.

Режимы плавления методом ВЧ переплава приведены в табл. 3.16.

Таблица 3.16 – Режимы плавления $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

Начало	5 мин	10 мин	20 мин	30 мин
$I_c = 0,9 \text{ A}$ $I_a = 1,0 \text{ A}$ $U_a = 3,25 \text{ кВ}$ $U_u = 1,7 \text{ кВ}$	$I_c = 1,5 \text{ A}$ $I_a = 1,5 \text{ A}$ $U_a = 5,0 \text{ кВ}$ $U_u = 2,7 \text{ кВ}$	$I_c = 1,9 \text{ A}$ $I_a = 2,0 \text{ A}$ $U_a = 6,3 \text{ кВ}$ $U_u = 3,5 \text{ кВ}$	$I_c = 1,9 \text{ A}$ $I_a = 3,7 \text{ A}$ $U_a = 7,0 \text{ кВ}$ $U_u = 3,5 \text{ кВ}$	$I_c = 1,8 \text{ A}$ $I_a = 6,0 \text{ A}$ $U_a = 7,5 \text{ кВ}$ $U_u = 3,4 \text{ кВ}$
40 мин		50 мин		60 мин
$I_c = 1,2 \text{ A}$ $I_a = 6,5 \text{ A}$ $U_a = 7,5 \text{ кВ}$ $U_u = 2,8 \text{ кВ}$		$I_c = 1,0 \text{ A}$ $I_a = 6,4 \text{ A}$ $U_a = 6,5 \text{ кВ}$ $U_u = 2,4 \text{ кВ}$		$I_c = 1,0 \text{ A}$ $I_a = 3,3 \text{ A}$ $U_a = 4,5 \text{ кВ}$ $U_u = 2,0 \text{ кВ}$
70 мин – отключение подачи напряжений				

До 10 мин с шагом в 5 минут постепенно увеличивали U_a . Далее начинает разгораться металл для стартового нагрева и идет самостоятельное увеличение значений I_a с уменьшением I_c и U_u . На 20 мин начал формироваться расплав, и далее режимы удерживались до 40 мин, пока расплав не достиг всего объема шихты. На 50 мин решено начать понижать режимы для постепенной кристаллизации расплава, а также во избежание выкипания SiO_2 . К 70 мин снимали подачу напряжений и далее охлаждали образовавшийся слиток в течение 90 минут. Процесс плавления занял 1 час 10 минут.

После охлаждения слиток извлекают из контейнера. Осторожно очистив и отделив слиток от непроплавленной части (0,511 кг), масса полученного слитка составила 9,426 кг.



а)



б)

Рисунок 3.19 – Слиток $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ полученный методом ВЧ переплава:

а) внешний вид и б) внутренняя микроструктура

Полученный слиток измельчали с применением типовой схемы (рис. 3.3), но внесли корректировки в связи с меньшей твердостью полученного состава, а именно исключили часть операций.

Полученный слиток разбивают на металлическом поддоне до отдельных кусков крупностью 5 – 10 см и подвергают дроблению на щековой дробилке. В связи с полученной кристалловидной структурой слиток раздробился с преобладающим размером частиц – менее 3 мм. Дальнейшее измельчение проводили на дисковой мельнице, предварительно очистив измельчаемый материал на магнитном сепараторе от намола.

После измельчения на дисковой мельнице с зазором 1 мм получили частицы до 1 мм за один короткий прогон (3 минуты). Поэтому решено провести дальнейшее измельчение $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ на дисковой мельнице с постепенным уменьшением зазора: 1 мм $\rightarrow$ 500 мкм $\rightarrow$ 200 мкм $\rightarrow$ 150 мкм, в том числе для сохранения чистоты (минимизации намола) измельчаемого материала. Проведя испытания по измельчению на вибрационном истирателе, получили достаточно много пыли, из-за чего решено продолжить измельчение на дисковой мельнице с минимально допустимым зазором (150 мкм).

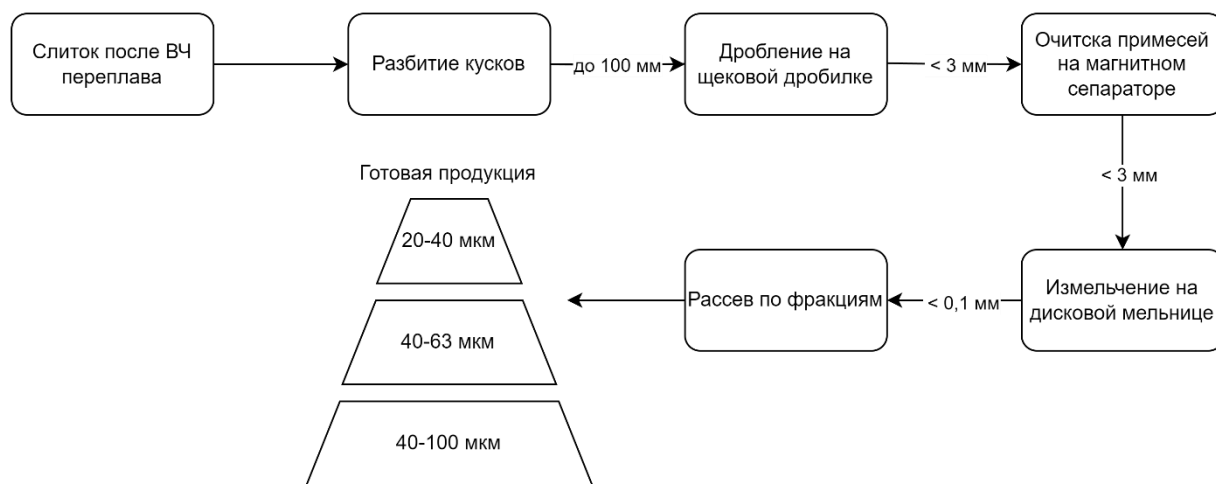


Рисунок 3.20 – Технологическая цепочка применительно к слитку $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, полученному методом ВЧ переплава



Рисунок 3.21 – Порошок $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

Текучесть порошков фракции 40-63 мкм – 52 сек.

Насыпная плотность составила – 3,3 г/см³.

Результат фазового состава показал наличие одной фазы – дисиликата иттербия ($\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$).

Таблица 3.17 – 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 ($C_{12/m1}$)	100

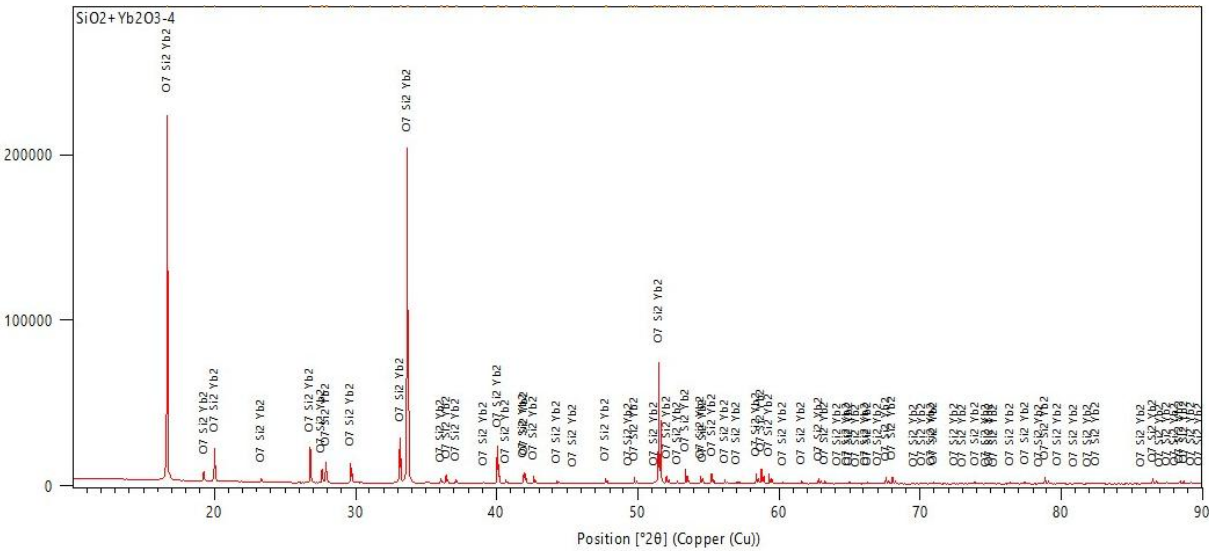


Рисунок 3.22 – Дифрактограмма порошка $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

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 и при режимах ВЧ переплава согласно табл. 3.16 синтезируется узкая область дисиликата иттербия со 100 % содержанием.

3.6. Выводы по главе 3

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 получены порошки фракцией 40-63 мкм, следующих составов:

- 30PSZ/70Al;
- 80PSZ/20Al;
- 18,5Zr/5Ca/76,5Al;
- $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

3. Проведена оценка текучести и насыпной плотности полученных порошков.

4. Результаты химического состава позволяют сделать предположение, 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 фазового состава полученных порошков $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ позволяют утверждать, что при смешивании исходных компонентов

в соотношении 76,8 вес. % Yb_2O_3 и 23,2 вес. % SiO_2 и при режимах ВЧ переплава согласно табл. 3.16 синтезируется узкая область дисиликата иттербия со 100 % его содержанием.

7. Гибкость технологической цепочки по измельчению слитка позволяет успешно получать порошки всех полученных составов фракцией 40-63 мкм без внесения дополнительных примесей и обладать необходимыми значениями текучести.

ГЛАВА 4. НАПЫЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТАВА И ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖАРОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ

В данной 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 [135-137]. 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 соответствующего 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.

4.1. Плазменное напыление порошков, полученных по технологии высокочастотного переплава

4.1.1 Изготовление подложек для формирования покрытия

В качестве 30PSZ/70Al (раздел 3.2), 80PSZ/20Al (раздел 3.3), 18,5Zr/5Ca/76,5Al (раздел 3.4) и $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (раздел 3.5) применяли порошки,

полученные сплавлением оксидов методом ВЧ переплава, с последующим размолотом, по типовой схеме, описанной в разделе 3.1. Состав 30FSZ/70Al заключается в использовании порошковой смеси в соотношении: 30 вес. % FSZ порошка, предварительно полученного методом ВЧ переплава согласно разделу 3.1, который смешивали с 70 вес. % Al_2O_3 (табл. 3.1).

Для каждого состава порошков подготовлены образцы из следующих материалов подложки:

1. Для покрытия состава 30PSZ/70Al использовались следующие материалы подложек:

- муллит с размерами $10 \times 10 \times 1,5$ мм, которые применяли для исследования фазового состава покрытий после напыления методом APS и для проведения испытаний на жаростойкость, полученного покрытия.

2. Для покрытия состава 30FSZ/70Al использовались следующие материалы подложек:

- муллит с размерами $10 \times 10 \times 1,5$ мм применяли для исследование фазового состава и его изменений в процессе нагрева в высокотемпературной рентгеновской камере до $1000^\circ C$, полученного покрытия;
- сплав X20H80 с размерами $10 \times 10 \times 1,5$ мм применяли для исследование фазового состава и изменений в процессе нагрева в высокотемпературной рентгеновской камере до $1000^\circ C$, полученного покрытия.

3. Для покрытия состава 80PSZ/20Al использовались следующие материалы подложек:

- сплава X20H80 с размерами $10 \times 10 \times 1,5$ мм применяли для исследования фазового состава покрытий после напыления методом APS и проведения испытаний на жаростойкость, полученного покрытия;

- ВТ6 с размерами $18 \times 15 \times 1,0$ мм применяли для измерения адгезии и термических испытаний в плазменной струе, полученных покрытий.

4. Для покрытия состава $18,5\text{Zr}/5\text{Ca}/76,5\text{Al}$ использовались следующие материалы подложек:

- сплава Х20Н80 с размерами $10 \times 10 \times 1,5$ мм применяли для исследования фазового состава покрытий после напыления методом APS и проведения испытаний на жаростойкость, полученного покрытия;
- ВТ6 с размерами $18 \times 15 \times 1,0$ мм применяли для измерения адгезии и термических испытаний в плазменной струе, полученных покрытий.

5. Для покрытия состава $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ использовались следующие материалы подложек:

- сплав Х20Н80 с размерами $10 \times 7 \times 1,5$ мм применяли для измерения адгезии и исследования в высокотемпературной рентгеновской камере до 1000°C , полученных покрытий;
- ситалл СТ-32-11 с размерами $10 \times 7 \times 1,5$ мм применяли для проведения высокотемпературной рентгеновской съемки до 1000°C , полученного покрытия;
- ВТ6 с размерами $18 \times 15 \times 1,0$ мм применяли для исследования фазового состава покрытий после напыления методом APS, измерения адгезии и термических испытаний в плазменной струе, полученных покрытий.

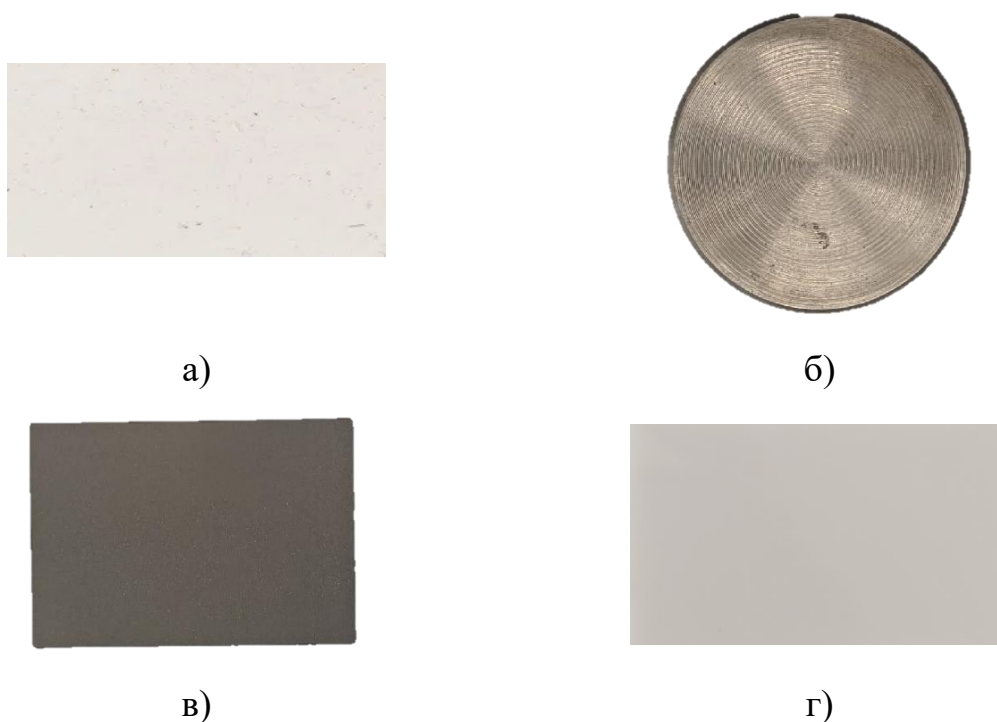


Рисунок 4.1 – Изображение подложек применяемых для покрытий различных составов: а) – муллит; б) – сплав Х20Н80; в) – ВТ6; г) Ситалл СТ-32-11

4.1.2 Получение образцов с покрытиями методом атмосферного плазменного напыления

Поверхность каждого из образцов подвергли предварительной пескоструйной обработке. Перед напылением порошки каждого из составов просушили в вакууме при температуре 150 °С в течение часа. После сушки порошок засыпали в бункер установки плазменного напыления и проводили процесс нанесения покрытий.

Для каждого состава подбирался свой режим нанесения покрытий, с учётом применяемой подложки:

- табл. 4.1 – для порошков составов 30PSZ/70Al, 30FSZ/70Al, 80PSZ/20Al и 18,5Zr/5Ca/76,5Al на подложки муллита и сплава Х20Н80;

- табл. 4.2 – для порошков состава $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ на подложки сплава Х20Н80 и ситалла СТ-32-11;

- табл. 4.3 – для порошков состава $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ на подложки ВТ6.

Таблица 4.1 – 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	90,0
Расход защитного газа, усл. ед	130,0
Скорость перемещения плазменной струи, мм/сек	50,0

Таблица 4.2 – 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, бар	50,0
Расход H_2 , н.л./мин	9,0
Мощность плазмотрона (P), кВт	20,1
Скорость перемещения плазменной струи, мм/сек	300,0
Дистанция напыления, мм	80,0

Режимы для напыления методом APS согласно табл. 4.1 и 4.2 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. 4.3) напыления выбирались с изменением мощности плазмотрона и разного содержания водорода в плазмообразующем газе.

Таблица 4.3 – 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

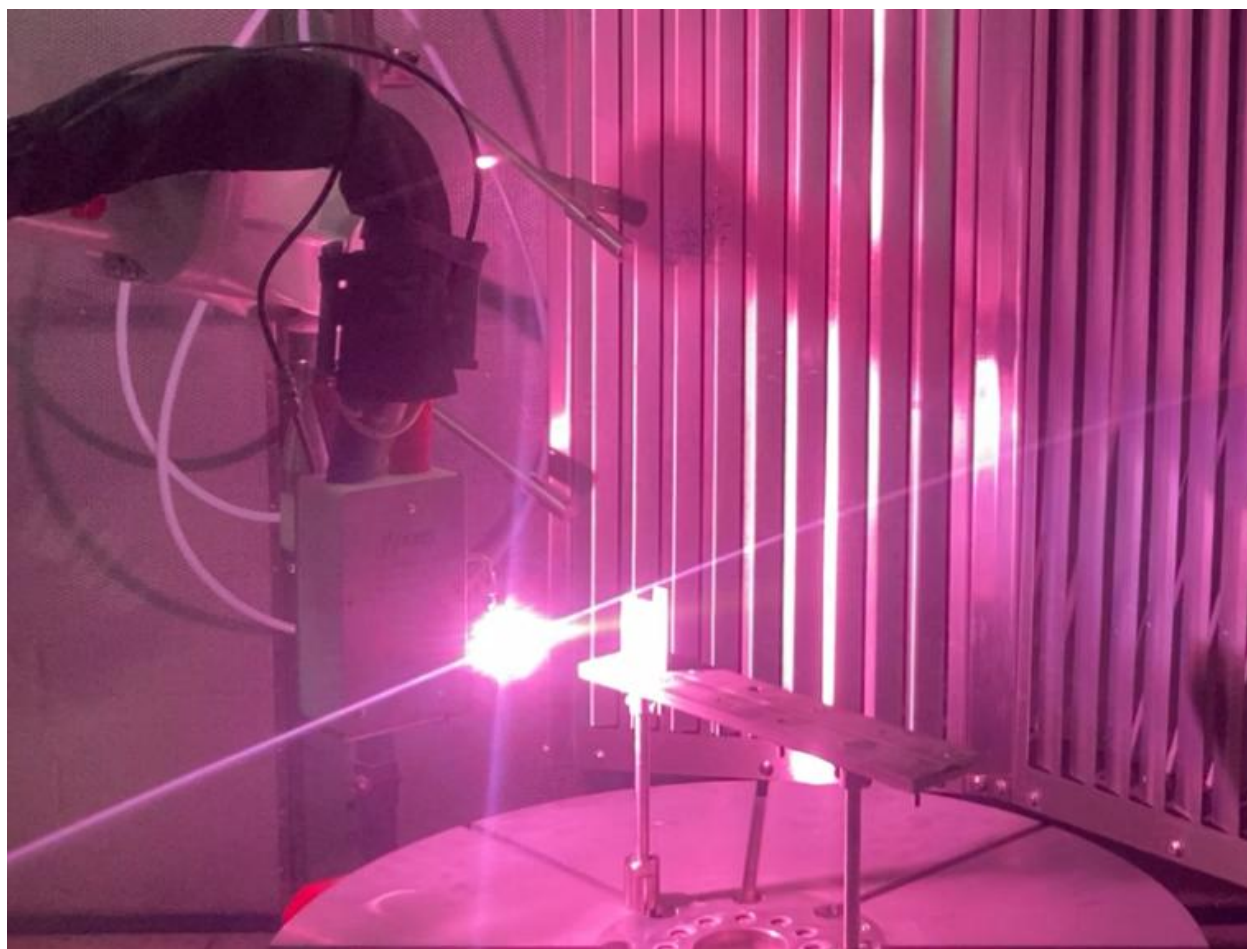
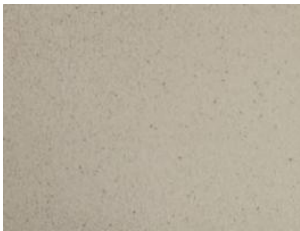
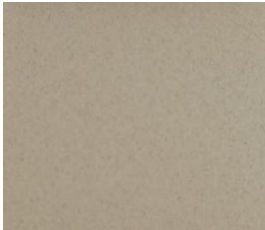
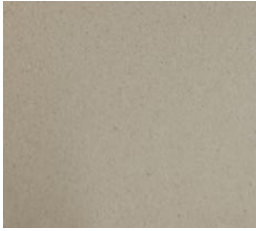


Рисунок 4.2 – Процесс нанесения покрытия методом APS

Таблица 4.4 – Полученные образцы с покрытием

Состав порошков	Материал подложки	Режимы напыления	Изображение покрытия
30PSZ/70Al	Муллит	Табл. 4.1	
30FSZ/70Al	Муллит		
	X20H80		
80PSZ/20Al	X20H80		
	BT6		
18,5Zr/5Ca/76,5Al	X20H80		
	BT6		
Yb ₂ Si ₂ O ₇	X20H80	Табл. 4.2	
	Ситалл СТ-32-11		
	BT6	Табл. 4.3	

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

4.2. Исследование полученных покрытий с помощью рентгенофазового анализа

Исследование состава 30PSZ/70Al. При разогреве порошка до температуры плавления и быстром охлаждении при формировании покрытия произошел ряд изменений фазового состава после напыления 30PSZ/70Al на подложку муллита. Результат фазовой идентификации приведен в табл. 4.5, который показал наличие 6 фаз, как и в исходном порошке. Однако в покрытии произошли существенные изменения.

