

УДК 621.793.71

- <sup>1</sup>Ф. И. Пантелеенко, чл.-корр. НАН Б, д.т.н., проф., <sup>1</sup>В. А. Оковитый, к.т.н.,  
<sup>1</sup>О. Г. Девойно, д.т.н., проф., <sup>1</sup>А. С. Володько, <sup>1</sup>В. А. Сидоров, к.т.н., доцент,  
<sup>1</sup>В. В. Оковитый,  
<sup>2</sup>В. М. Асташинский, чл.-корр. НАН Б, д.физ.-мат.наук, проф.  
<sup>3</sup>В. В. Углов, д. физ.-мат. наук, проф.  
<sup>1</sup>Белорусский Национальный Технический Университет, г. Минск, Беларусь  
<sup>2</sup>Института тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь  
<sup>3</sup>Белорусский государственный университет, г. Минск, Беларусь  
<sup>1</sup>Тел./Факс+375 17 293-95-99, <sup>1</sup>[niil\\_svarka@bntu.by](mailto:niil_svarka@bntu.by)  
<sup>2</sup>Тел./Факс +375 17 284-24-91, <sup>2</sup>[ast@hmti.ac.by](mailto:ast@hmti.ac.by)  
<sup>3</sup>Тел./Факс +375 17 2095134, <sup>3</sup>[Uglov@bsu.by](mailto:Uglov@bsu.by)

## ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ М-КРОЛЕЙ И ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМ МОДИФИЦИРОВАНИЕМ

В статье приведены результаты исследования влияния параметров плазменной струи (ток, дистанция напыления, расход плазмообразующего газа азота), фракционного состава исходного порошка и степени охлаждения сжатым воздухом на характеристики многослойных плазменных покрытий. На оптимальных режимах (ток дуги -600А; дистанция напыления-110 мм; расход плазмообразующего газа азота-50 л/мин; фракционный состав порошка диоксида циркония <50 мкм; расход сжатого воздуха для охлаждения 1 м<sup>3</sup>/мин; р=4 атм) мы получаем покрытий на основе диоксида циркония с коэффициентом использования материала -62%; общую пористость керамического слоя -6%. После воздействия на покрытие компрессионными плазменными потоками в атмосфере азота кубическая модификация оксида циркония является основной фазой, присутствующей в покрытии. Параметр решетки кубической модификации оксида циркония составляет 0,5174 нм. Ввиду использования азота в качестве плазмообразующего вещества происходит его взаимодействие с атомами циркония покрытия и образуется нитрид циркония с-ZrN с кубической кристаллической решеткой (параметр решетки 0,4580 нм). Происходит плавление приповерхностного слоя, причем глубина расплавленного слоя, согласно результатам растровой электронной микроскопии составляет около 8 мкм. Закристаллизовавшийся после воздействия компрессионными плазменными потоками приповерхностный слой характеризуется гомогенным распределением элементов и отсутствием пор, образованных при формировании покрытия. Структура самого покрытия представлена совокупностью крупных (5 – 7 мкм) и мелких (1 – 2 мкм) частиц оксида циркония, спеченных между собой. После воздействия компрессионными плазменными потоками на сформированное покрытие происходит плавление его поверхностного слоя и его скоростная кристаллизация. В результате возникновения внутренних механических напряжений в закристаллизовавшейся части происходит растрескивание поверхностного слоя. Детальный анализ структуры поверхности с помощью растровой электронной микроскопии позволил выявить формирование в закристаллизовавшейся части ячеистой структуры со средним размером ячеек менее 1 мкм, формирование которых может быть вызвано скоростной кристаллизацией расплавленного слоя.

**Ключевые слова:** плазменная струя, антиметиоритные покрытия, коэффициент использования материала, компрессионные плазменные потоки, кубическая модификация оксида циркония.

F. I. Panteleenko, V. A. Okovity, O. G. Devojno, A. S. Volodko, V. A. Sidorov, V. V. Okovity,  
V. M. Astashinsky, V. V. Uglov

## FORMATION AND INVESTIGATION OF MULTILAYER COMPOSITE OF PLASMA COATINGS BASED ON M- CROUL AND OXIDE CERAMICS FOLLOWED BY A HIGH-ENERGY MODIFICATION

© Пантелеенко Ф.И., Оковитый В.А., Девойно О.Г., Володько А.С., Сидоров В.А., Оковитый В.В., Асташинский В.М., Углов В.В.; 2021.