Таблица 4.5 – Результат идентификации покрытия состава 30PSZ/70Al

№	Соединение	Химическая формула	Кристаллическая система	Содержание, %	
				В порошках	В покрытии
1	Бадделеит	ZrO ₂	Monoclinic (P_12_1/c_1)	12	31
2	Диоксид циркония	ZrO ₂	Tetragonal ($P4_2/nmc$)	-	11
3	Диоксид циркония	ZrO ₂	Cubic ($Fm\bar{3}m$)	< 1	2
4	Корунд (α -Al ₂ O ₃)	Al ₂ O ₃	Hexagonal ($R\bar{3}c$)	80	28
5	Гексаалюминат кальция	CaAl ₁₂ O ₁₉	Hexagonal ($P6_3/mmc$)	6	14
6	Оксид алюминия (γ -Al ₂ O ₃)	Al _{12.666} O _{3.999}	Cubic ($Fm\bar{3}m$)	-	14
7	Гидроксид алюминия	H _{3.58} Al ₂₂ O _{34.79}	Hexagonal ($P6_3/mmc$)	1	-
8	Двухалюминат кальция	CaAl ₄ O ₇	Monoclinic (C_12/c_1)	< 1	-

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. Согласно диаграмме состояния CaO–Al₂O₃ (рис. 3.10), в зависимости от концентрации CaO образуются различные соединения гексаалюмината кальция [138], при минимальном содержании которого образуется фаза CaAl₁₂O₁₉.

Помимо увеличения содержания основных фаз в покрытии наблюдаются пики γ - Al_2O_3 . Наличие фазы, можно объяснить тем, что при термообработке гидроксида алюминия ($\text{H}_{3.58}\text{Al}_{22}\text{O}_{34.79}$), который присутствовал в порошке, при температуре около $400\text{ }^\circ\text{C}$ Al_2O_3 получает кубическую γ -форму. При $1100 - 1200\text{ }^\circ\text{C}$ с γ -модификацией происходит необратимое превращение в α - Al_2O_3 , однако скорость этого процесса невелика, и для завершения фазового перехода необходимо либо наличие минерализаторов, либо повышение температуры обработки до $1400 - 1450\text{ }^\circ\text{C}$ [139], достижение которой удалось достичь и превысить в процессе осаждения.

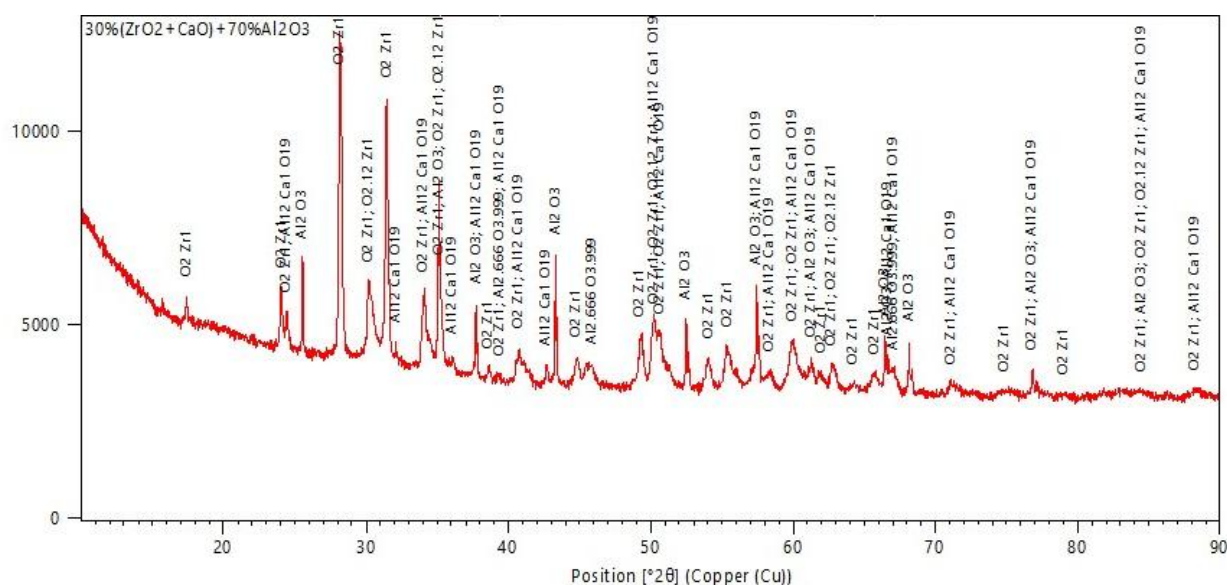


Рисунок 4.3 – Дифрактограмма образца покрытия состава 30PSZ/70Al

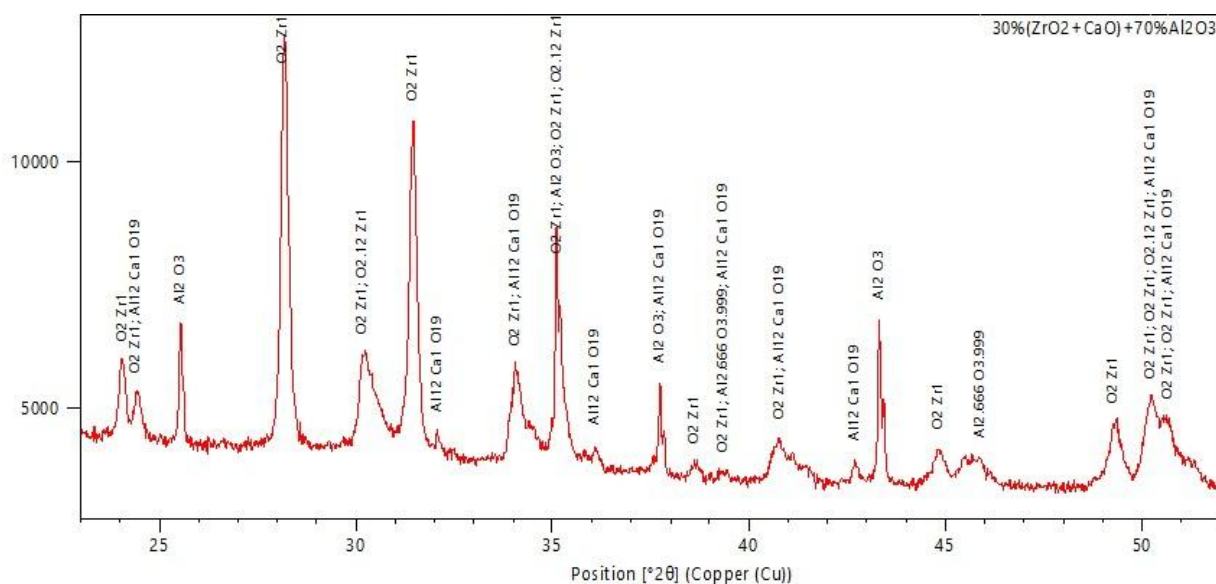


Рисунок 4.4 – Дифрактограмма образца покрытия состава 30PSZ/70Al в диапазоне углов дифракции $2\theta = 23^\circ - 52^\circ$

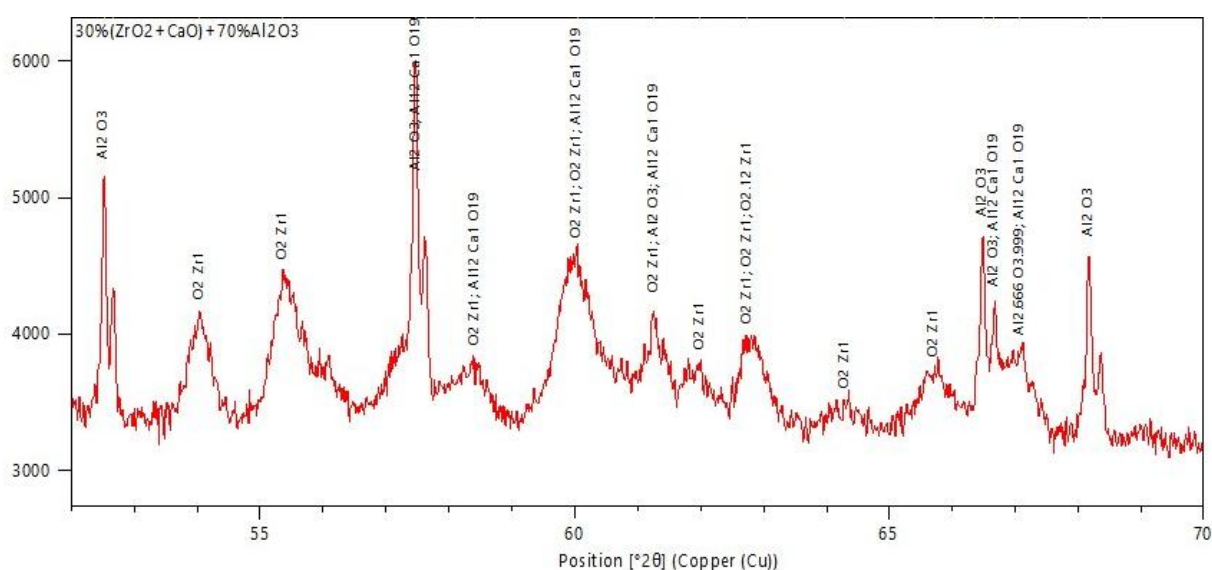


Рисунок 4.5 – Дифрактограмма образца покрытия состава 30PSZ/70Al в диапазоне углов дифракции $2\theta = 52^\circ - 70^\circ$

Исследование состава 80PSZ/20Al. Результат идентификации покрытия состава 80PSZ/20Al на подложке X20H80 показал наличие 4 фаз, как и в исходном порошке (табл. 4.6).

Таблица 4.6 – Результат идентификации покрытия состава 80PSZ/20Al

№	Соединение	Химическая формула	Кристаллическая система	Содержание, %	
				В порошках	В покрытии
1	Бадделеит	ZrO ₂	Monoclinic (P_12_1/c_1)	67	43
2	Диоксид циркония	ZrO ₂	Tetragonal ($P4_2/nmc$)	11	34
3	Диоксид циркония	ZrO ₂	Cubic ($Fm\bar{3}m$)	9	12
4	Корунд (α -Al ₂ O ₃)	Al ₂ O ₃	Hexagonal ($R\bar{3}c$)	-	11
5	Гексаалюминат кальция	CaAl ₁₂ O ₁₉	Hexagonal ($P6_3/mmc$)	13	-

Как видно из представленной таблицы, вместо фазы CaAl₁₂O₁₉ наблюдаются пики α -Al₂O₃ (рис. 4.6), 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 в случае напыления состава 30PSZ/70Al, ZrO₂ вновь стабилизируется CaO.

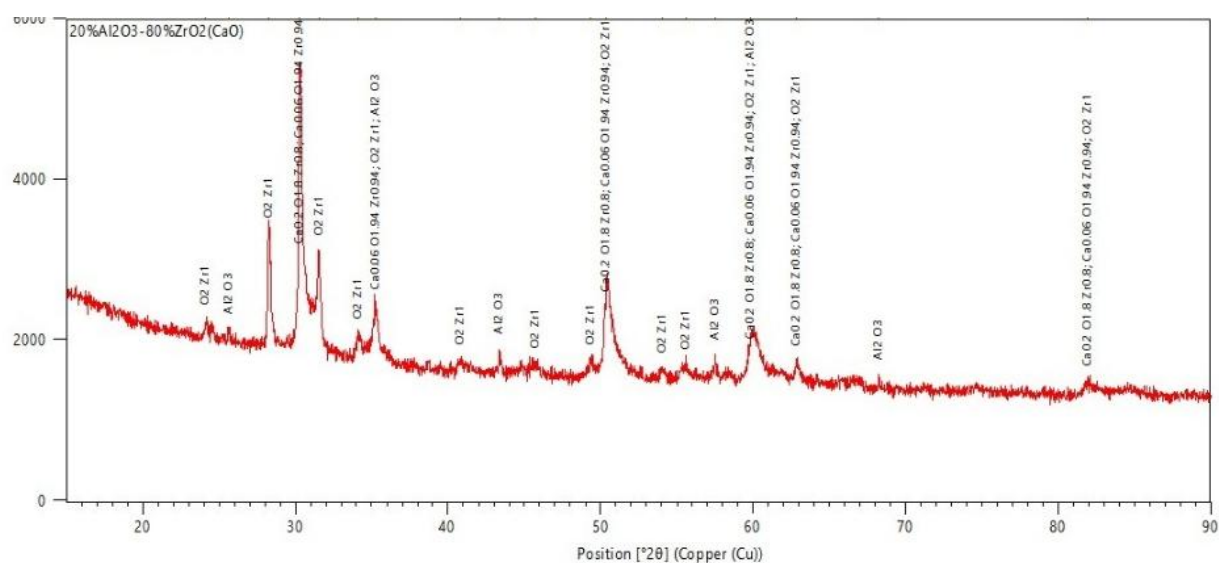


Рисунок 4.6 – Дифрактограмма покрытия состава 80PSZ/20Al

Исследование состава 18,5Zr/5Ca/76,5Al. Результат фазовой идентификации покрытия состава 18,5Zr/5Ca/76,5Al на подложке X20H80 проявляет схожие процессы, что и в случае с 80PSZ/20Al. В покрытии, согласно табл. 4.7, после осаждения наблюдается 4 фазы вместо 6, присутствующих в исходном порошке.

Фазы алюминатов кальция (CaAl_4O_7 и $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$), как и в случае с 80PSZ/20Al, разложились в процессе напыления на Al_2O_3 и CaO. Оксид кальция вступил в реакцию с ZrO_2 , что привело к увеличению содержания фаз $t\text{-ZrO}_2$ с 4 до 18 % и $c\text{-ZrO}_2$ с 5 до 12 %. Содержание $m\text{-ZrO}_2$ осталось прежним.



На основе полученных данных, можно утверждать, что алюминаты кальция (CaAl_4O_7 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 $c\text{-ZrO}_2$.

Исследование состава 30FSZ/Al. При использовании порошковой смеси состава 30FSZ/Al в покрытии на подложках муллита и сплава X20H80 наблюдается 3 фазы. Согласно рентгенограмме покрытия (рис. 4.8), 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.

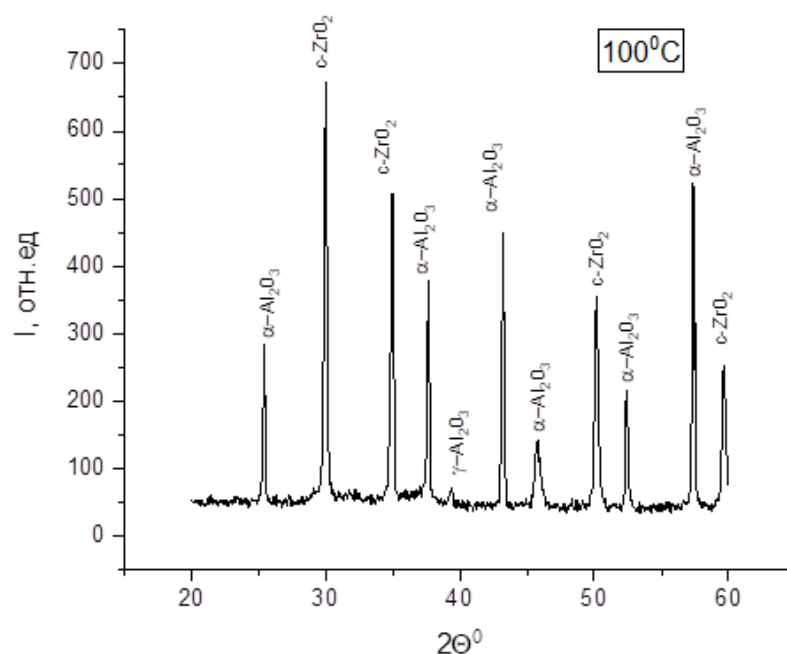


Рисунок 4.8 – Рентгенограмма покрытия состава 30FSZ/70Al при 100 °С

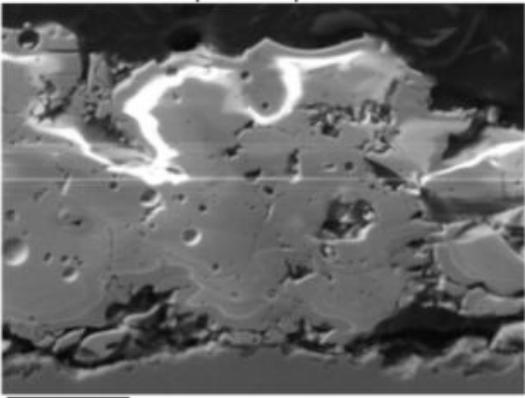
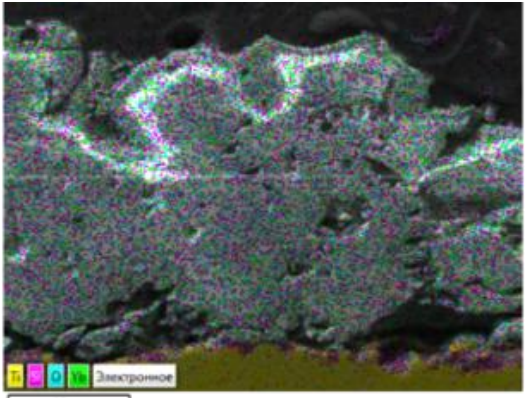
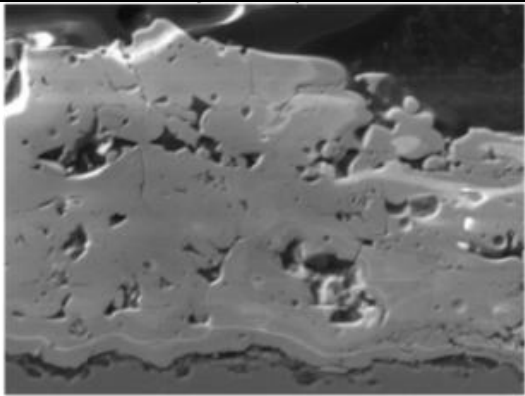
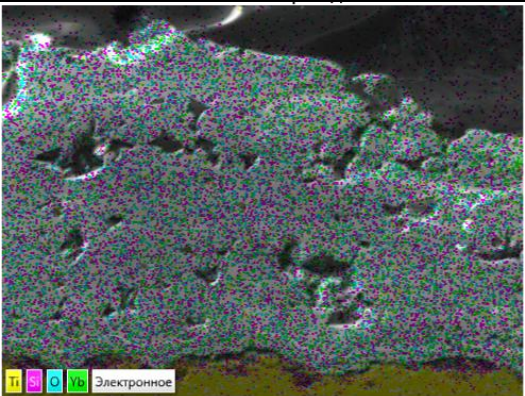
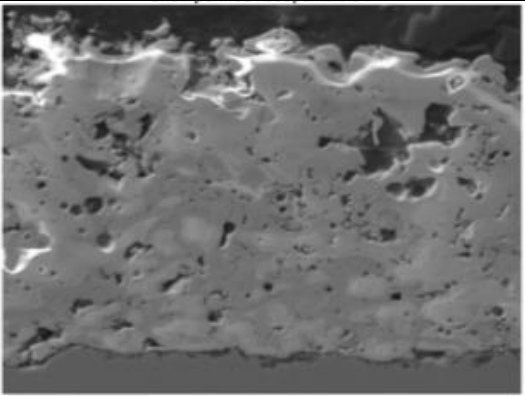
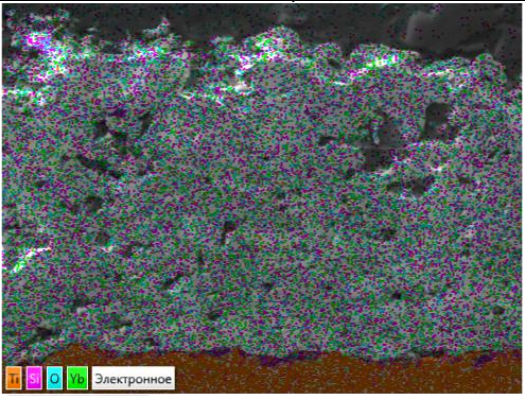
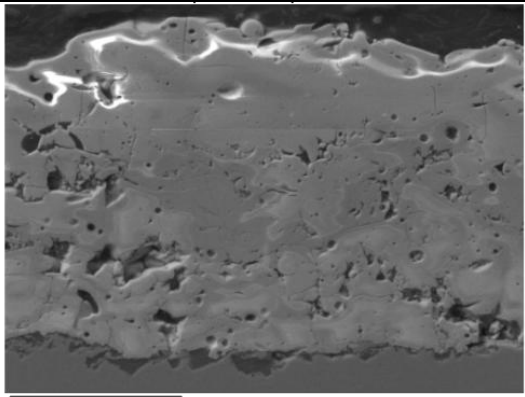
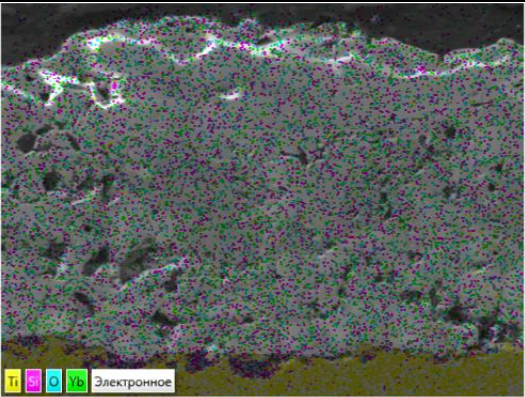
Исследование состава $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Образцы с покрытием состава $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ на подложках из ВТ6, полученные после напыления методом APS при разных режимах согласно табл. 4.3, переданы на оценку фазового состава. Результаты идентификаций 8-ми образцов, полученных покрытий, приведены в табл. 4.8, где наблюдается наличие в каждом из них фазы SiO_2 . В образце № 1 наблюдается наибольшее содержание фазы SiO_2 . Из табл. 4.8 видно, что 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 в табл. 4.9.