*The article contains results research of influence of parameters a plasma jet (current, spraying distance, plasma gas consumption) fractional composition of the starting powder and the degree of cooling compressed air on anti-meteoritic coating characteristics. We get an anti-meteoritic coatings based on zirconia at optimum modes (arc current -600A; spray distance of 110 mm; plasma gas consumption 50 l/min; fractional composition of zirconia powder <50 microns; air consumption for cooling 1 m<sup>3</sup>/min; p = 4 bar) with materials utilization rate - 62%, total porosity of the ceramic layer -6%. Cubic zirconia modification is the main phase present in the coating after exposure to coating compression plasma flows in a nitrogen atmosphere. The lattice parameter of cubic zirconia is 0.5174 nm. Because of the use of nitrogen as the plasma substance.*

*The article contains results research of influence of parameters a plasma jet (current, spraying distance, plasma gas consumption) fractional composition of the starting powder and the degree of cooling compressed air on anti-meteoritic coating characteristics. We get an anti-meteoritic coatings based on zirconia at optimum modes (arc current -600A; spray distance of 110 mm; plasma gas consumption 50 l/min; fractional composition of zirconia powder <50 microns; air consumption for cooling 1 m<sup>3</sup>/min; p = 4 bar) with materials utilization rate -62%, total porosity of the ceramic layer -6%. Cubic zirconia modification is the main phase present in the coating after exposure to coating compression plasma flows in a nitrogen atmosphere. The lattice parameter of cubic zirconia is 0.5174 nm. Because of the use of nitrogen as the plasma substance*

**Keywords:** plasma jet, anti-methorite coatings, material utilization rate, compression plasma flows, cubic modification of zirconium oxide

## 1. Введение

Воздействие космического вакуума на материалы, естественно, учитывается при выборе материалов для космических аппаратов. В общем случае при конструировании космических аппаратов и их систем противометеорной защиты используются материалы достаточно легкие, прочные, радиационно стойкие и имеющие низкое газовыделение. Кроме того, к материалам для пилотируемых космических аппаратов предъявляются дополнительные требования по невозгораемости и нетоксичности. Для материалов некоторых космических аппаратов требуется также коррозионная стойкость и отсутствие магнитных свойств [1]. Наиболее часто в качестве материалов для космических аппаратов и их систем противометеорной защиты используются алюминиевые и в меньшей степени титановые сплавы. Магниевого сплавы, хотя и более легкие, чем алюминиевые, однако менее предпочтительны, так как обладают меньшей коррозионной и ударной стойкостью. Эти и некоторые другие недостатки магниевых сплавов не исключают полностью их использование для космических нужд. Сталь, хотя она и в три раза более тяжелая, чем алюминиевые сплавы, тем не менее, может быть сравнима с ними по удельным прочностным характеристикам. Обычно используются нержавеющей стали (хромоникелевые), причем предпочтение отдается немагнитным аустенитным формам [2]. Широко используется в конструкциях космических аппаратов сотовая панель в виде сэндвича. Она образуется двумя тонкими листами алюминиевого сплава («кожа»), между которыми помещены гексагональные ячейки (соты), изготовленные из фольги, а также алюминиевого сплава [3]. Сотовые ячейки склеиваются между собой, и приклеиваются к «коже» синтетической смолой. Стенки ячеек перфорированы, для того чтобы дать выход газам изнутри панели. Однако такой конструктивный элемент, несмотря на его легкость и сравнительную прочность, является источником большего газовыделения, чем обычный плоский металлический лист. Широко также используются неметаллические композиционные материалы, такие, например, как угольный стекловолоконный слоистый пластик. Скорости газовыделения у таких материалов примерно такие же, как у любых других материалов, содержащих около 50% эпоксидной смолы. Для таких материалов весьма нежелательно их насыщение влагой, однако этого можно избежать, если хранить изделия в сухом газе (например, азоте). Наконец, в конструкциях космических аппаратов широко используются разнообразные полимерные пластики, в том числе алюминированные пластиковые (майларовые) фольги, краски на полимер-