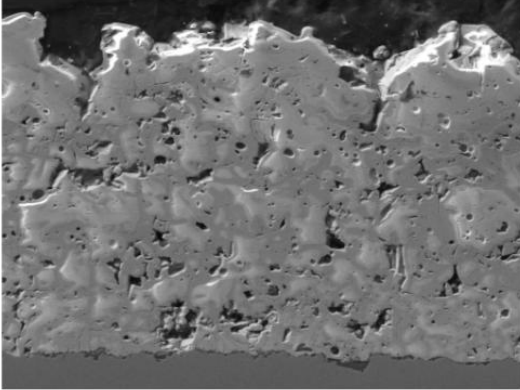
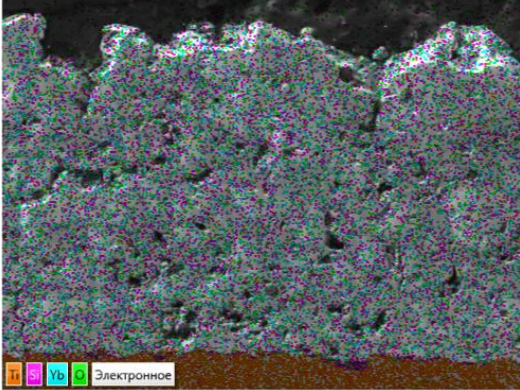
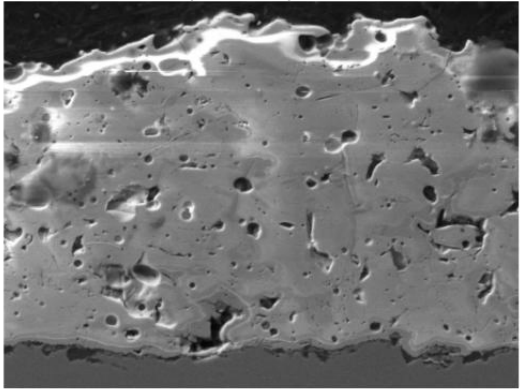
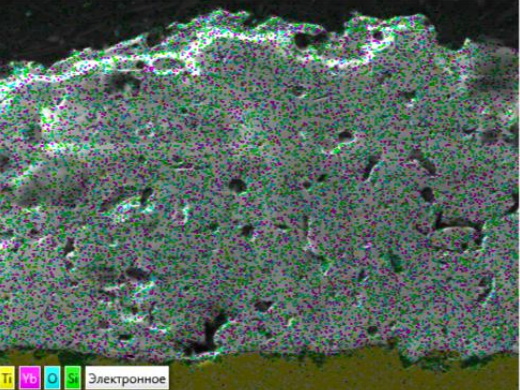
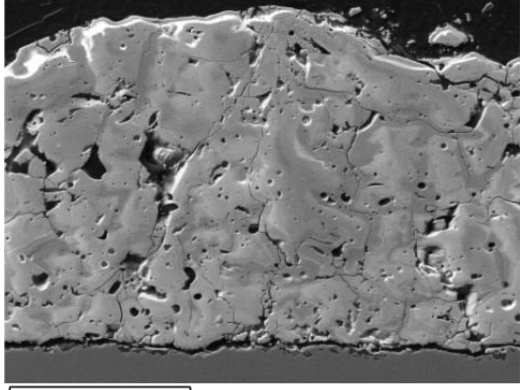
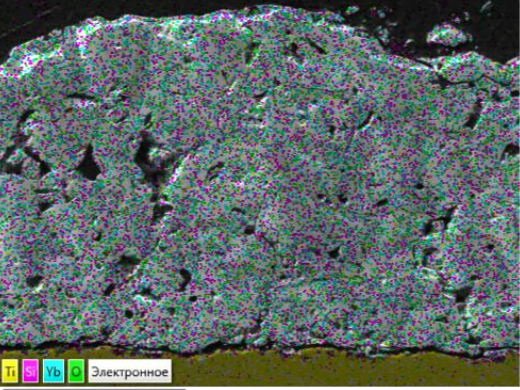
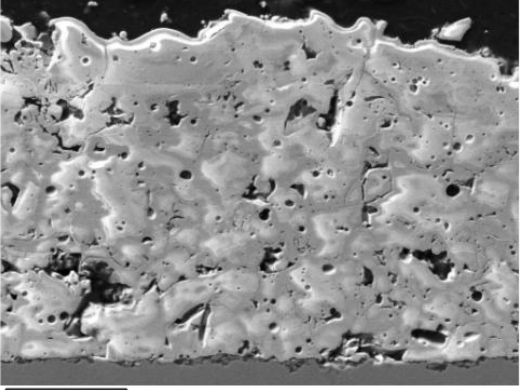
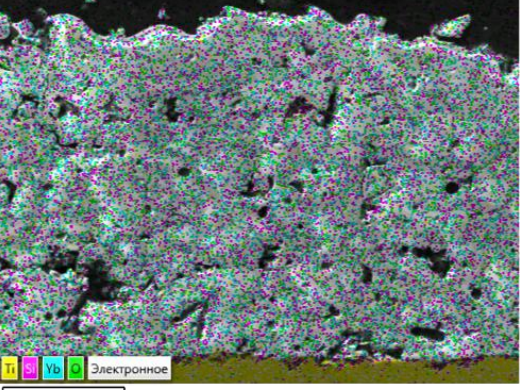
Таблица 4.8 – Результаты фазового состава покрытий согласно табл. 4.3

№	Соединение	Химическая формула	Кристаллическая система	Содержание, %
1	Дисиликат иттербия	$\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	Monoclinic (C_{12}/m_1)	75
	Оксид кремния	SiO_2	Tetragonal ($P4_2/mnm$)	25
2	Дисиликат иттербия	$\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	Monoclinic (C_{12}/m_1)	83
	Оксид кремния	SiO_2	Tetragonal ($P4_2/mnm$)	17
3	Дисиликат иттербия	$\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	Monoclinic (C_{12}/m_1)	84
	Оксид кремния	SiO_2	Tetragonal ($P4_2/mnm$)	16
4	Дисиликат иттербия	$\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	Monoclinic (C_{12}/m_1)	81
	Оксид кремния	SiO_2	Tetragonal ($P4_2/mnm$)	19
5	Дисиликат иттербия	$\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	Monoclinic (C_{12}/m_1)	82
	Оксид кремния	SiO_2	Tetragonal ($P4_2/mnm$)	18
6	Дисиликат иттербия	$\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	Monoclinic (C_{12}/m_1)	83
	Оксид кремния	SiO_2	Tetragonal ($P4_2/mnm$)	17
7	Дисиликат иттербия	$\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	Monoclinic (C_{12}/m_1)	82
	Оксид кремния	SiO_2	Tetragonal ($P4_2/mnm$)	18
8	Дисиликат иттербия	$\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	Monoclinic (C_{12}/m_1)	84
	Оксид кремния	SiO_2	Tetragonal ($P4_2/mnm$)	16

Таблица 4.9 – Изображение покрытий и карты ЭДС в зависимости от режимов напыления

№	Электронное изображение покрытия	Многослойная карта ЭДС
1	 Electron image of coating 1. The image shows a cross-section of a coating with a porous, irregular structure. A scale bar at the bottom indicates 25µm.	 EDS map of coating 1. The map shows a cross-section of the coating with a porous, irregular structure. A scale bar at the bottom indicates 25µm. The legend at the bottom left shows Ti, O, Yb, and an 'Электронное' label.
2	 Electron image of coating 2. The image shows a cross-section of a coating with a porous, irregular structure. A scale bar at the bottom indicates 25µm.	 EDS map of coating 2. The map shows a cross-section of the coating with a porous, irregular structure. A scale bar at the bottom indicates 25µm. The legend at the bottom left shows Ti, O, Yb, and an 'Электронное' label.
3	 Electron image of coating 3. The image shows a cross-section of a coating with a porous, irregular structure. A scale bar at the bottom indicates 50µm.	 EDS map of coating 3. The map shows a cross-section of the coating with a porous, irregular structure. A scale bar at the bottom indicates 50µm. The legend at the bottom left shows Ti, O, Yb, and an 'Электронное' label.
4	 Electron image of coating 4. The image shows a cross-section of a coating with a porous, irregular structure. A scale bar at the bottom indicates 50µm.	 EDS map of coating 4. The map shows a cross-section of the coating with a porous, irregular structure. A scale bar at the bottom indicates 50µm. The legend at the bottom left shows Ti, O, Yb, and an 'Электронное' label.

Продолжение таблицы 4.9

№	Электронное изображение покрытия	Многослойная карта ЭДС
5		
6		
7		
8		

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, которому соответствуют режимы $P = 30$ кВт и расход $H = 9$ л/мин.

Согласно многослойной карте на каждом из покрытий 8-ми образцов с помощью МРСА было рассмотрено 7 спектров для оценки химического состава покрытия. Определялся химический состав по атомарному и весовому процентному содержанию, а также с учетом и без С. Считалось среднее значение химических составов, которые представлены в табл. 4.10.

Таблица 4.10 – Химический состав покрытий согласно табл. 4.4

№	Хим. состав, атомарный, %	Хим. состав, атомарный без С, %	Хим. состав, весовой, %	Хим. состав, весовой без С, %
1	Yb – 12,65 Si – 14,63 Ti – 0,52 Zr – 0,22 Se – 0,14 As – 0,12 O – 52,82 C – 18,90	Yb – 15,72 Si – 19,09 Ti – 0,65 Zr – 0,29 Se – 0,18 As – 0,15 O – 63,92	Yb – 58,35 Si – 11,07 Ti – 0,64 Zr – 0,50 Se – 0,28 As – 0,23 O – 22,81 C – 6,12	Yb – 62,17 Si – 12,39 Ti – 0,68 Zr – 0,55 Se – 0,30 As – 0,24 O – 23,67
2	Yb – 10,83 Si – 14,74 Ti – 0,04 O – 54,63 C – 19,76	Yb – 13,68 Si – 19,67 Ti – 0,05 O – 66,60	Yb – 54,63 Si – 12,23 Ti – 0,05 O – 26,01 C – 7,08	Yb – 58,95 Si – 13,94 Ti – 0,06 O – 27,05
3	Yb – 13,29 Si – 14,91 Ti – 0,23 K – 0,21 O – 50,84 C – 20,70	Yb – 16,91 Si – 19,97 Ti – 0,29 K – 0,03 O – 62,80	Yb – 60,06 Si – 11,12 Ti – 0,29 K – 0,03 O – 21,78 C – 6,72	Yb – 64,40 Si – 12,58 Ti – 0,31 K – 0,03 O – 22,68
4	Yb – 14,27 Si – 15,09 Ti – 0,11 O – 49,40 C – 21,13	Yb – 18,17 Si – 20,29 Ti – 0,13 O – 61,41	Yb – 62,35 Si – 10,80 Ti – 0,12 O – 20,20 C – 6,53	Yb – 66,67 Si – 12,17 Ti – 0,13 O – 21,03

Продолжение таблицы 4.10

№	Хим. состав, атомарный, %	Хим. состав, атомарный без С, %	Хим. состав, весовой, %	Хим. состав, весовой без С, %
5	Yb – 14,23 Si – 14,15 Zr – 0,42 Ti – 0,20 O – 49,16 C – 21,84	Yb – 18,29 Si – 19,06 Zr – 0,66 Ti – 0,30 O – 61,69	Yb – 61,87 Si – 9,98 Zr – 1,16 Ti – 0,28 O – 19,96 C – 6,75	Yb – 66,16 Si – 11,24 Zr – 1,41 Ti – 0,32 O – 20,87
6	Yb – 12,33 Si – 15,23 Ti – 0,10 O – 53,21 C – 19,13	Yb – 15,42 Si – 19,97 Ti – 0,12 O – 64,49	Yb – 58,24 Si – 11,76 Ti – 0,12 O – 23,53 C – 6,35	Yb – 62,31 Si – 13,20 Ti – 0,12 O – 24,37
7	Yb – 12,79 Si – 14,61 Ti – 0,04 O – 50,07 C – 22,49	Yb – 16,64 Si – 20,16 Ti – 0,07 O – 63,13	Yb – 59,70 Si – 11,10 Ti – 0,07 O – 21,71 C – 7,42	Yb – 64,51 Si – 12,71 Ti – 0,08 O – 22,70
8	Yb – 14,16 Si – 13,36 Zr – 1,57 Ti – 0,27 O – 48,67 C – 21,97	Yb – 18,21 Si – 18,11 Zr – 2,09 Ti – 0,34 O – 61,25	Yb – 60,66 Si – 9,29 Zr – 3,72 Ti – 0,33 O – 19,41 C – 6,59	Yb – 64,77 Si – 10,45 Zr – 4,14 Ti – 0,35 O – 20,29

Согласно полученным результатам, в образце № 1 наблюдаются включения Se ~ 0,14 %, As ~ 0,12 %, а в образце № 3 имеются включения К ~ 0,21 %, которые не выявлены в других образцах. В образцах № 1, 5 и 8 имеются включения Zr. В образце № 5 наблюдается наименьшее содержание О по весовому процентному содержанию (~ 19,96 %), относительно других образцов.

Следующим этапом необходимо измерить адгезию покрытий, выявить дефекты и сцепление материалов покрытий с подложками.

4.3. Определение адгезии полученных покрытий

Для измерения усилия отрыва покрытий от подложки использовался автоматический адгезиметр PosiTest AT-A 20 с установленными диаметром упора – 10 мм и разрежением – 1 МПа/с.

Измерение адгезии покрытия состава 80PSZ/20Al. Результаты испытаний на измерение адгезии покрытия 80PSZ/20Al составили 12,39 МПа и 19,15 МПа. На рис. 4.9 видно, что произошел комбинированный отрыв: часть отрыва связана с разрывом клеевого слоя, а часть — с отделением покрытия от основы. Это указывает на то, что адгезия между покрытием и основанием достаточно сильная, чтобы выдерживать нагрузку до определенного уровня, но в месте разрыва граница между покрытием и клеевым слоем оказалась слабее, чем внутри покрытия или клея. Такой тип отрыва говорит о необходимости улучшения адгезионных свойств либо в материале покрытия, либо в клеевом составе, чтобы усилить связь и предотвратить подобные отрывы.

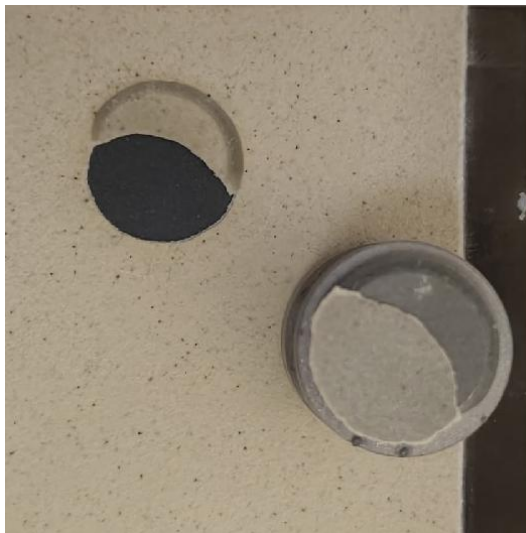


Рисунок 4.9 – Характер разрушения покрытия 80PSZ/20Al

Измерение адгезии покрытия состава $18,5\text{Zr}/5\text{Ca}/76,5\text{Al}$. Результаты измерения адгезии покрытия $18,5\text{Zr}/5\text{Ca}/76,5\text{Al}$ составили 15,56 МПа и 14,28 МПа. Характер разрушения соответствует адгезионному разрушению – по границе раздела материалов покрытия с подложкой. Значение, полученное при измерении, равно фактической прочности сцепления покрытия $18,5\text{Zr}/5\text{Ca}/76,5\text{Al}$ с подложкой ВТ6.



Рисунок 4.10 – Характер разрушения покрытия $18,5\text{Zr}/5\text{Ca}/76,5\text{Al}$

Измерение адгезии покрытия состава $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. На рис. 4.11 видно, что происходит чистый или доминирующий разрыв в самом материале, что свидетельствует о слабой адгезии между клеевым слоем и основой или внутри клеевого соединения. Результаты измерения адгезии покрытия $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ составили 3,98 МПа, 7,08 МПа, 3,67 МПа и 3,46 МПа указывают на низкую прочность сцепления, что соответствует неэффективной адгезии или слабому межфазному взаимодействию. Характер разрушения соответствует адгезионному разрушению – по границе раздела материалов покрытия с подложкой. Значение, полученное при измерении, равно фактической прочности сцепления покрытия $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ с подложкой ВТ6.



Рисунок 4.11 – Характер разрушения покрытия $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ на подложке ВТ6

Результат измерения адгезии на подложке Х20Н80 составил 3,89 МПа, что схоже с полученными результатами измерений на подложке ВТ6.

Характер разрушения покрытия по внешнему диаметру соответствует когезионному отрыву – прочность сцепления покрытия с основанием больше значения, полученного при испытании, но ближе к центру характер разрушения адгезионный, что говорит о смешанном характере разрушения.

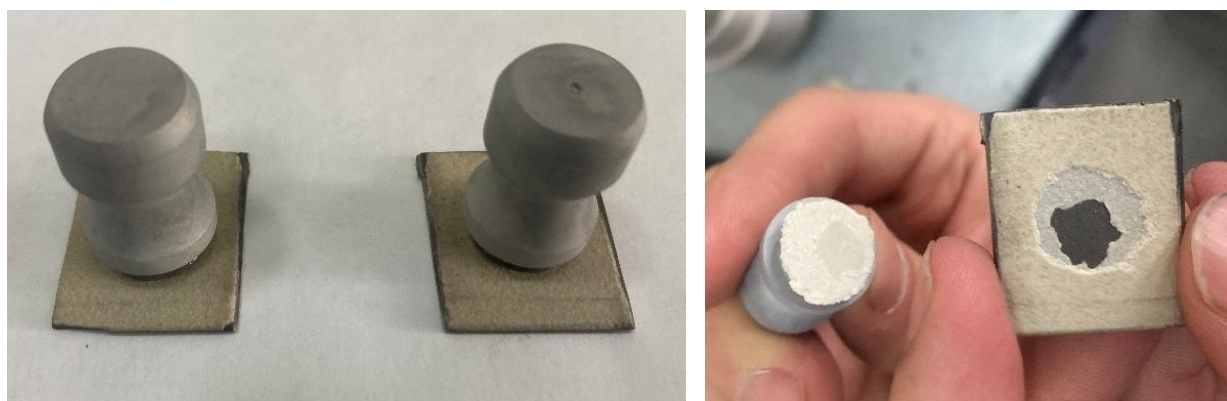


Рисунок 4.12 – Характер разрушения покрытия $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ на подложке Х20Н80

Согласно полученным результатам по измерениям адгезии, полученных покрытий, выявлено, что подложки из ВТ6 подходят для составов 80PSZ/20Al и 18,5Zr/5Ca/76,5Al. Однако у 80PSZ/20Al наблюдается существенная разница

в полученных результатах и частичный отрыв по клеевой поверхности в обоих случаях.

Измерения адгезии покрытия $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ на подложках ВТ6 и Х20Н80 показали схожие результаты, адгезия с данными подложками имеет низкое значение.

Для оценки возможности использования полученных покрытий в качестве ТБП необходимо провести испытания на жаростойкость при высокой температуре, а также исследовать изменение фазового состава после испытаний.

4.4. Проведение испытаний на жаростойкость покрытий и результаты рентгенофазового анализа

Для оценки жаростойкости покрытий подготавливали образцы из сплава Х20Н80 размером 10x10x1,5 мм на которые методом APS наносили составы 30PSZ/70Al, 80PSZ/20Al и 18,5Zr/5Ca/76,5Al. Испытания проводили в высокотемпературной печи на воздухе при температуре $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ с выдержкой в течение 2 часов. После выдержки образец охлаждался в течение 6 часов со скоростью 3,3 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

Исследование жаростойкости покрытия состава 30PSZ/70Al. Масса образца с покрытием до и после испытания осталась неизменной и составила 2,43 г. После испытания проведена оценка фазового состава покрытия (табл. 4.11).

Таблица 4.11 – Результаты идентификации состава 30PSZ/70Al

№	Соединение	Химическая формула	Кристаллическая система	Содержание, %		
				№1 ^{а)}	№2 ^{б)}	№3 ^{в)}
1	Бадделеит	ZrO ₂	Monoclinic (<i>P</i> ₁ 2 ₁ / <i>c</i> ₁)	12	31	34
2	Диоксид циркония	ZrO ₂	Tetragonal (<i>P</i> 4 ₂ / <i>nmc</i>)	-	11	5
3	Диоксид циркония	ZrO ₂	Cubic (<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>)	< 1	2	4
4	Корунд (α -Al ₂ O ₃)	Al ₂ O ₃	Hexagonal (<i>R</i> $\bar{3}$ <i>c</i>)	80	28	32
5	Гексаалюминат кальция	CaAl ₁₂ O ₁₉	Hexagonal (<i>P</i> 6 ₃ / <i>mmc</i>)	6	14	25
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	-	-

а) – результат идентификации порошков;

б) – результат идентификации покрытия;

в) – результат идентификации покрытия после испытаний на жаростойкость

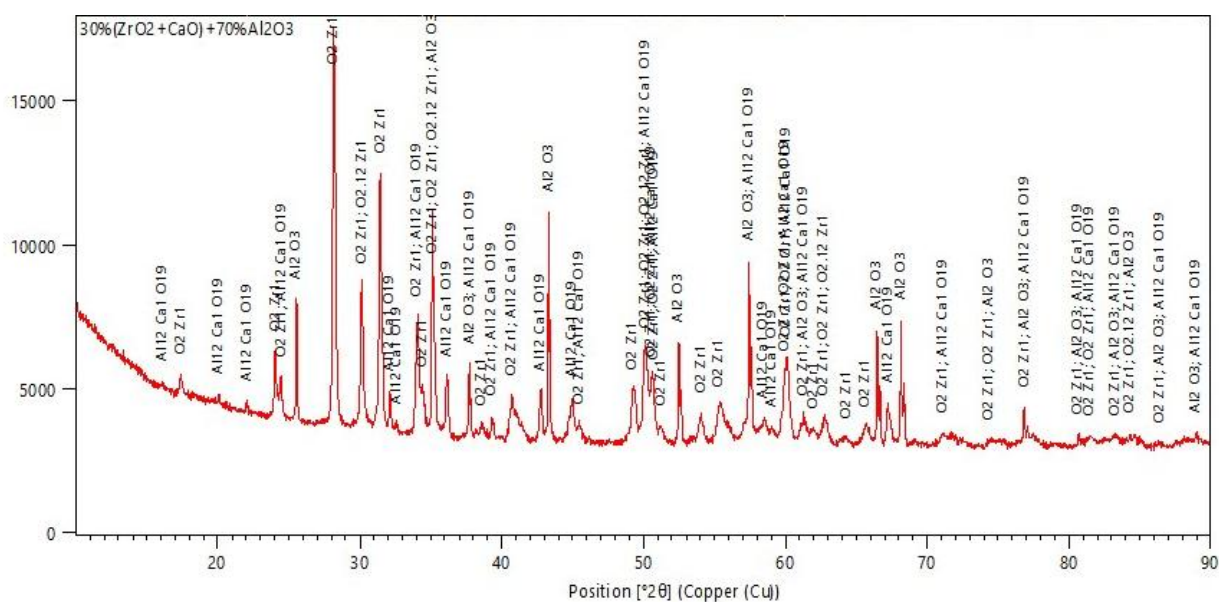


Рисунок 4.13 – Дифрактограмма покрытия состава 30PSZ/70Al после испытаний на жаростойкость

[illegible]

Согласно табл. 4.11 после каждой операции с составом 30PSZ/70Al уменьшалось количество фаз. В порошках наблюдалось 7 фаз, в покрытии после нанесения порошков методом APS – 6 фаз, а после испытания покрытия на жаростойкость – 5 фаз. После напыления порошков, предположительно,

наблюдается выкипание Al_2O_3 , с чем связано увеличение общего содержания фаз ZrO_2 и уменьшения фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. После испытаний это соотношение сохранилось, однако содержание стабилизированного $t\text{-ZrO}_2$ снизилось с 11 до 5 %, а значит увеличилось количество фазы $m\text{-ZrO}_2$. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, образовавшийся в процессе напыления, после испытаний необратимо перешел в корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) [139]. Содержание $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ после каждой операции возрастало с 6 до 14 % после нанесения порошков, с 14 до 28 % после проведения испытаний покрытия на жаростойкость, где, вероятно, это связано из-за продолжения реакции между CaO (после дестабилизации фазы $t\text{-ZrO}_2$) с корундом.

Исследование жаростойкости покрытия состава 80PSZ/20Al. Масса исходного образца с покрытием составляла 60,49 г. После испытания на жаростойкость проведена оценка фазового состава покрытия (табл. 4.12).

Таблица 4.12 – Результаты идентификации состава 80PSZ/20Al

№	Соединение	Химическая формула	Кристаллическая система	Содержание, %		
				№1 ^{а)}	№2 ^{б)}	№3 ^{в)}
1	Бадделеит	ZrO_2	Monoclinic (P_12_1/c_1)	67	43	42
2	Диоксид циркония	ZrO_2	Tetragonal ($P4_2/nmc$)	11	34	32
3	Диоксид циркония	ZrO_2	Cubic ($Fm\bar{3}m$)	9	12	11
4	Корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)	Al_2O_3	Hexagonal ($R\bar{3}c$)	-	11	15
5	Гексаалюминат кальция	$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$	Hexagonal ($P6_3/mmc$)	13	-	-

а) – результат идентификации порошков;

б) – результат идентификации покрытия;

в) – результат идентификации покрытия после испытаний на жаростойкость.

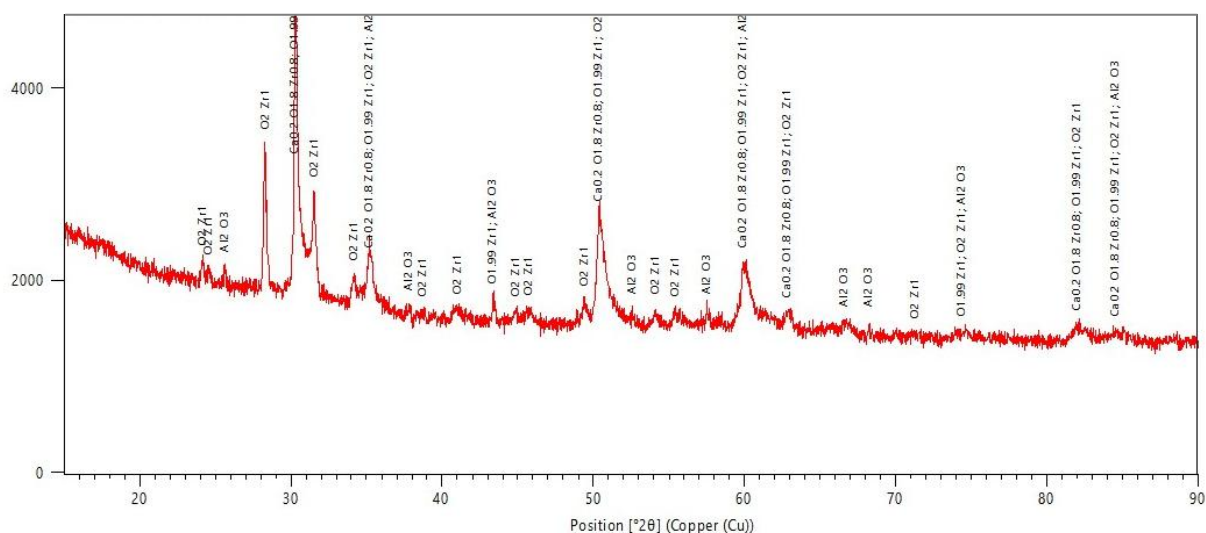


Рисунок 4.16 – Дифрактограмма состава 80PSZ/20Al после испытаний

Изменения фазового состава после отжига согласно полученным результатам минимальны. Фазовые переходы имеются, но значения изменений по процентному содержанию фаз не достигают более 4 % у α -Al₂O₃. Масса образца после испытания осталась неизменной, однако покрытие растрескалось.

Исследование жаростойкости покрытия состава 18,5Zr/5Ca/76,5Al.

Масса исходного образца с покрытием составляла 60,36 г. После испытания на жаростойкость проведена оценка фазового состава покрытия (табл. 4.13).

Таблица 4.13 – Результаты идентификации состава 18,5Zr/5Ca/76,5Al

№	Соединение	Химическая формула	Кристаллическая система	Содержание, %		
				№1 ^{а)}	№2 ^{б)}	№3 ^{в)}
1	Бадделеит	ZrO ₂	Monoclinic (P_{121}/c_1)	30	30	34
2	Диоксид циркония	ZrO ₂	Tetragonal ($P4_2/nmc$)	4	18	20
3	Диоксид циркония	ZrO ₂	Cubic ($Fm\bar{3}m$)	5	12	8
4	Корунд (α -Al ₂ O ₃)	Al ₂ O ₃	Hexagonal ($R\bar{3}c$)	31	40	38
5	Гексаалюминат кальция	CaAl ₁₂ O ₁₉	Hexagonal ($P6_3/mmc$)	9	-	-
6	Двуалюминат кальция	CaAl ₄ O ₇	Monoclinic (C_{12}/c_1)	21	-	-

а) – результат идентификации порошков;

б) – результат идентификации покрытия;

в) – результат идентификации покрытия после испытаний на жаростойкость.

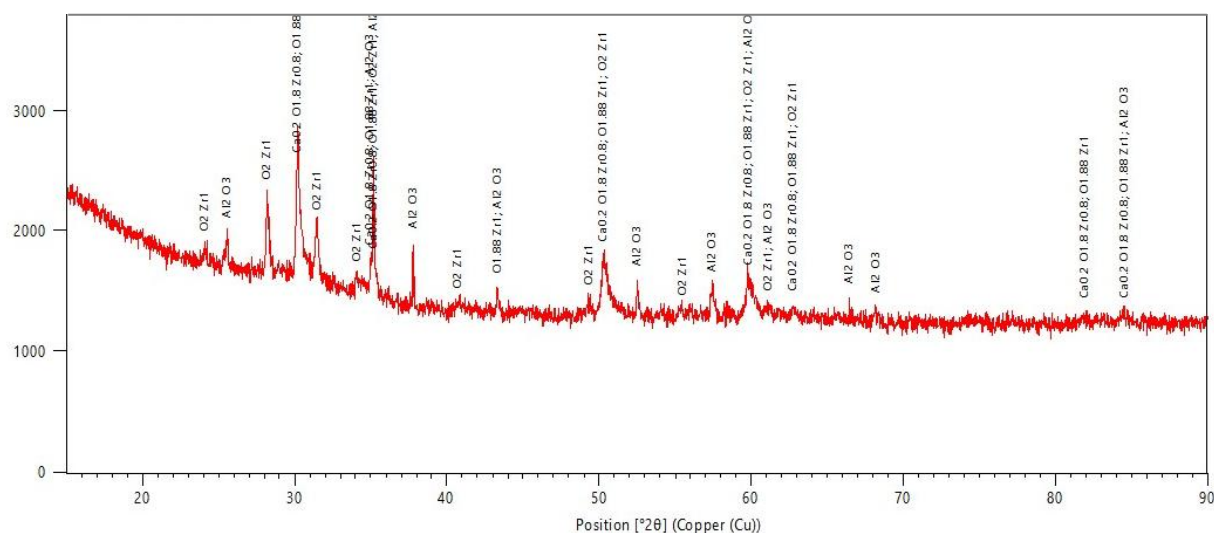


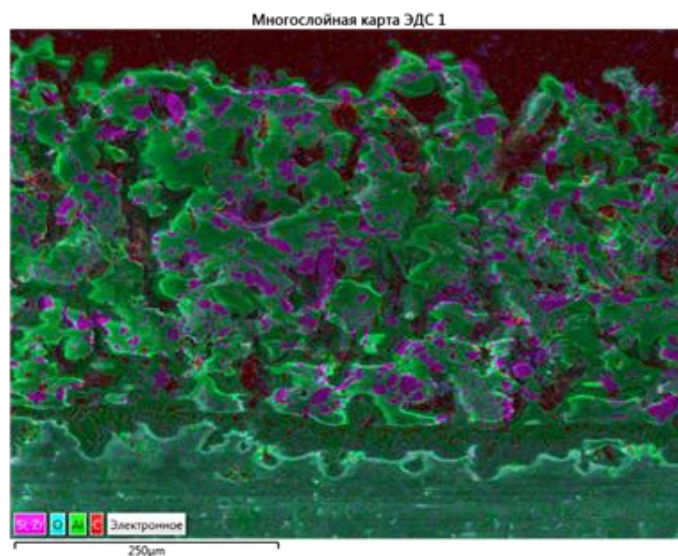
Рисунок 4.17 – Дифрактограмма состава 18,5Zr/5Ca/76,5Al после испытаний

Как и в случае оценки фазового состава после испытаний на жаростойкость образца покрытия 80PSZ/20Al, у покрытия 18,5Zr/5Ca/76,5Al присутствуют минимальные фазовые превращения. Изменения не превышают 4 % по процентному содержанию. Масса образца после испытаний составила 59,81 г., потери составили 0,55 г (~ 0,91 %). Покрытие в процессе испытаний растрескалось.

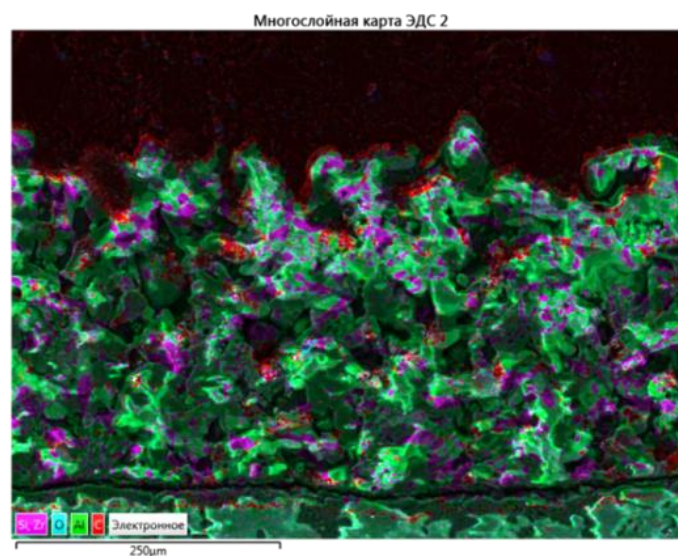
Согласно полученным данным по испытаниям на жаростойкость образцов составов 30PSZ/70Al, 80PSZ/20Al и 18,5Zr/5Ca/76,5Al – ни одно покрытие не выдержало длительные нагрузки. Вероятно, покрытие состава 30PSZ/70Al отслоилось в связи с значительными фазовыми переходами в покрытии. Однако покрытия 80PSZ/20Al 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.

В связи с отслоением при температуре в 1200 °C без существенных разрушений, покрытие 30PSZ/70Al исследовали на элементный анализ в просвечивающем электронном микроскопе с помощью энергодисперсионной спектроскопии ЭДС. Согласно многослойной карте (рис. 4.18), до и после

испытаний сохранилась равномерность распределения элементов в покрытии состава 30PSZ/70Al, что предположительно говорит об изотропности свойств покрытия.



а)



б)

Рисунок 4.18 – Многослойная карта покрытия состава 30PSZ/70Al:

а) до и б) после испытаний на жаростойкость

Исследование состава покрытия 30FSZ/70Al. Согласно рентгенограмме (рис. 4.19), полученной съемкой при 1000 °С, 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 объёме [140].

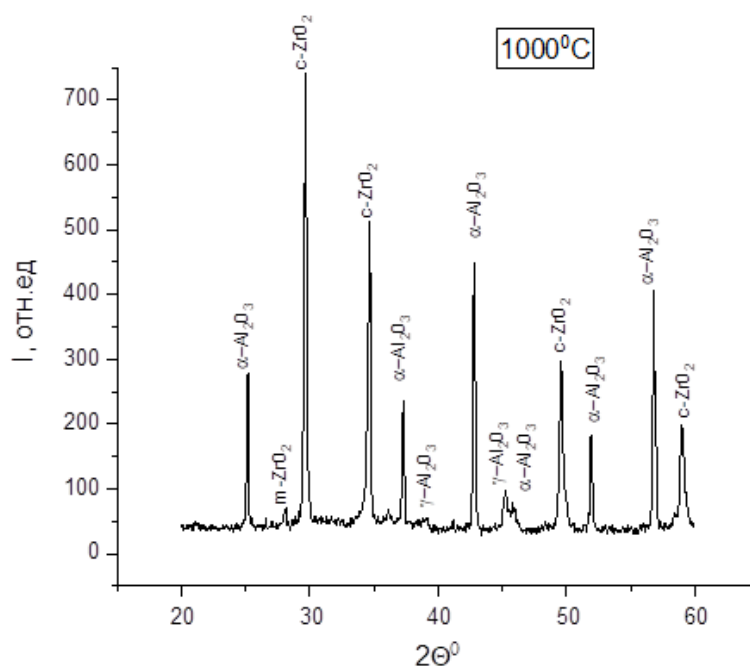


Рисунок 4.19 – Рентгенограмма покрытия состава 30FSZ/70Al при 1000 °С

Данные результаты, позволяют утверждать, что использование в качестве исходного материала FSZ позволяет исключить его дестабилизацию в процессе напыления методом APS, а в следствие чего исключить взаимодействие CaO и Al_2O_3 с образованием взаимных нестабильных систем, которые в процессе напыления, претерпевают разложение.

Исследование состава покрытия $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. 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 °С шагом 100 °С с применением рентгеновского дифрактометра SHIMADZU XRD-600 с

высокотемпературной приставкой НА-1001 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении и интервале углов $2\Theta = 20 - 60^\circ$. Значения ТКЛР рассчитывали для интервала температур $t_1 - t_2$ по выражению:

$$\alpha_{t_1-t_2} = \frac{a_{t_2} - a_{t_1}}{(t_2 - t_1)a_{t_1}} \quad (2)$$

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

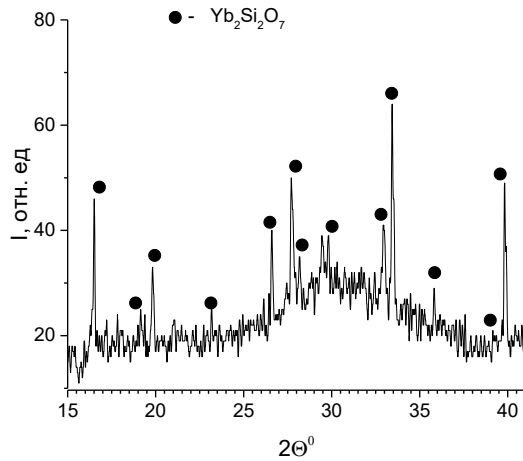
Фаза $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ имеет моноклинную решетку с периодами ($a = 679,6$ пм; $b = 886,5$ пм; $c = 470,4$ пм; $\beta = 102,12^\circ$) [141]. Для кристаллов с моноклинной решеткой периоды решетки при соответствующей температуре определяются из соотношения:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hlc \cos \beta}{ac \sin^2 \beta} \quad (3)$$

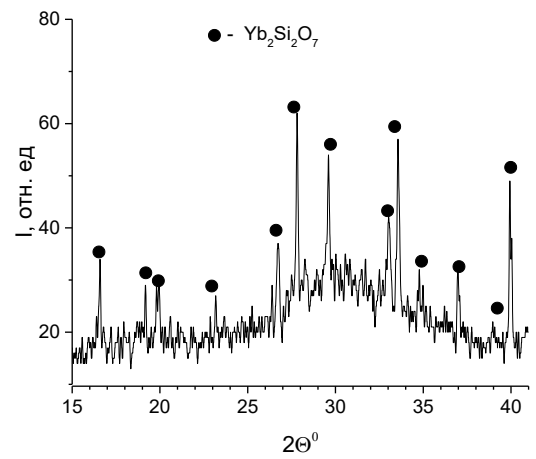
Значения периодов a , b и c при температурах $200 - 1000^\circ\text{C}$ определяли из рефлексов (200), (020) и (001), соответственно, для которых соотношение (1) существенно упрощается. Для упрощения расчетов допускали, что угол β моноклинной решетки оксида при всех температурах равен $102,12^\circ$. Такое допущение на наш взгляд корректно, поскольку отклонение угла β от $102,12^\circ$ 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°C ($K_{1000} / 900$):

$$Fa = 100(K_{1000}/900 - 1)/K_{1000}/900, \% \quad (4)$$

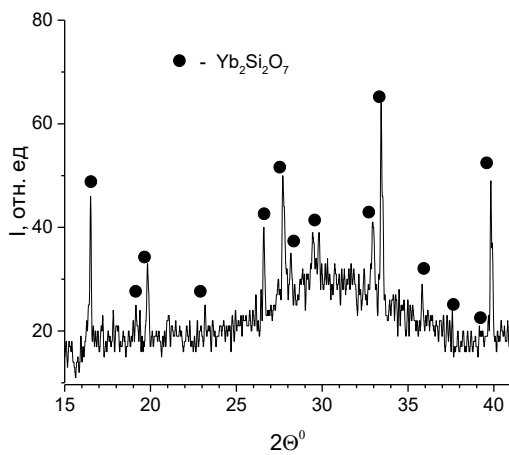


а)

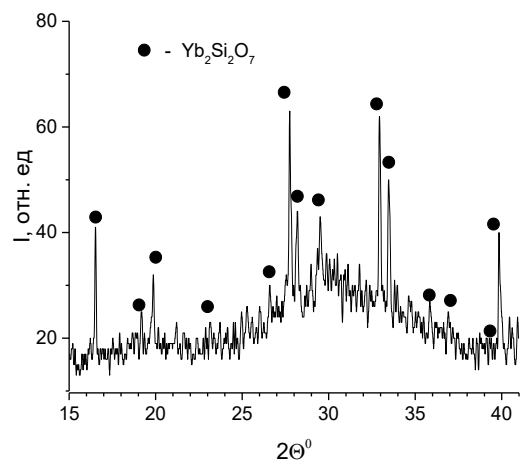


б)

Рисунок 4.20 – Рентгенограммы покрытий в высокотемпературной камере при 200 (а) и 400 °С (б)



а)



б)

Рисунок 4.21 – Рентгенограммы покрытий в высокотемпературной камере при 600 (а) и 800 °С (б)

Оценка доли аморфной фазы по соотношению (3) дает возможность сравнить фазовый состав покрытий на разных подложках, но является достаточно упрощенной. Тем не менее для материала с невыраженной текстурой упрощенный вариант допустим.