ной основе, эластомерные уплотнения из фторуглеродной резины типа «Витон» и жаропрочные никелевые сплавы. Применение оксидной керамики в ракетно-космической технике для решения целого ряда комплексных материаловедческих проблем обусловлено более высокой температурой плавления этих материалов по сравнению с полимерными пластиками и жаропрочными никелевыми сплавами [4]. Вследствие применения высокотемпературных газовых струй, использование газотермического напыления наиболее эффективно для нанесения покрытий из оксидной керамики, которые имеют высокую прочность связи в кристаллической решетке и одновременно обладают высокой когезионной прочностью, твердостью, износостойкостью. Разработка и создание композиционных керамических материалов обусловлено необходимостью улучшения свойств плазменных покрытий для нанесения противометеорной защиты [5]. Наиболее широкое применение для нанесения керамических покрытий, в том числе из материалов на основе оксидной керамики получил метод плазменного напыления (до 90% работ) [6-9]. Плазменный метод нанесения покрытий используется в современной технике для упрочнения и восстановления деталей. Плазменным методом наносятся покрытия из металлических проволок, порошковых материалов, керамики и композиционных материалов. Как правило, экономически наиболее целесообразно упрочнение-восстановление этим методом ответственных и дорогостоящих деталей. Этот метод является универсальным, в связи с тем, что на одном оборудовании при соответствующих режимах можно производить напыление широкой гаммы материалов и реализовывать целый ряд технологий. Возможно напыление большой номенклатуры деталей с минимальными затратами на технологическую оснастку [10].

## **2. Анализ и выбор возможных вариантов напыления композиционных многослойных покрытий из порошков различного состава на модели элементов экранов противометеорной защиты**

Эффективность защиты объектов от повреждений при высокоэнергетическом воздействии определяется противоударной стойкостью используемых материалов. Применительно к противометеорной защите космических аппаратов высокопрочные гомогенные и гетерогенные металлы и сплавы, металлокомпозиты, пористоволокнистые и другие должны удовлетворять основным требованиям – минимальная плотность, высокие вязкопластичные свойства, твердость [1,3]. Из общих физических соображений следует, что эффективность защиты определяется уровнем поглощения кинетической энергии метеорных частиц материалом покрытия. Не касаясь всех механизмов поглощения энергии, укажем, что значительная ее часть расходуется на упругую и пластическую деформацию материала покрытий. Высокая пластичность и вязкость является существенным фактором увеличения стойкости. Повышение твердости резко снижает пластичность и вязкость, приводит к хрупкому разрушению. Типичные конструкционные материалы для противометеорных экранов: алюминиевые сплавы, титан, сталь. Еще большей противоударной стойкостью обладают многослойные структуры с твердым керамическим лицевым слоем и подслоем из вязкого металлического материала. Во многих агрессивных средах, особенно при высоких температурах оксиды значительно более стойки по сравнению с карбидами, боридами и нитридами [11-13]. К специфическим свойствам оксидов следует отнести их низкие теплопроводность и электропроводность. Большинство оксидов, применяемых для напыления покрытий, имеет высокую температуру плавления. Многие из них обладают высокой твердостью и износостойкостью. Оксиды, особенно высшие, являясь конечными продуктами окисления, инертны к окислительным средам. Оксидные покрытия наиболее универсальны в условиях эксплуатации и могут быть использованы как коррозионностойкие и жаростойкие,

теплозащитные, электроизоляционные и износостойкие. Благодаря невысокой стоимости ряда промышленных оксидов и их универсальных эксплуатационных свойств оксидная группа материалов получила особенно широкое применение в напыленных плазменных покрытиях [14-16]. При плазменном напылении оксидов одним из наиболее распространенных дефектом является отслаивание покрытий. Причем этот дефект может проявляться непосредственно в процессе напыления и при эксплуатации покрытия [17]. Отслаивания вызваны, как правило, большей разницей в коэффициентах термического расширения оксидной покрытия и напыляемого изделия. Для частичного сглаживания температурного коэффициента линейного расширения применяют подслои. При выборе материала подслоя необходимо стремиться также к образованию на границе раздела высокой адгезионной прочности. По этой причине часто в качестве промежуточного слоя напыляют соединения металлидного типа, например, NiAl, NiCr и др.