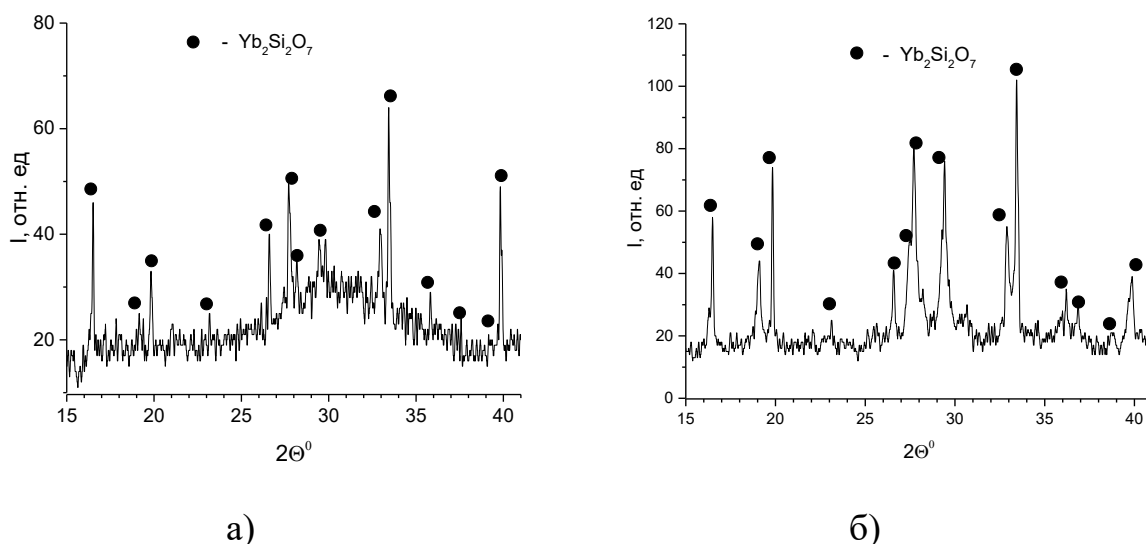


Рисунок 4.22 – Рентгенограммы покрытий в высокотемпературной камере при 600 (а) и 800 °С (б)

На рис. 4.20 – 4.22 приведены рентгенограммы покрытия $Y_2Si_2O_7$, полученные в высокотемпературной камере при температурах 200 – 1000 °С. При температурах 200 – 900 °С рентгенограммы (рис. 4.20, 4.21, 4.22а) практически идентичны и содержат дифракционные линии от кристаллической $Yb_2Si_2O_7$ фазы и гало, свидетельствующее о наличии аморфной фазы [142].

При 1000 °С (рис. 4.22б) 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. 4.23 – 4.25. Следует отметить резкое отклонение хода этих зависимостей от линейного при температуре 1000 °С. Это обусловлено отрывом покрытия от подложки.

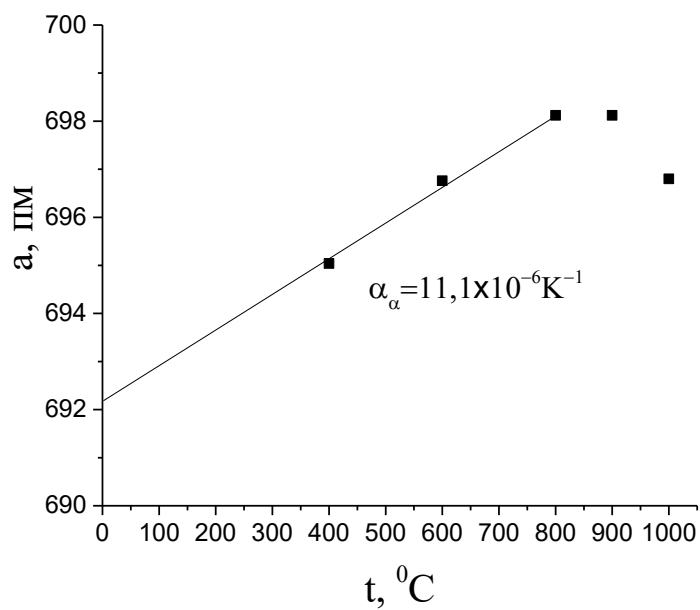


Рисунок 4.23 – Зависимость периода решетки « a » $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ от температуры съемки в высокотемпературной камере

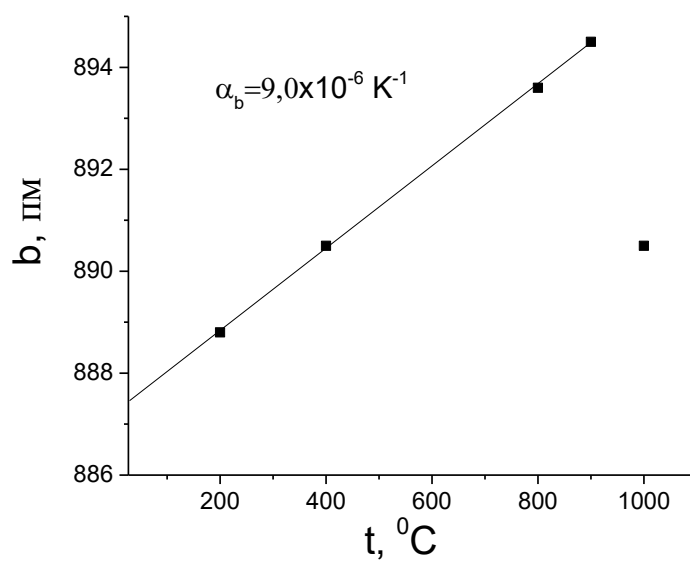


Рисунок 4.24 – Зависимость периода решетки « b » $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ от температуры съемки в высокотемпературной камере

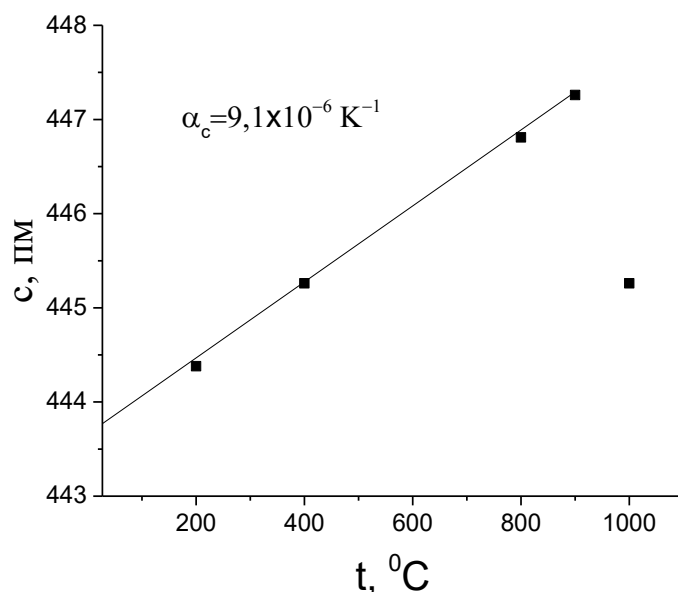


Рисунок 4.25 – Зависимость периода решетки «с» $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ от температуры съемки в высокотемпературной камере

После высокотемпературной съемки установлено отслоение покрытий от обеих подложек. Однако есть основание предполагать, что отслоение покрытия от подложки из сплава X20H80 произошло в процессе нагрева в интервале температур 900 – 1000 °C и, возможно, в процессе кристаллизации, которая могла внести дополнительный объемный эффект. Это объясняет резкое снижение периодов решетки покрытия при 1000 °C (см. рис. 4.23 – 4.25).

Для покрытия на ситалле рентгенограммы, полученные при 200 – 900 °C, также идентичны, они также содержат дифракционные линии от кристаллической фазы $\beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ и аморфное гало (рис. 4.26а), которое исчезает при 1000 °C (рис. 4.26б). При этом доля аморфной фазы больше, чем в покрытии на металлической подложке: $f_a = 69\%$ и $f_a = 53\%$ соответственно. Более существенным отличием является линейных ход температурных зависимостей периодов решетки покрытия на ситалле от аналогичных зависимостей для покрытия из сплава X20H80. На рис. 4.26в в качестве

примера приведена зависимость периода решетки b от температуры испытания [142].

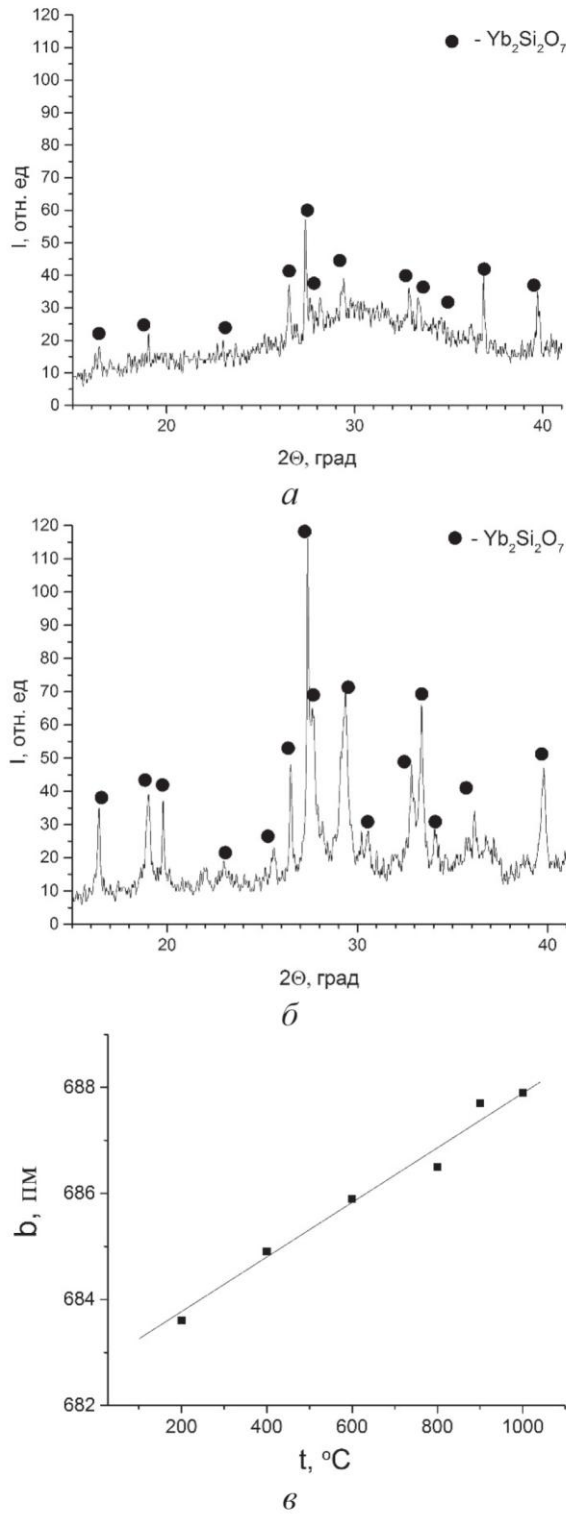


Рис. 4.26 – Рентгенограммы покрытий на подложке из ситалла при 900 (*a*) и 1000 °C (*б*) и зависимость периода решетки b фазы $\beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ от температуры съемки (*в*)

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 -Yb₂Si₂O₇ 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 -Yb₂Si₂O₇, полученных горячим прессованием, для которых $\alpha = (1,5 - 3,6) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [143]. Это должно быть связано с влиянием расширения подложки X20H80 в процессе высокотемпературного рентгеновского анализа.

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 $\alpha_c = 2,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Данные значения близки к полученным высокотемпературной съемкой компактированного порошкового образца этой фазы [143]: $\alpha_a = 3,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_b = 2,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $\alpha_c = 1,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [142].

Отделение покрытия от ситалловой подложки произошло на стадии охлаждения. В этом случае период решетки не уменьшался при 1000 °С, 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: $\alpha_b = 8,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (см. рис. 4.26в), для других осей получены близкие значения.

В работе [144] с использованием высокотемпературной рентгенографии, рамановской спектроскопии и дифференциального термического анализа исследованы полученные атмосферным плазменным напылением покрытия того же состава, но при более высоких мощности и температуре процесса. Эти покрытия после напыления при мощности 36,4 кВт были полностью аморфными и кристаллизовались только в интервале температур 1100 – 1200 °С, когда появлялись следы двух кристаллических фаз, а при 1200 °С происходила полная кристаллизация покрытия (при этом из двух моноклинных фаз фаза β -Yb₂Si₂O₇ доминирует над Yb₂SiO₅). Покрытие,

нанесенное при 30,7 кВт, после напыления кроме аморфной фазы содержало только следы кристаллической фазы $\beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, которая полностью кристаллизовалась при 1100 °С, при этом покрытие оставалось однофазным вплоть до 1300 °С. В нашем случае покрытие, напыленное при мощности 20,1 кВт, кристаллизовалось при 900 – 1000 °С и содержало 31 – 47% кристаллической фазы. Таким образом, с увеличением мощности и температуры процесса напыления увеличивается доля аморфной фазы и повышается температура ее кристаллизации.

Измерение ТКЛР покрытия $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Для определения значения ТКЛР изготавливали специальный образец путем послойного APS напыления на углеродную подложку с размерами 26×9×2 мм. После напыления углеродная подложка отделялась механической обработкой от напыленного покрытия (рис. 4.27).



Рисунок 4.27 – Внешний вид образца из $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ для измерения ТКЛР

Определение ТКЛР проводилось на dilatометре с толкателем фирмы Netzsch. В приборе используется механизм с толкателем, соединенный с датчиком смещения. Когда материал расширяется или сжимается из-за изменений температуры, толкатель перемещается, генерируя соответствующий сигнал смещения, который преобразуется в значение измерения размера. Постоянный нагрев 5 К/мин. Рассматривали несколько точек в секунду.

Таблица 4.14 – Результаты измерений ТКЛР $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ в диапазоне температур 25 – 950 °С

Температура, °С	ТКЛР α , 10^{-6} K^{-1}
25 – 100	4,30
25 – 200	4,52
25 – 300	4,82
25 – 400	5,27
25 – 500	5,57
25 – 600	5,63
25 – 700	5,44
25 – 800	5,13
25 – 900	4,95
25 – 950	4,91

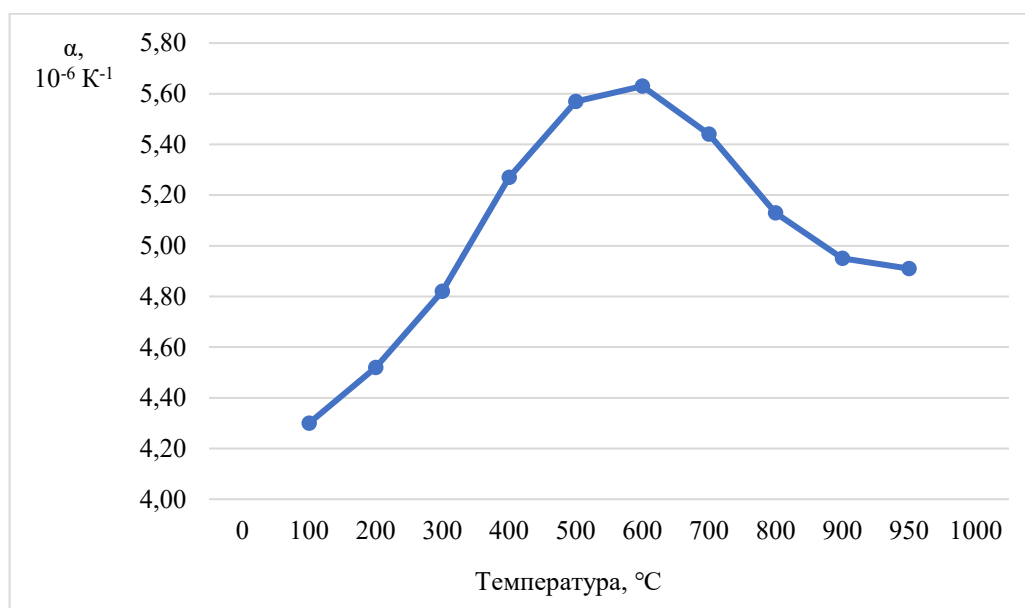


Рисунок 4.28 – Зависимость ТКЛР $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ от температуры

Как видно из зависимости на рис. 4.28 в диапазоне от 25 до 100 °С ТКЛР порядка $4,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ после чего при повышении температуры имеется незначительное повышение с максимумом в точке при температуре 600 °С и затем понижением при 950 °С до значения $4,91 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Изменение ТКЛР при

повышение температуры может быть связано с пористой структурой покрытия и его спеканием в процессе измерения.

Полученные значения могут быть использованы при выборе материала основы с близкими значениями ТКЛР, из которых наиболее близкими являются керамические композиционные материалы.

Для оценки твердости, термостойкости и поведения в тепловом потоке, а также для сравнения с другими составами, полученными в данной работе, оценка проводилась на образцах титана марки ВТ6. В табл. 4.15 представлена зависимость твердости по Виккерсу покрытий $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ от мощности плазматрона и расхода водорода. Видно, что наивысшую твердость демонстрирует покрытие, напыленное по режимам № 3 и 4.

Таблица 4.15 – Зависимость твердости по Виккерсу покрытий $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ от мощности плазматрона и расхода водорода

№ режима	I_k , А	Н, 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	

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.

4.5. Исследование покрытий на термостойкость в плазменной струе

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 образец взвешивался для определения начальной массы, которая составила 25,82 г. Далее образец закреплялся на стенде испытаний и проводили испытания в течение 2000 секунд при температуре 1000 ± 50 °С. Испытания для контрольного образца и всех составов покрытий проводили в тепловом потоке порядка 800 кВт/м².

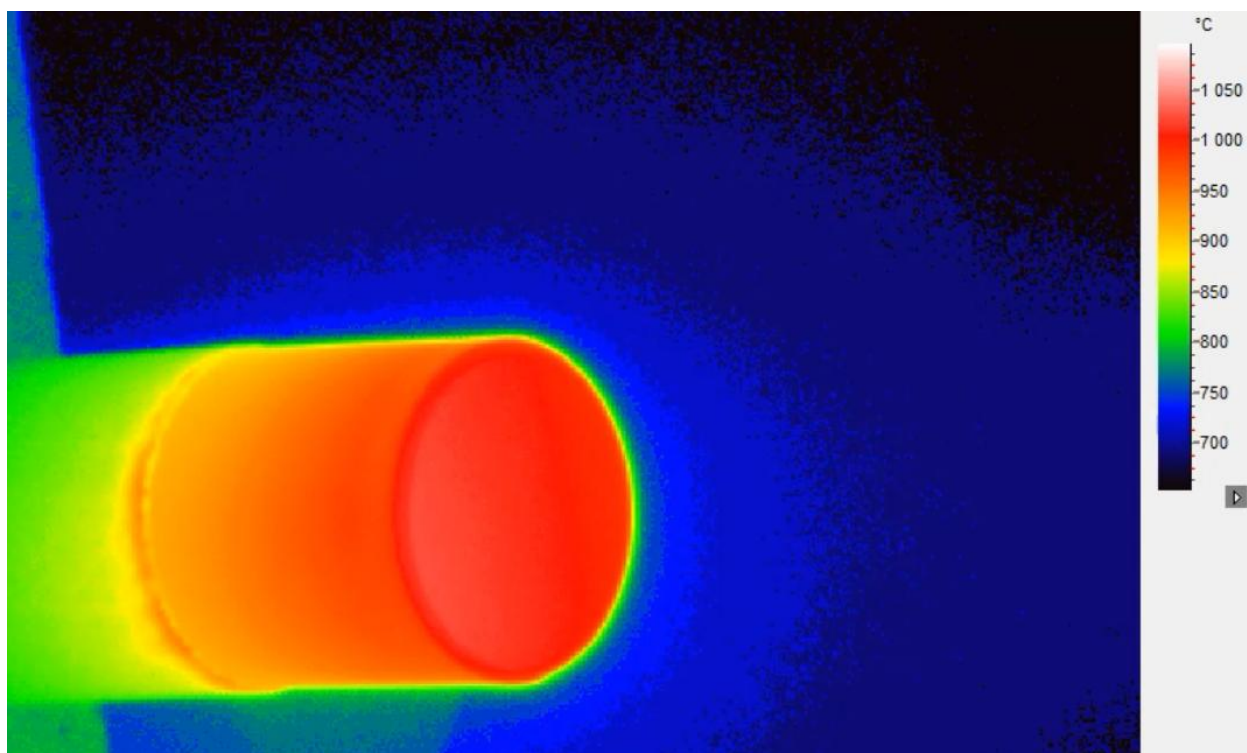


Рисунок 4.29 – Испытание контрольного образца из ВТ6



а)



б)

Рисунок 4.30 – Контрольный образец из ВТ6: а) до испытаний;
б) после испытаний в плазменной струе

После испытаний в плазменной струе контрольный образец потерял в весе 0,63 %, его масса составила 21,96 г. На рис. 4.30б наблюдается окисление и частичный износ материала образца.

Исследование термостойкости покрытия состава 30PSZ/70Al.

Перед началом испытаний образец с покрытием состава 30PSZ/70Al взвешивался для определения начальной массы, которая составила 25,82 г. Далее образец закреплялся на стенде испытаний, которое проводилось путем обдува воздушным плазмотроном при дистанции 150 мм. Испытания проводились в течение 2000 секунд при температуре 1000 ± 50 °С в режиме термоудара. Термограмма для образца с покрытием 30PSZ/70Al приведена на рис. 4.31.

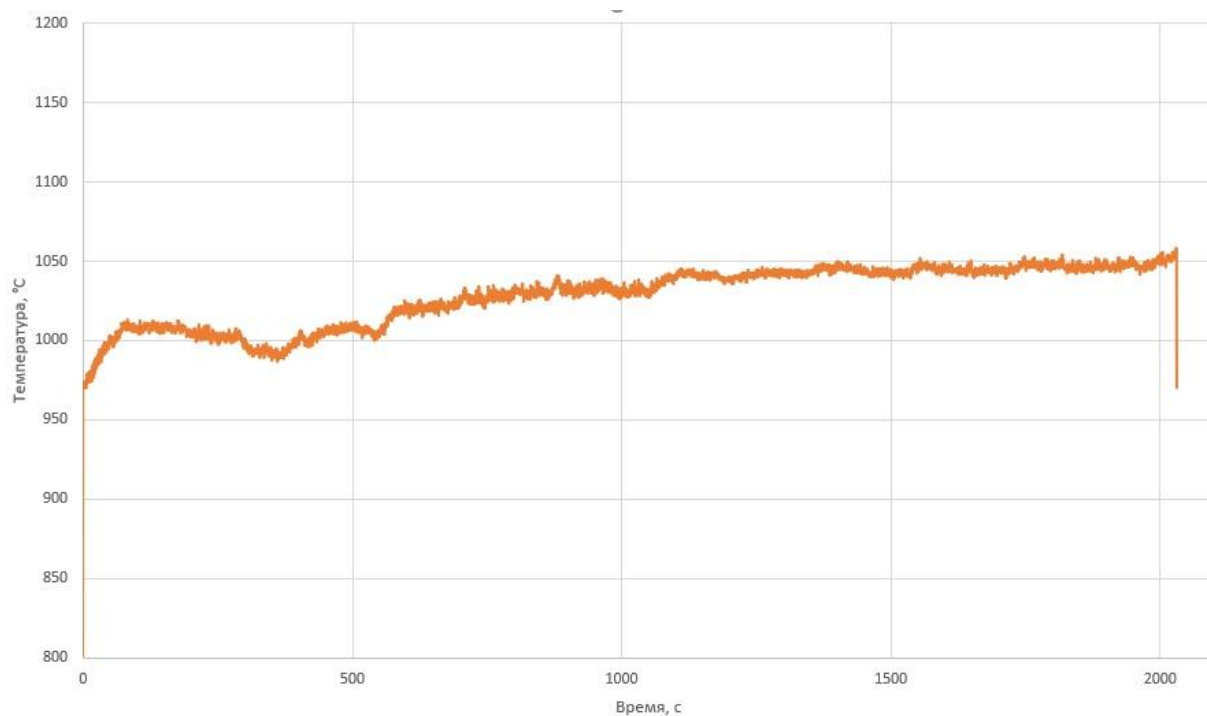


Рисунок 4.31 – Термограмма образца с покрытием 30PSZ/70Al

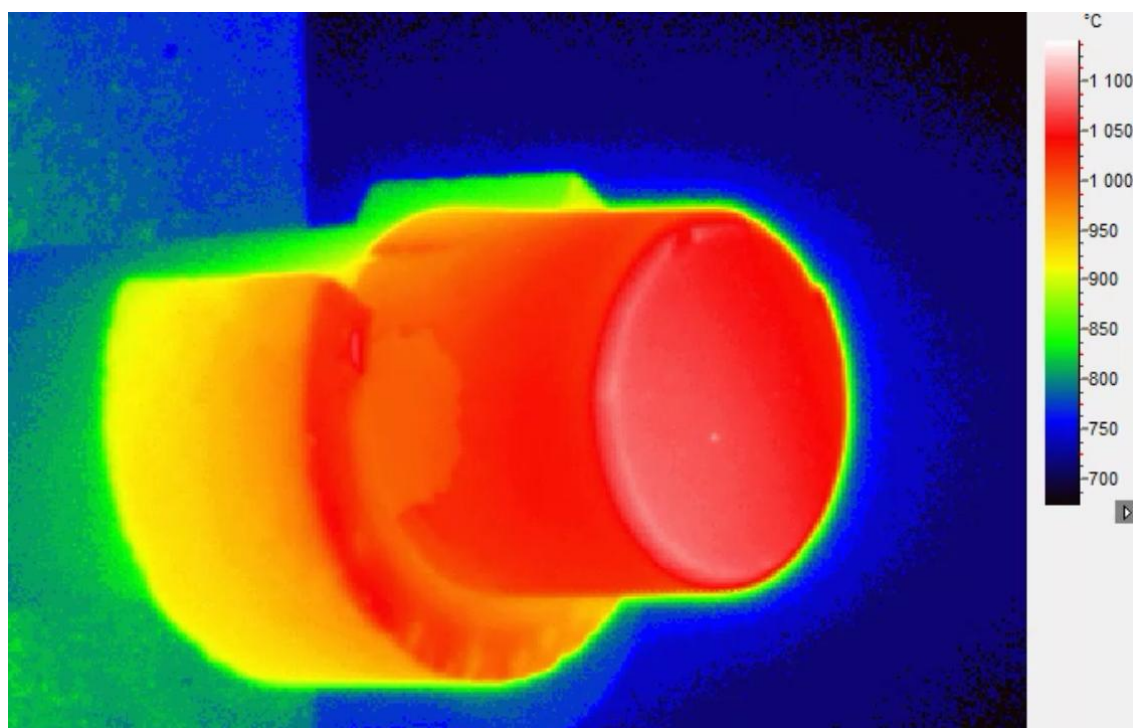


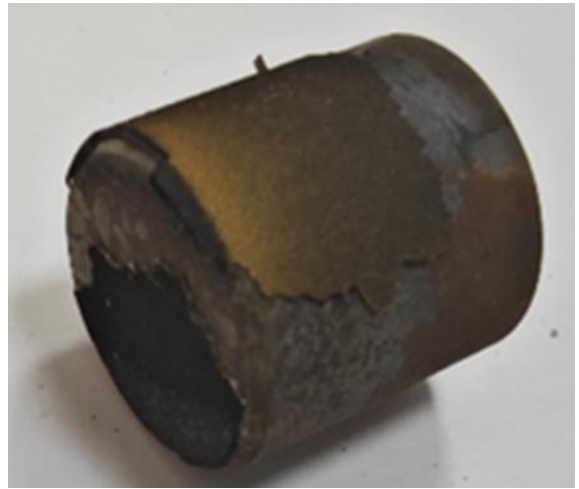
Рисунок 4.32 – Испытание образца с покрытием 30PSZ/70Al

В связи с выдержкой проведенного испытания и сохранения массы образца (25,82 г), дополнительно провели испытание при температуре 1400 ± 50 °C в течение 120 секунд. После дополнительного испытания у

образца образовались трещины и при остывании произошло отслоение покрытия. Масса образца уменьшилась и составила 25,10 г.



а)



б)

Рисунок 4.33 – Образец с покрытием 30PSZ/70Al: а) до испытаний;
б) после испытаний в плазменной струе

Исследование термостойкости покрытия состава 80PSZ/20Al.

Образец с покрытием состава 80PSZ/20Al также прошел испытания в течение 2000 секунд при температуре 1000 ± 50 °C в режиме термоудара. Термограмма для образца с покрытием 80PSZ/20Al приведена на рис. 4.34.

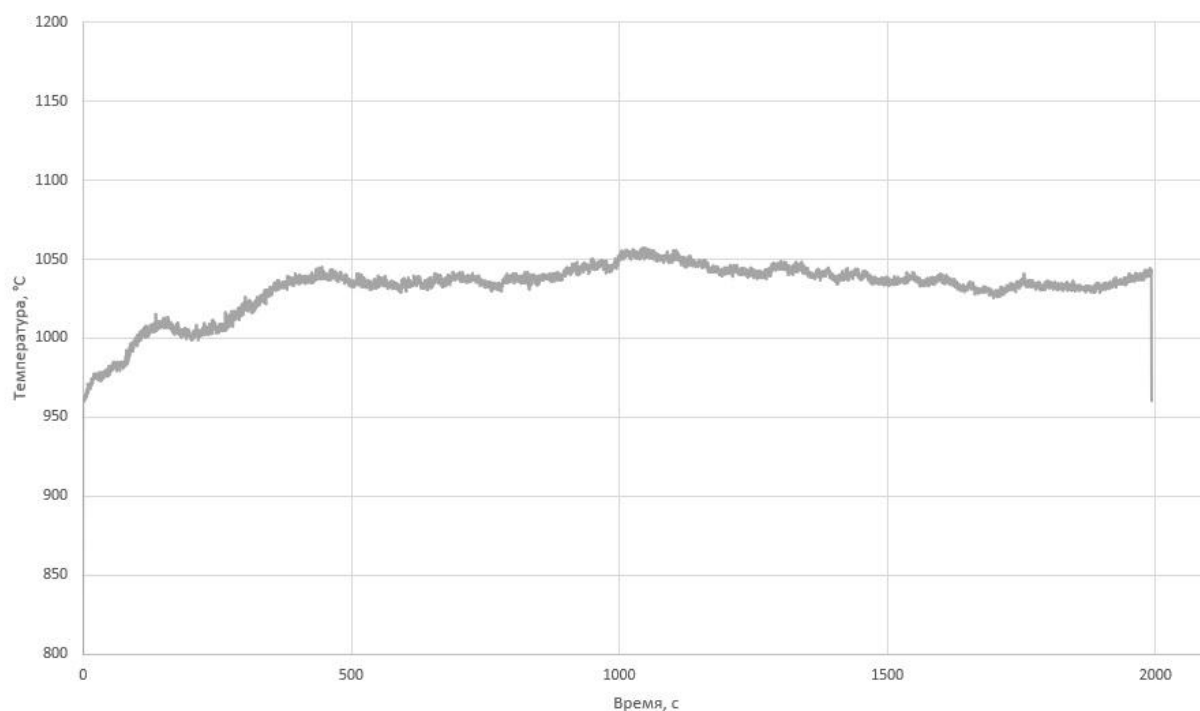


Рисунок 4.34 – Термограмма образца с покрытием 80PSZ/20Al

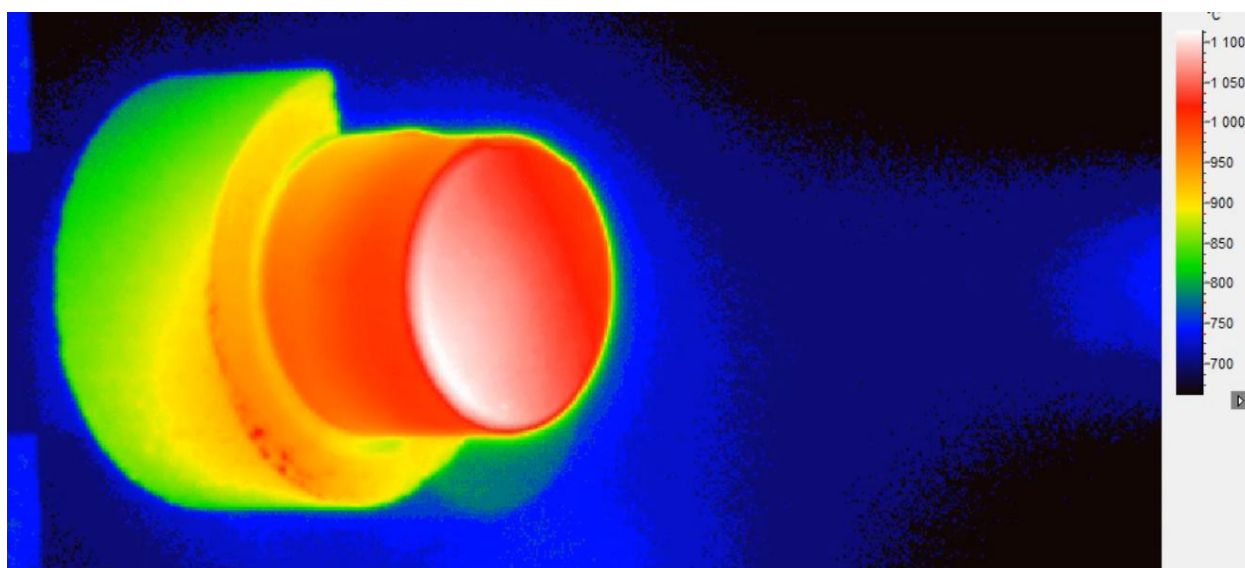


Рисунок 4.35 – Испытание образца с покрытием 80PSZ/20Al

В связи с выдержкой проведенного испытания и сохранения массы образца (26,05 г), дополнительно провели испытание при температуре 1400 ± 50 °C в течение 120 секунд. Масса образца не изменилась, что говорит об успешном прохождении дополнительного испытания.



а)



б)

Рисунок 4.36 – Образец с покрытием 80PSZ/20Al: а) до испытаний;
б) после испытаний в плазменной струе

Исследование термостойкости покрытия состава $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Образец с покрытием состава $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ прошел испытания в течение 2000 секунд при температуре 1000 ± 50 °C в режиме термоудара. Термограмма для образца с покрытием $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ приведена на рис. 4.37.

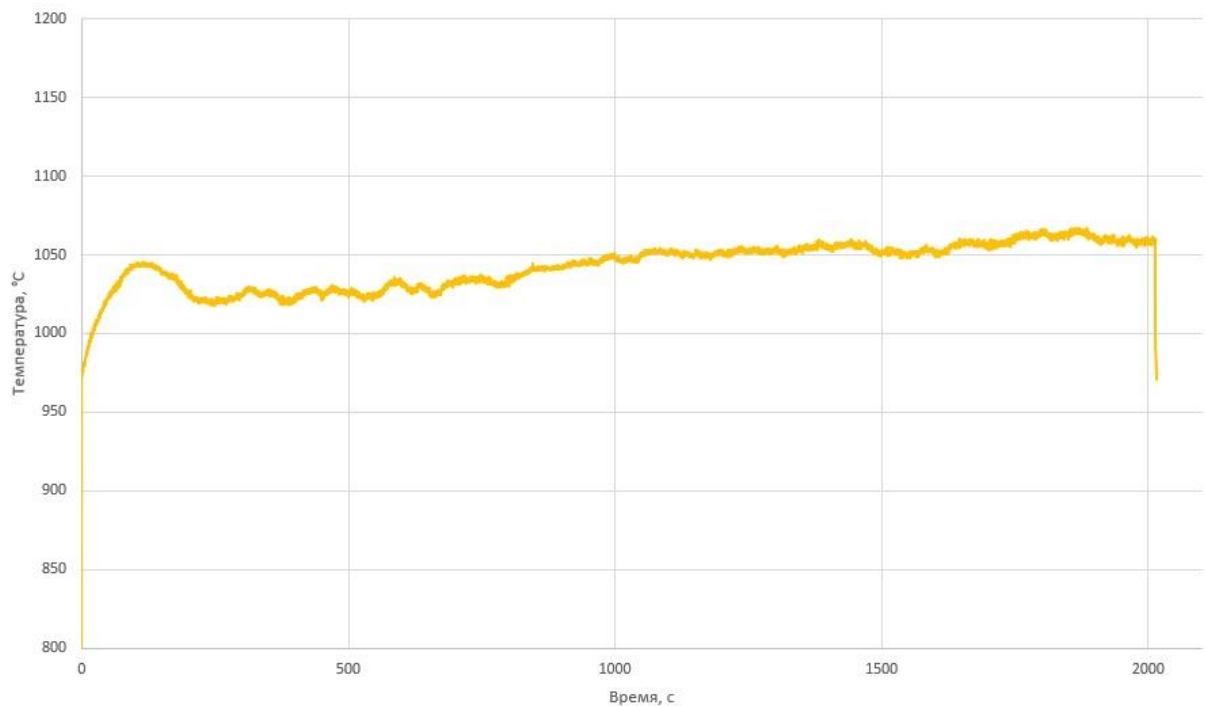


Рисунок 4.37 – Термограмма образца с покрытием $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

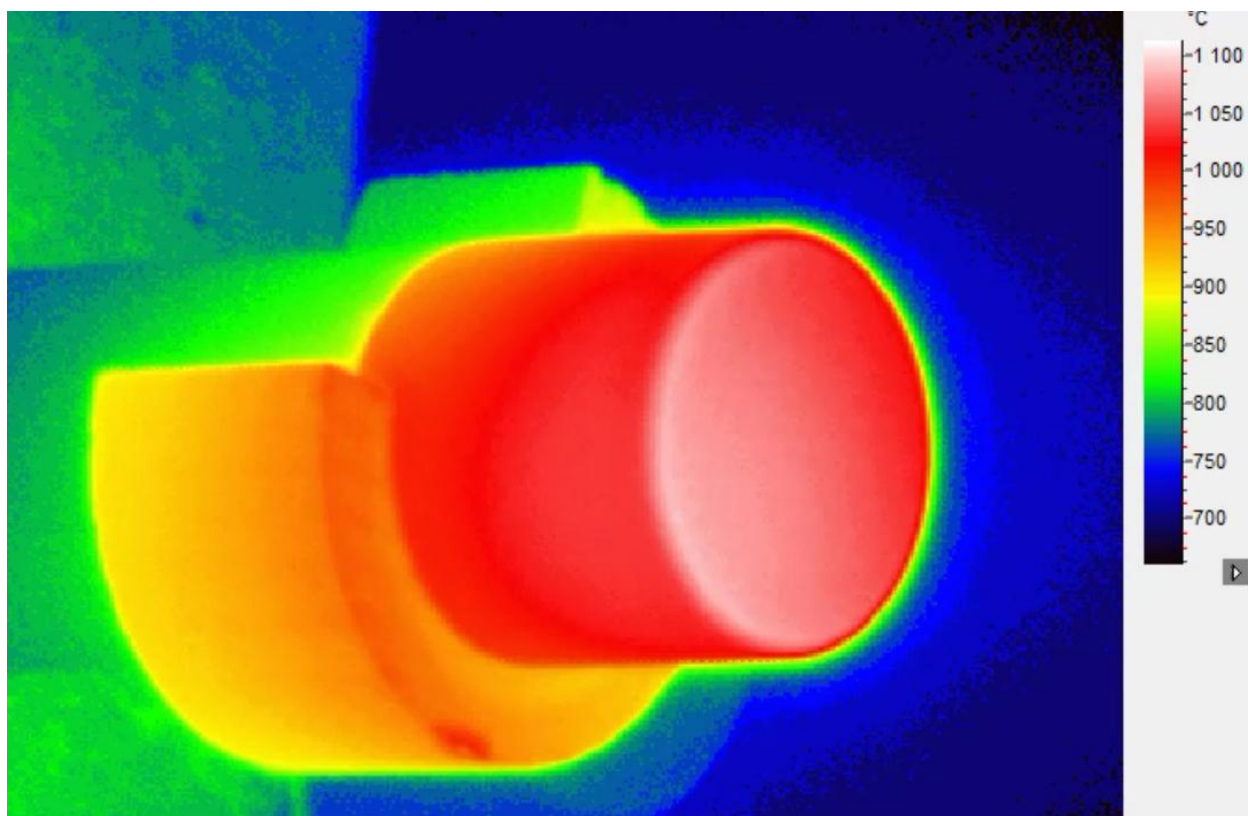


Рисунок 4.38 – Испытание образца с покрытием $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$



а)



б)

Рисунок 4.39 – Образец с покрытием $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$: а) до испытаний;
б) после испытаний в плазменной струе

Таблица 4.16 – 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	$T = 1000 \pm 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $t = 2000 \text{ с}$	22,10	21,96	0,63	Окисление и частичный износ материала образца
30PSZ/70Al	$T = 1000 \pm 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $t = 2000 \text{ с}$	25,82	25,82	-	Образец прошёл испытания
	Дополнительно $T = 1400 \pm 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $t = 120 \text{ с}$	25,82	25,10	2,79	Отслоение покрытия при испытаниях
80PSZ/20Al	$T = 1000 \pm 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $t = 2000 \text{ с}$	26,05	26,05	-	Образец прошёл испытания
	Дополнительно $T = 1400 \pm 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $t = 120 \text{ с}$	26,05	26,05	-	Образец прошёл испытания
$\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	$T = 1000 \pm 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $t = 2000 \text{ с}$	26,42	26,42	-	Образец прошёл испытания

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

4.6. Выводы по главе 4

1. Методом APS нанесены 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.

2. 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 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

3. Результаты исследования фазового состава 8-ми образцов покрытий $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ при различных режимах напыления методом APS показал наличие фазы SiO_2 . В образце № 1 наблюдается наибольшее содержание фазы SiO_2 .

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. Наиболее с равномерным распределением и с наименьшими дефектами выбрано покрытие образца № 5, которому соответствуют режимы $P = 30$ кВт, $I_k = 410$ А и расход $H = 9$ л/мин.

5. Проведены измерения адгезии покрытий состава 80PSZ/20Al, 18,5Zr/5Ca/76,5Al и $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Результаты измерения усилия отрыва покрытий от подложки составили:

- для покрытия 80PSZ/20Al с подложкой из ВТ6 – 15,56 МПа и 14,28 МПа;
- для покрытия 18,5Zr/5Ca/76,5Al с подложкой из ВТ6 – 12,39 МПа и 19,15 МПа;
- для покрытия $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ с подложкой из Х20Н80 – 3,89 МПа;

- для покрытия $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ с подложкой из ВТ6 – 3,98 МПа, 7,08 МПа, 3,67 МПа и 3,46 МПа.

6. 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 °С в течение 2 часов и при 1000 °С соответственно, а также разрушение покрытий 80PSZ/20Al и 18,5Zr/5Ca/76,5Al при 1200 °С с выдержкой 2 часа.

6. 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 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В покрытиях 30FSZ/70Al, 80PSZ/20Al и 18,5Zr/5Ca/76,5Al сохранилось количество фаз, но наблюдается изменение содержания по каждой из фаз. В покрытии 30FSZ/70Al отсутствуют взаимодействие CaO и Al_2O_3 .

7. Покрытия, полученные атмосферным напылением порошка $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ на подложки из сплава X20H80 и ситалла, после высокотемпературной рентгеновской съемки в интервале температур 200 – 900 °С имеют идентичный фазовый состав: кристаллическую фазу $\beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ с моноклинной решеткой и аморфную компоненту в количестве 53% для покрытия на X20H80 и 69% для покрытия на ситалле.

8. В интервале температур 900 – 1000 °С происходит полная кристаллизация аморфной фазы с образованием моноклинной фазы $\beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

9. Термический коэффициент линейного расширения покрытия на обеих подложках, найденный по наклону прямолинейных зависимостей периодов решетки $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ от температуры в интервале 200 – 900 °С, значительно превышает характерные для этого соединения значения ТКЛР, что обусловлено влиянием подложек с существенно более высокими значениями этого коэффициента.

10. При нагреве до 1000 °С покрытие на сплаве X20H80 отслоилось от подложки, что привело к резкому снижению периодов решетки до величин, характерных для чисто термического расширения $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, и позволило определить для него значения ТКЛР: $\alpha_a = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_b = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $\alpha_c = 2,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, которые близки к известным значениям ТКЛР для этой фазы.

11. Для покрытий на ситалле с более низким, чем у сплава X20H80, значением ТКЛР отсутствовало снижение периодов решетки при 1000 °С, поскольку отделение от подложки произошло только на стадии охлаждения.

12. Результаты измерения ТКЛР до 950 °С покрытия $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ показали незначительное повышение с максимумом в точке при температуре 600 °С и затем понижением при 950 °С до значения $4,91 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

13. Согласно проведенным испытаниям покрытий в плазменной струе при температуре $T = 1000 \pm 50 \text{ °C}$ в течение 2000 секунд все типы покрытий отстояли без изменения массы, что говорит об их работоспособности. При $T = 1400 \pm 50 \text{ °C}$ в течение 120 секунд у образца 30PSZ/70Al образовались трещины и при остывании произошло отслоение покрытия, потери массы после испытаний составили 2,79 %. При $T = 1400 \pm 50 \text{ °C}$ 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 согласно таблице 3.16 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 течение 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 покрытии 30PSZ/70Al количество фаз уменьшилось с исключением фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В покрытиях 30FSZ/70Al, 80PSZ/20Al и 18,5Zr/5Ca/76,5Al сохранилось количество фаз, но наблюдается изменение содержания по каждой из фаз. В покрытии 30FSZ/70Al отсутствует взаимодействие CaO и Al_2O_3 .

11. Покрытия, полученные атмосферным напылением порошка $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ на подложки из сплава X20H80 и ситалла, после высокотемпературной рентгеновской съемки в интервале температур 200 – 900 °C имеют идентичный фазовый состав: кристаллическую фазу $\beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ с моноклинной решеткой и аморфную компоненту в количестве 53% для покрытия на X20H80 и 69% для покрытия на ситалле. В интервале температур 900 – 1000 °C происходит полная кристаллизация аморфной фазы с образованием моноклинной фазы $\beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

12. Согласно проведенным испытаниям покрытий в плазменной струе 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.

Список литературы

1. Pawlowski L. The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings: Second Edition // Lech Pawlowski. John Wiley & Sons. – 2008. P. 647.
2. Liu D., Mu R., He L., Li S., Yang W. Failure behavior of EB-PVD YSZ thermal barrier coatings under simulated aero-engine operating conditions // Surface and Coatings Technology. – 2023. – Vol. 474(4). – Art. N 130027.
3. Wang Z., Wang Z., Zhang T., Guo W., Dai H., Ding K. Reliability evaluation of thermal barrier coatings for engine combustion chambers based on Monte-Carlo simulation // Surface and Coatings Technology. – 2022. – Vol. 44(8). P. 1–15.
4. Guy O. Rapid Nanomechanical Property Mapping of Thermal Barrier Coatings [Электронный ресурс]: Электрон. текстовые дан. – Режим доступа: <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=6229>, свободный.
5. Lashmi P.G., Ananthapadmanabhan P.V., Unnikrishnan G., Aruna S.T. Present status and future prospects of plasma sprayed multilayered thermal barrier coating systems // Journal of the European Ceramic Society. – 2020. – Vol. 40. – P. 2731–2745.
6. Reddy G.V., Rasu N.G., Kumar M.M.J., Prasad T.H. Review on Advanced Alternative Thermal Barrier Coatings (TBC's) Materials in Low Heat Rejection Engines // IJRMET. – 2016. – Vol. 6(2). – P. 27–35.
7. Liu L., Wang S., Zhang B., Jiang G., Liu H., Yang J., Wang J., Liu W. Present status and prospects of nanostructured thermal barrier coatings and their performance improvement strategies: A review // Journal of Manufacturing Processes. – 2023. – Vol. 97. – P. 12–34.
8. Song N., Wang Z., Xing Y., Zhang M., Wu P., Qian F. Evaluation of phase transformation and mechanical properties of metastable yttria-stabilized zirconia by nanoindentation // Materials. – 2019. – Vol. 12. – P. 1677.
9. Lamuta C., Di Girolamo G., Pagnotta L. Microstructural, mechanical and tribological properties of nanostructured YSZ coatings produced with different APS process parameters // Ceram Int. – 2015. – Vol. 41. – P. 8904–8914.
10. Pourshahsavari R., Yaghtin A., Hosseinabadi N. Hot corrosion and thermal shock performance of nanoparticulate YSZ coatings deposited via suspension plasma spraying (SPS) // Materials Chemistry and Physics. – 2023. – Vol. 297. – Art. N 127406.

11. Giżyński M., Chen X., Araki H., Tanaka H., Kuroda S., Watanabe M. Sintering characteristics of thermal barrier YSZ coatings made by suspension plasma spraying // *Journal Therm. Spray Technol.* – 2022. – Vol. 31. – P. 1521–1539.
12. Ridley M., Garcia E., Kane K., Sampath S., Pint B. Environmental barrier coatings on enhanced roughness SiC: Effect of plasma spraying conditions on properties and performance // *Journal of the European Ceramic Society.* – 2023. – Vol. 43(14). – P. 6473–6481.
13. Cheng Z., Yang J., Shao F., Zhong X., Zhao H., Zhuang Y. Thermal stability of YSZ coatings deposited by plasma spray-physical vapor deposition // *Coatings.* – 2019. – Vol. 9. – P. 464.
14. Yildirim C., Kaçar E., Kisacik Ö., Eseroğlu C., Doyuran H., Investigating mechanical properties of B4C films produced by magnetron sputtering PVD // *Solid State Sciences.* – 2023. – Art. N 107336.
15. Yin J., Zhang X., Feng J., Zhang X., Song J., Liu M., Zeng D., Mao J., Deng C., Deng C., Deng Z., Zhao R., Li S. Effect of powder composition upon plasma spray-physical vapor deposition of 8YSZ columnar coating // *Ceramics International.* – 2020. – Vol. 46(10B) – P. 15867–15875.
16. Liu Y., Zhen Z., Wang X., Mu R., He L., Xu Z. Thermo-physical properties, morphology and thermal shock behavior of EB-PVD thermal barrier coating with DLC YbGdZrO/YSZ system // *Materials Today Communications.* – 2023. – Vol. 35. – Art. N 106265.
17. Kebriyaei A., Rahimipour M.R., Razavi M., Herfati A.A. Effect of solution precursor on microstructure and high-temperature properties of the thermal barrier coating made by solution precursor plasma spray (SPPS) process // *J. Therm. Spray Technol.* – 2023. Vol. 32. P. 8–28.
18. Wei Z., Zhang L., Wang K., Cheng J., Hong S. Improving the long-term corrosion resistance of HVOF sprayed WC-Cr₃C₂-Ni coating by vacuum sealing with silicone resin // *Journal of materials research and technology.* – 2023. – Vol. 26. – P. 344–355.
19. Shi J., Liu S.H., Wei L.L., Li S., Liu D.R., Peng H., Guo H.B. Effects of different nano-agglomerated powders on the microstructures of PS-PVD YSZ coatings // *Ceramics International.* – 2023. – Vol. 49. – P. 2157–2166.
20. Vaßen R., Jarlio M., Steinke T. Overview on advanced thermal barrier coatings // *Surface and Coatings Technology.* – 2010. – Vol. 205(4) – P. 938–942.

21. Yuan J., Sun J., Wang J., et al. SrCeO₃ as a novel thermal barrier coating candidate for high-temperature applications // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Vol. 740. – P. 519–528.
22. Zhang J., Guo X., Jung Y.G., Knapp J. Lanthanum zirconate based thermal barrier coatings: A review // *Surface and Coatings Technology*. – 2017. – Vol. 323. – P. 18–29.
23. Горелов В.П., Беляков С.А., Абдурахимова Р.К. Фазовые переходы в моноклинном ZrO₂ // *Физика твердого тела*. – 2023. – Т. 65(3). – С. 472–477.
24. Горохова Е.О., Кулебякин А.В., Ломонова Е.Е. Синтез, структура и свойства кристаллов диоксида циркония, легированных ионами Yb³⁺ // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2016. – № 3(172). – С. 123–125.
25. Abbas H.A., Hamad F.F., Mohamad A.K., Hanafi Z.M., Kilo M. Structural properties of zirconia doped with some oxides // *Diffus. Fundam.* – 2008. – Vol. 8(7). – P. 1–8.
26. Yang P., An Y., Yang D., Li Y., Chen J. Structure, thermal properties and hot corrosion behaviors of Gd₂Hf₂O₇ as a potential thermal barrier coating material // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 46(13) – P. 21367–21377.
27. Zhang Z., Hu C.C., Chen H., Ren Z.P., He J. Effects of reactive elements and Pt doping on the adhesive strength and tension property of α -Al₂O₃/γ'-Ni₃Al-S interface // *Materials Today Communications*. – 2023. – Vol. 37. – Art. N 107248.
28. Chen D., Lu J., Sun C. et al. Microstructure and Thermal Cycling Behavior of Ta₂O₅ and Y₂O₃ Co-doped ZrO₂ Coatings // *J Therm Spray Tech.* – 2023. – Vol. 32. – P. 1327–1337.
29. Xue Z., Zhou L., et al. Preparation and sintering behavior of GdYb-YSZ nanostructured thermal barrier coating // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2023. – Vol. 26. – P. 7237–7247.
30. Keyvani A., Mostafavi N., Bahamirian M., Sina H., Rabiezadeh A. Synthesis and phase stability of zirconia-lanthania-ytterbia-ytria nanoparticles; a promising advanced TBC material // *Journal of Asian Ceramic Societies*. – 2020. – Vol. 8(2) – P. 336–344.
31. Zhao P., Zheng H., et al. CMAS corrosion resistant of La³⁺-Yb³⁺-Ce⁴⁺ co-doped ZrO₂ based TBCs: Experimental and theoretical research // *Ceramics International*. – 2023. – Vol. 49(11). – P. 19402–19411.

32. Dudnik E., Lakiza S., Hrechanyuk I., et al. Thermal Barrier Coatings Based on ZrO_2 Solid Solutions // Powder Metall Met Ceram. – 2020. – Vol. 59. – P. 179–200.
33. Nevarez-Rascon A., Gonzalez-Llopez S., Acosta-Torres L.S., Nevarez-Rascon M.M., Orrantia-Borunda E. Synthesis, biocompatibility and mechanical properties of ZrO_2 – Al_2O_3 ceramics composites // Dental Materials Journal. – 2016. – Vol. 35(3). – P. 392.
34. Moraes M. C., Elias C. N., Filho J. D. et al. Mechanical properties of alumina– zirconia composites for ceramic abutments // Mater. Res. – 2004. – Vol. 7 (4). – P. 643–649.
35. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. // М.: Химия. – 1988. – С. 464.
36. Hannik R. H. J., Kelly P. M., Muddle B. C. Transformation toughening in zirconia containing ceramics // Amer. Ceram. Soc. – 2000. – Vol. 83(3). – P. 461–487.
37. Комоликов Ю.И., Кашеев И.Д., Хрустов В.Р. Спекание композиционно керамики на основе порошков оксидов циркония и алюминия // Новые огнеупоры. – 2015. – № 1(8). – С. 47–49.
38. Oberste Berghaus J., Legoux J.G., Moreau C., Tarasi F., Chráska T. Mechanical and Thermal Transport Properties of Suspension Thermal-Sprayed Alumina-Zirconia Composite Coatings // J. Therm. Spray Technol. – 2007. – Vol. 17. – P. 91–104.
39. Chen D., Jordan E.H., Gell M. Microstructure of Suspension Plasma Spray and Air Plasma Spray Al_2O_3 - ZrO_2 Composite Coatings // J. Therm. Spray Technol. – 2009. – Vol. 18. – P. 421–426.
40. Chen D., Jordan E.H., Gell M. Solution precursor high-velocity oxy-fuel spray ceramic coatings // J. Eur. Ceram. Soc. – 2009. – Vol. 29. – P. 3349–3353.
41. Chevalier J., De Aza A.H., Fantozzi G., Schehl M., Torrecillas R. Extending the lifetime of ceramic orthopaedic implants // Adv. Mater. – 2000. – Vol. 12. – P. 1619–1621.
42. Chellaganesh D., Adam Khan M., Winowlin Jappes J. T. Thermal barrier coatings for high temperature applications – A short review // Materialstoday: proceedings. – 2021. – Vol. 45(2). – P. 1529–1534.
43. Uchida N. A review of thermal barrier coatings for improvement in thermal efficiency of both gasoline and diesel reciprocating engines // International Journal of Engine Research – 2020. – Vol. 23(1). – P. 3–19.

44. Yuan J., Zhou X., et al. Plasma sprayed 18mol% $\text{YO}_{1.5}$ stabilized hafnia as potential thermal barrier coating // *Ceramics International*. – 2021. – Vol. 47(10). – P. 14515–14526.
45. Zhang H., Zeng J., et al. Spray power-governed microstructure and composition, and their effects on properties of lanthanum-cerium-tantalum-oxide thermal barrier coating // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 46(11). – P. 18114–18122.
46. Zhou L., Li F., et al. High-entropy thermal barrier coating of rare-earth zirconate: A case study on $(\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ prepared by atmospheric plasma spraying // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2020. – Vol. 40(15). – P. 5731–5739.
47. Sun M., Sui Y., et al. Theoretical investigation of mechanical and thermal properties of $\text{RE}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ($\text{RE}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Pm}$ and Sm) pyrochlore oxides // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45(9). – P. 12101–12105.
48. Zheng Q., Chen L., et al. Potential thermal barrier coating materials: $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}$) compounds // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Vol. 855. – Art. N 157408.
49. Che J., Wang X., et al. Outstanding sintering resistance in pyrochlore-type $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ for thermal barrier coatings material // *Ceramics International*. – 2021. – Vol. 47(5). – P. 6996–7004.
50. Ren K., Wang Q., et al. Multicomponent rare-earth cerate and zirconocerate ceramics for thermal barrier coating materials // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2021. – Vol. 41(2). – P. 1720–1725.
51. Parchovianská I., Parchovianský M., Pecušová B., Hanzel O., Pakseresht A. Synthesis and Characterization of Fluorite-Type $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ Plasma Sprayable Powder for TBCs Application // *Materials*. – 2022. – Vol. 15. – P. 4007.
52. Zhong X., Zhu T., et al. Effect of microstructure evolution and crystal structure on thermal properties for plasma-sprayed RE_2SiO_5 ($\text{RE} = \text{Gd}, \text{Y}, \text{Er}$) environmental barrier coatings // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2021. – Vol. 85. – P. 141–151.
53. Dharuman N., Arulmozhi M., Babu M.S. et al. Investigations on oxidation, hot corrosion and thermal gradient performance of low $k\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ thermal barrier coating // *Bull Mater Sci*. – 2021. – Vol. 44. – P. 8.
54. Liu, Y., Cooper, V. R., Wang, B., Xiang, H., Li, Q., Gao, Y., Liu, B. Discovery of ABO_3 perovskites as thermal barrier coatings through high-throughput

first principles calculations // *Materials Research Letters*. – 2019. – Vol. 7(4). – P. 145–151.

55. Xiaoge C., Kui L., et al. Thermophysical properties of $\text{Ca}_3\text{Ln}_3\text{Ce}_7\text{Ta}_2\text{O}_{26.5}$ (Ln=Gd and Yb) oxides for thermal barrier coating applications // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 46(9). – P. 14273–14277.

56. Goto T. A review: structural oxide coatings by laser chemical vapor deposition // *J. Wuhan University of Technology*. – 2016. – Vol. 31(1). – P. 1–5.

57. Goto T. Integration of multifunctional properties in thermal barrier coatings by chemical vapor deposition // *Ceramic Integration and Joining Technologies: from Macro to Nanoscale*. 1st. ed. Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley & Sons, Inc. – 2011. – P. 393–413.

58. Яковчук К.Ю., Рудой Ю.Э., Нероденко Л.М., Оноприенко Е.В., А.О. Ахтырский А. О. Влияние кривизны поверхности подложки на структуру и свойства термобарьерных, конденсационных покрытий // *Электронно-лучевые процессы*. – 2011. – № 1. – С. 22–29.

59. Higuera F.J., Belzunce A., Carriles S. Influence of the thermal-spray procedure on the properties of a nickel-chromium coating // *Journal Of Materials Science*. – 2002. – Vol. 37. – P. 649–654.

60. Scrivani A., Bardi U., Carrafiello L., Lavacchi A., Niccolai F., Rizzi G. A Comparative Study of High Velocity Oxygen Fuel, Vacuum Plasma Spray, and Axial Plasma Spray for the Deposition of CoNiCrAlY Bond Coat Alloy // *Journal of Thermal Spray Technology*. – 2003. – Vol. 12(4). – P. 504–507.

61. Lina J., Stinnett T. C., Lina J. Development of thermal barrier coatings using reactive pulsed dc magnetron sputtering for thermal protection of titanium alloys // *Surface & Coatings Technology*. – 2020. – Vol. 403. – Art. N 126377.

62. Liu Y., Liu B., Xiang H., et al. Theoretical investigation of anisotropic mechanical and thermal properties of ABO_3 (A=Sr, Ba; B=Ti, Zr, Hf) perovskites // *J Am Ceram Soc*. – 2018. – Vol. 101. – P. 3527–3540.

63. Yamanaka S., Kurosaki K., Oyama T., Muta H., Uno M., Matsuda T., Kobayashi S.I. Thermophysical Properties of Perovskite-Type Strontium Cerate and Zirconate // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2005. – Vol. 88. – P. 1496–1499.

64. Ahtee M., Glazer A. M., Hewat A. W. High-temperature phases of SrZrO_3 // *Acta Cryst*. – 1978. – Vol. 34. – P. 752–758.

65. Yamanaka S., Kurosaki K., et al. Thermal properties of SrCeO_3 // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2003. – Vol. 352(1–2). – P. 52–56.
66. Shishkin R. A., Reznitskikh O. G., et al. Properties of $\text{SrCe}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_3$ (M = La, Pr, Y, Sn) thermal barrier materials // *Ceramics International*. – 2022. – Vol. 48(18). – P. 27003–27010.
67. Padture, N.P. Advanced structural ceramics in aerospace propulsion // *Nature Mater.* – 2016. – Vol. 15. – P. 804–809.
68. Liu J., Zhang L., Liu Q., Cheng L., Wang Y. Structure design and fabrication of environmental barrier coatings for crack resistance // *J. Eur. Ceram.* – 2014. – Vol. 34. – P. 2005–2012.
69. Xu Y., Hu X., Xu F., Li, K. Rare earth silicate environmental barrier coatings: Present status and prospective // *Ceram. Int.* – 2017. – Vol. 43. – P. 5847–5855.
70. Richards B.T., Young K.A., de Francqueville F., Sehr S., Begley M.R., Wadley H.N.G. Response of ytterbium disilicate–silicon environmental barrier coatings to thermal cycling in water vapor // *Acta Mater.* – 2016. – Vol. 106. – P. 1–14.
71. Richards B.T., Zhao H., Wadley H.N.G. Structure, composition, and defect control during plasma spray deposition of ytterbium silicate coatings // *J. Mater. Sci.* – 2015. – Vol. 50. – P. 7939–7957.
72. Eaton H., Linsey G., Sun Y., More K., Kimmel J., Price J. EBC Protection of SiC/SiC Composites in the Gas Turbine Combustion Environment-Continuing Evaluation and Refurbishment Considerations // *Am. Soc. Mech. Eng.* – 2001. – Vol. 512. – P. 4–7.
73. Boakye E., Mogilevsky P., Hay R., Cinibulk M. Rare-Earth Disilicates as Oxidation-Resistant Fiber Coatings for Silicon Carbide Ceramic-Matrix Composites // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2011. – Vol. 94(28). – P. 1716–1724.
74. Lee K., Fox D., Bansal N. Rare Earth Silicate Environmental Barrier Coatings for SiC/SiC Composites and Si_3N_4 Ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2005. – Vol. 25. – P. 1705–1715.
75. Maier N., Nickel K., Rixecker G. High Temperature Water Vapour Corrosion of Rare Earth Disilicates $(\text{Y,Yb,Lu})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ in the Presence of $\text{Al}(\text{OH})_3$ Impurities // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2007. – Vol. 27(7). – P. 2705–2713.
76. Maqsood A., Ul-Haq I. Preparation of Rare Earth Disilicates and Their X-ray Diffraction Studies // *J. Mater. Sci. Lett.* – 1987. – Vol. 6. – P. 1095–1097.

77. Ramasamy S., Tewari S., Lee K., Bhatt R., Fox D., Slurry Based Multilayer Environmental Barrier Coatings for Silicon Carbide and Silicon Nitride Ceramics-II. Oxidation Resistance // *Surf. Coat. Technol.* – 2010. – Vol. 205. – P. 266–270.
78. Richards B., Wadley H. Plasma Spray Deposition of Tri-Layer Environmental Barrier Coatings // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2014. – Vol. 34(12). – P. 3069–3083.
79. Wang S., Lu Y., Chen Y.X. Synthesis of single-phase β -Yb₂Si₂O₇ and properties of its sintered bulk // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* – 2015. – Vol. 12. – P. 1140–1147.
80. Lu M., Xiang H.M., Feng Z.H., Wang X.Y., Zhou Y.C., Smialek J. Mechanical and thermal properties of Yb₂SiO₅: A promising material for T/EBCs applications // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2016. – Vol. 99. – P. 1404–1411.
81. Li Y., Luo Y., Tian Z., Wang J. Theoretical exploration of the abnormal trend in lattice thermal conductivity for monosilicates RE₂SiO₅ (RE = Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu) // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2018. – Vol. 38. – P. 3539–3546.
82. Tian Z., Zheng L., Wang J., Wan P., Li J., Wang J. Theoretical and experimental determination of the major thermo-mechanical properties of RE₂SiO₅ (RE = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, and Y) for environmental and thermal barrier coating applications // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2016. – Vol. 36. – P. 189–202.
83. Zhong X., Niu Y., Li H., Zhou H., Dong S., Zheng X., Ding C., Sun, J. Thermal shock resistance of tri-layer Yb₂SiO₅/Yb₂Si₂O₇/Si coating for SiC and SiC-matrix composites // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2018. – Vol. 101. – P. 4743–4752.
84. Xiao J., Chen W., Wei L., He W., Guo H. Mechanical properties and thermal conductivity of ytterbium-silicate-mullite composites // *Materials.* – 2020. – Vol. 14. – P. 671–681.
85. Winterer M. Nanocrystalline ceramics: synthesis and structure // Springer Series in Materials Science. – 2013.
86. Byrappa K., Adschiri T. Hydrothermal technology for nanotechnology // *Progr. Crys. Growth Character. Mater.* – 2007. – Vol. 53(2). – P. 117–166.
87. Tyagi B., Sidhpuria K., Shaik B., et al. Synthesis of nanocrystalline zirconia using sol-gel and precipitation techniques // *Ing. Eng. Chem. Res.* – 2006. – Vol. 45(25). – P. 8643–8650.
88. Wright J.D., Sommerdijk N.A.J.M. Sol-gel materials: chemistry and applications // CRC Press. – 2001. – P. 125.

89. Viazzi C., Deboni A., Ferreira J.Z., et al. Synthesis of yttria-stabilized zirconia by sol-gel route: influence of experimental parameters and large-scale production // *Sol. State Sci.* – 2006. – Vol. 8(9). – P. 1023–1028.
90. Shukla S., Seal S., Vanfleet R. Sol-gel synthesis and phase evolution behavior of sterically stabilized nanocrystalline zirconia // *J. Sol Gel Sci. Technol.* – 2003. – Vol. 27(2). – P. 119–136.
91. Nawale A.B., Kulkarni N., Karmakar S., et al. Phase controlled structure formation of the nanocrystalline zirconia using thermal plasma technique // *J. Phys. Conf. Ser.* – 2010. – Vol. 208(1). – Art. N 012121.
92. Ma T., Huang Y., Yang J., et al. Preparation of spherical zirconia powder in microemulsion system and its densification behavior // *Mater. Design.* – 2004. – Vol. 25(6). – P. 515–519.
93. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling // *Progress in Materials Science.* – 2004. – Vol. 46. – P. 466.
94. Стройков И.И., Скворцов А.М. Разработка лабораторной технологии получения нанокомпозитных пленок на кремниевых подложках // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики.* – 2007. – № 40. – С. 90–94.
95. Zakeri M., Razavi M., Rahimipour M.R., et al. Effect of ball to powder ratio on the ZrO_2 phase transformations during milling // *Phys. B Cond. Matter.* – 2014. – Vol. 444. – P. 49–53.
96. Abdelkader A.M., Daher A., El Kashef E. Novel decomposition method for zircon // *J. Alloy Compd.* – 2008. – Vol. 460(1–2). – P. 577–580.
97. El Barawy K.A., El Tawil S.Z., Francis A.A. Production of zirconia from zircon by thermal reaction with calcium oxide // *J. Ceram. Soc. Jap.* – 1999. – Vol. 107(2). – P. 97–102.
98. Александров В.И., Осико В.В., Прохоров Н.М. Новый метод получения тугоплавких монокристаллов и плавленых керамических материалов // *Вестник АН СССР.* – 1973. – № 12. – С. 29–39.
99. Багдасаров Х.С. Высокотемпературная кристаллизация из расплава // М.: ФИЗМАТЛИТ. – 2004. – С. 160.
100. Петров Ю.Б., Шкульков А.В., Печенков А.Ю. и др. Высокочистые вещества. – 1989. – № 3. – С. 136.
101. Кузьминов Ю.С., Осико В.В. Фианиты, основы технологии, свойства, применение // М.: Наука. – 2001. – С. 280.

102. Агаркова Е. А., Борик М. А., и др. Структура, механические и транспортные свойства кристаллов диоксида циркония, частично стабилизированного оксидами скандия и иттрия // Неорганические Материалы. – 2019. – № 55(7). – С. 793–798.

103. Кузьминов Ю.С., Ломонова Е.Е., Осико В.В. Тугоплавкие материалы из холодного тигля // М.: Наука. – 2004. – С. 369.

104. Митрофанов А.Л., Ленковец А.С., Колотенко И.Р., Лозован А.А. Оценка возможности использования тугоплавких оксидов металлов для стабилизации диоксида циркония, путем высокочастотного переплава с последующим размолотом // Авиация и космонавтика. – 2020. – № 19. – С. 689–690.

105. Жигачев А.О., Головин Ю.И. и др. Керамические материалы на основе диоксида циркония // Москва: ТЕХНОСФЕРА. – 2018. – С. 358.

106. Митрофанов, А. Л., Ленковец А.С. Анализ технологий получения порошков оксидов для применения в жаростойких покрытиях // Быстрозакаленные материалы и покрытия – 2021. – № 18. – С. 362–366.

107. Митрофанов, А. Л., Лозован А.А. Обзор и преимущество опытно-промышленной технологии получения диоксида циркония, стабилизированного оксидом кальция / Гагаринские чтения. – 2021. – № 47. – С. 889.

108. Митрофанов, А. Л., Колотенко И.Р. Сравнение технологий получения электроплавленного порошка на основе диоксида циркония, применяемых на промышленных производствах // Новые материалы и технологии в ракетно-космической, авиационной и других высокотехнологичных отраслях промышленности. – 2020. – № 16. – С. 8–16.

109. Li C., Ma Y., et al. Self-toughening behavior of nano yttria partially stabilized hafnia ceramics // Ceramics International. – 2019. – Vol. 45(17). – P. 21467–21474.

110. Hostaša, J., Pabst, W., Matějček, J. Thermal Conductivity of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ Composite Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. – 2011. – Vol. 94. – P. 4404–4409.

111. Yu Y., Guo F., et al. Low thermal conductivity and thermal radiation of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramics with hierarchical structure above 1000 K // Ceramics International. – 2023. – Vol. 49(15). – P. 25875–25885.

112. Liu D., Shi B., Geng L., et al. High-entropy rare-earth zirconate ceramics with low thermal conductivity for advanced thermal-barrier coatings // *J Adv Ceram.* – 2022. – Vol. 11. – P. 961–973.
113. Zhu S., Zhu J., Ye S., Yang K., Li M., Wang H., et al. High-entropy rare earth titanates with low thermal conductivity designed by lattice distortion // *J Am Ceram Soc.* – 2023. – Vol. 106. – P. 6279–6291.
114. Zhang Z., Peng F., et al. Rare-earth cerates with a high coefficient of thermal expansion and excellent CMAS corrosion resistance obtained through high-entropy designing // *Journal of Materials Research and Technology.* – 2023. – Vol. 26. – P. 4179–4190.
115. Yang P., An Y., et al. Structure, thermal properties and hot corrosion behaviors of $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ as a potential thermal barrier coating material // *Ceramics International.* – 2020. – Vol. 46(13). – P. 21367–21377.
116. Vassen R., Cao X., Tietz F., Basu D., Stöver, D. Zirconates as New Materials for Thermal Barrier Coatings // *Journal of the American Ceramic Society.* – 2000. – Vol. 83. – P. 2023–2028.
117. Shishkin R.A. Structure and thermal properties of $\text{SrCe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ ($x=0.1 \dots 0.5$) as a promising thermal barrier coating // *Ceramics International.* – 2023. – Vol. 49(19). – P. 31539–31548.
118. Sun Z., Wang J., et al. Mechanical properties and damage tolerance of Y_2SiO_5 // *Journal of the European Ceramic Society.* – 2008. – Vol. 28(15). – P. 2895–2901.
119. Sun Z., Li M., et al. Thermal properties of single-phase Y_2SiO_5 // *Journal of the European Ceramic Society.* – 2009. – Vol. 29(4). – P. 551–557.
120. Sun Z., Zhou Y., Wang J., Li M. $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, a Machinable Silicate Ceramic: Mechanical Properties and Machinability // *Journal of the American Ceramic Society.* – 2007. – Vol. 90. – P. 2535–2541.
121. Sun Z., Zhou Y., Wang J., Li M. Thermal Properties and Thermal Shock Resistance of $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ // *Journal of the American Ceramic Society.* – 2008. – Vol. 91. – P. 2623–2629.
122. Jiang B., Fang M.H., et al. Mechanical and thermal properties of $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ // *Materials Research Bulletin.* – 2010. – Vol. 45(10). – P. 1506–1508.
123. Nazipov, D.V. First-Principles Study of Elastic Properties of Rare-Earth Oxyorthosilicates R_2SiO_5 // *Phys. Status Solidi.* – 2021. – Vol. 258. – Art. N 2100181.

124. Anton R., Leisner V., Laska N., Schulz U. Reactive sputtered ytterbium silicate environmental barrier coatings for protection of Mo-Si-based alloys // Coatings. – 2022. – Vol. 12. – P. 1086.

125. Leite M.L., Viard A., Galusek D., Motz G. In situ generated β -Yb₂Si₂O₇ containing coatings for steel protection in extreme combustion environments // Advanced Materials Interfaces. – 2021. – Vol. 8. – P. 1–14.

126. Система атмосферного пламенного напыления АР 200 [Электронный ресурс]: Электрон. текстовые дан. – Режим доступа: <https://irobs.ru/catalog/ustanovka-plazmennogo-napyleniya-ar-200/?ysclid=mdd6oga2z1751751861>, свободный.

127. Митрофанов А. Л., Лозован А.А. Получение порошка полностью стабилизированного диоксида циркония методом индукционного переплава в «холодном» тигле // Гагаринские чтения. – 2023. – № 49. – С. 581–582.

128. Горелов В.П. Высокотемпературные фазовые переходы в ZrO₂ // Физика твердого тела. – 2019. – № 7. – С. 1346–1351.

129. Stubican V.S., Ray S.P. Phase equilibria and ordering in the system ZrO₂ - CaO // J. Am. Ceram. Soc. – 1977. – Vol. 60(11–12). – P. 534–537.

130. Митрофанов А.Л., Лозован А.А., Иванов Н.А., Ленковец А.С. Плазменное нанесение покрытий на основе порошков системы ZrO₂ – Al₂O₃, полученных методом высокочастотного переплава // Вакуумная техника и технологии. – 2022. – № 22. – С. 236–239.

131. Митрофанов А.Л., Лозован А.А., Самохин Д.Б. Исследование фазового состава керамики системы ZrO₂-Al₂O₃, полученной методом индукционного переплава в холодном тигле // Быстрозакаленные материалы и покрытия. – 2023. – № 20. – С. 48–52.

132. Митрофанов А.Л., Лозован А.А., Сухова Т.С. Синтез порошков системы ZrO₂ - CaO - Al₂O₃, полученных методом индукционного переплава в "холодном" тигле // Быстрозакаленные материалы и покрытия. – 2024. – № 21. – С. 20–24.

133. Митрофанов А. Л., Лозован А.А., Бецофен С.Я. Получение порошков тройной системы ZrO₂ - CaO - Al₂O₃ методом индукционного переплава в «холодном» тигле // Вакуумная техника и технологии. – 2024. – № 31. – С. 302–304.

134. Соколов А.Н., Ашимов У.Б., Болотов А.В. и др. Плавленные огнеупорные оксиды // – М.: Металлургия. – 1988. – С. 232.

135. Al Nasiri N., Patra N., Horlait D., Jayaseelan D.D., Lee W.E. Thermal properties of rare-earth monosilicates for EBC on Si-based ceramic composites // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2016. – Vol. 99. – P. 589–596.
136. Di Iorio G., Paglia L., Pedrizzetti G., Genova V., Marra F., Bartuli C., Pulci G. Ytterbium disilicate/monosilicate multilayer environmental barrier coatings: Influence of atmospheric plasma spray parameters on composition and microstructure // *Coatings*. – 2023. – Vol. 13. – P. 1602.
137. Xu Y., Hu X., Xu F., Li K. Rare earth silicate environmental barrier coatings: Present status and prospective // *Ceramics International*. – 2017. – Vol. 43. – P. 5847–5855.
138. Перепелицын В.А., Пермикина Н.М. Огнеупоры на основе гексаалюмината кальция // *Вестник УГТУ*. – 2000. – № 1. – С. 84.
139. 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*. – 2004. – P. 342.
140. Митрофанов А.Л., Лозован А.А., Бецофен С.Я., Ленковец А.С. Исследование фазового состава плазменного покрытия системы $ZrO_2 - Al_2O_3$ // *Вакуумная техника и технологии*. – 2023. – № 30. С. 160–163.
141. Leite M.L., Viard A., Galusek D., Motz G. In situ generated β - $Yb_2Si_2O_7$ containing coatings for steel protection in extreme combustion environments // *Advanced Materials Interfaces*. – 2021. – Vol. 8. – Art. N 2100384.
142. Митрофанов А.Л., Лозован А.А., Бецофен С.Я., Ленковец А.С., Савушкина С.В., Ашмарин А.А. Исследование влияния температуры на структуру и фазовый состав покрытий $Yb_2Si_2O_7$, нанесенных атмосферным плазменным напылением на подложки из сплава X20H80 и ситалла // *Деформация и разрушение материалов*. – 2025. – № 8. – С. 18–25.
143. Zhou Y.C., Zhao C., Wang F., Sun Y.J., Zheng L.Y., Wang X.H. Theoretical prediction and experimental investigation on the thermal and mechanical properties of bulk β - $Yb_2Si_2O_7$ // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2013. – Vol. 96. – P. 3891–3900.
144. Garcia E., Garces H.F., Turcer L.R., Bale H., Padture N.P., Sampath S. Crystallization behavior of air-plasma-sprayed ytterbium-silicate-based environmental barrier coatings // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2021. – Vol. 41. – P. 3696–3705.

ПРИЛОЖЕНИЯ

**УТВЕРЖДАЮ**Заместитель генерального
директора АО «Композит»
 М.С. Гусаков
«8» сентября 2025 г.
АКТ**об изготовлении**

порошков для плазменного напыления составов

30PZS/70Al, 80PSZ/20Al, Yb₂Si₂O₇

от 02.06.2025 № 0140-167/1

«8» сентября 2025 г.

г. Королев

Настоящий Акт составлен о том, что в ходе выполнения диссертационной работы Митрофанова Андрея Леонидовича, методом индукционного переплава в холодном тигле изготовлены порошки для плазменного напыления составов 30PZS/70Al, 80PSZ/20Al, Yb₂Si₂O₇ фракцией 40-63 мкм в количестве 1 кг для каждого состава.



а

б

в

Рисунок 1 – Внешний вид порошков для плазменного напыления
а - 30PZS/70Al, б - 80PSZ/20Al, в - Yb₂Si₂O₇

Начальник отделения металлических
композиционных материалов
и спецпокрытий АО «Композит»

Начальник цеха

Инженер-технолог 2 категории

 А.С. Ленковец
 С.А. Вишняков
 О.Э. Корзов



УТВЕРЖДАЮ
Заместитель генерального
директора АО «Композит»

М.С. Гусаков
« 8 » сентября 2025 г.

АКТ ИСПЫТАНИЙ

термостойкости экспериментальных образцов с покрытиями полученных плазменным
напылением порошков составов 30PZS/70Al, 80PSZ/20Al, Yb₂Si₂O₇
от 04.08.2025 № 0140-218/1

« 8 » сентября 2025 г.

г. Королев

1. Объект испытаний: экспериментальные образцы с покрытием, полученные плазменным напылением из порошков составов 30PZS/70Al, 80PSZ/20Al, Yb₂Si₂O₇ в количестве 3 шт. полученные из порошков, изготовленных согласно Акту об изготовлении от 02.06.2025 № 0140-167/1

2. Цель испытаний: Оценка термостойкости экспериментальных образцов с покрытием, нанесенных на подложки из сплава титана маркой ВТ6.

3. Место проведения испытаний: АО «Композит», Моск. обл., г. Королев, ул. Пионерская, д. 4

4. Даты начала и окончания проведения испытаний: 30.06.2025 – 30.07.2025.

5. Испытательное оборудование: стенд с плазменной горелкой и системой видеоконтроля температуры на поверхности образцов.

6. Режим испытаний:

- дистанция – 150 мм;
- время – 2000 с;
- мощность теплового потока 800±20 кВт/м²;
- температура на поверхности 1000±50 °С.

7. Средства измерений: системой видеоконтроля температуры на поверхности образцов.

8. Результаты испытаний:

Материал покрытия	Режим испытания	Масса до испытаний, г	Масса после испытаний, г	Разница потери, %	Примечание
Контрольный образец (ВТ6)	T = 1000±50 °C t = 2000 с	22,10	21,96	0,63	Окисление и частичный износ материала образца
30PSZ/70Al	T = 1000±50 °C t = 2000 с	25,82	25,82	-	Образец прошёл испытания

	Дополнительно $T = 1400 \pm 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $t = 120 \text{ с}$	25,82	25,10	2,79	Отслоение покрытия при испытаниях
80PSZ/20Al	$T = 1000 \pm 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $t = 2000 \text{ с}$	26,05	26,05	-	Образец прошёл испытания
	Дополнительно $T = 1400 \pm 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $t = 120 \text{ с}$	26,05	26,05	-	Образец прошёл испытания
$\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	$T = 1000 \pm 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $t = 2000 \text{ с}$	26,42	26,42	-	Образец прошёл испытания

9. Выводы по результатам испытаний:

Согласно проведенным испытаниям покрытий в плазменной струе при температуре $T = 1000 \pm 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 2000 секунд все типы покрытий отстояли без изменения массы, что говорит об их работоспособности в условиях испытания. При повышении до $T = 1400 \pm 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ и времени до 120 секунд у образца с покрытием 30PSZ/70Al образовались поверхностные трещины и при остывании произошло отслоение покрытия, потеря массы после испытаний составила 2,79 %. При $T = 1400 \pm 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ и времени 120 секунд образец с покрытием 80PSZ/20Al прошел испытания без изменения массы.

Начальник отделения металлических
композиционных материалов
и спецпокрытий АО «Композит»

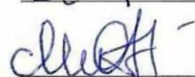
 А.С. Ленковец

Испытания проводили:

Инженер-испытатель

 Г.Ф. Кузнецов

Инженер

 В.А. Михайлов