Оксид циркония ( $ZrO_2$ ). В качестве материалов оксидной керамики в ракетно-космической технике наибольшее применение в настоящее время получили композиции на основе диоксида циркония частичного стабилизированного оксидами редкоземельных металлов (ЧСЦД) [6-11]. Это обусловлено рядом его свойств: низким коэффициентом теплопроводности  $\lambda$  ( $0,6-1,3 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ) и сравнительно высоким коэффициентом линейного термического расширения  $\alpha$  ( $6-13 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ), соизмеримым с коэффициентами для жаропрочных сплавов на основе Ni и Co ( $15-17 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ), возможностью обеспечения высоких механических свойств упрочненной керамики [12-15]. В частности, циркон и цирконаты щелочноземельных металлов имеют близкие с ЧСЦД физические свойства, однако их применение ограничено недостаточно высокими механическими свойствами. Основным методом, используемым для нанесения покрытий из диоксида циркония, является плазменное напыление. Положительные результаты получены также при использовании электронно-лучевого, ионно-плазменного напыления, магнетронного распыления. Тем не менее, преимущественное распространение плазменного напыления сохраняется, прежде всего, вследствие его высокой производительности и универсальности, позволяющей наносить металлические и керамические материалы заданного химического и фазового состава. В общем случае антиметиоритные покрытия представляет собой многослойную систему, включающую металлический подслои и внешний керамический слой [7-9]. Основной причиной разрушения плазменных покрытий является термомеханические напряжения, вследствие рассогласования термического расширения металла основы и керамического слоя, а также неравномерности распределения температурного поля в покрытии. Термомеханические напряжения усугубляются действием остаточных напряжений, возникающих в покрытии при напылении, и ослабляются эффектами пластичности и ползучести, реализующимися в металлическом подслое. Значительная структурная чувствительность свойств покрытий на основе диоксида циркония требует строгой воспроизводимости результатов. Это накладывает особо жесткие ограничения на качество используемых материалов и точность поддержания технологических режимов нанесения покрытия. Основная функция подслоя в плазменных покрытиях - пластическая релаксация напряжений, возникающих из-за несогласованного изменения объемов керамических и металлических материалов при нагреве и охлаждении покрытия. Так как пластичность сплавов катастрофически уменьшается в результате их высокотемпературного окисления, а слой керамики является проницаемым для газов, материал подслоя должен обладать высокой жаростойкостью [14-17]. Поэтому проблема формирования подслоя сцепления сводится к решению двух основных задач: 1) обеспечение необходимой пластичности подслоя в рабочем интервале температур; 2) обеспечение его жаростойкости. Комплексное ре-

шение данных задач затруднено, поскольку увеличение жаростойкости сплавов на основе никеля путем повышения концентрации образующих защитные пленки элементов: алюминия, хрома, неизбежно сопровождается резким снижением пластичности сплава [18,19]. Необходима жесткая оптимизация химического и фазового состава сплава. Современные сплавы на основе никеля, используемые для нанесения жаростойких и стойких к высокотемпературной коррозии покрытий, содержат 6-12% Al, 20-30% Cr. Содержание алюминия всегда больше, чем в покрываемом сплаве-подложке, для увеличения жаростойкости материала. Однако, по этой же причине, сплав покрытия оказывается более хрупким, чем материал подложки. Хрупкое покрытие является источником зарождения усталостных трещин, и, если усталостное разрушение изделия не является прямым следствием высокотемпературной коррозии либо окисления, то всегда приводит к уменьшению циклической прочности сплавов. Хром значительно слабее снижает пластичность сплавов, поэтому увеличение его содержания свыше 20% позволило снизить концентрацию алюминия, сохранив необходимые жаростойкость и пластичность материала. Учитывая вышесказанное, и актуальность проблемы, целью предлагаемых исследований является разработка технологических принципов формирования композиционных многослойных покрытий на моделях элементов экранов противометеорной защиты из порошков различного состава.

### **3. Оптимизация процесса нанесения многослойного покрытия на основе диоксида циркония**

В процессе плазменного напыления действует большое число факторов, оказывающих влияние на свойства получаемых покрытий. Важнейшими из них при прочих равных условиях являются: расход плазмообразующего и транспортирующего газов, расход распыляемого порошка, ток электрической дуги (подводимая мощность), дистанция напыления, скорость перемещения подложки [1-5]. В качестве примера на рисунки 1-5 представлен характер зависимостей эффективности плазменного напыления твердого комбинированного слоя на основе диоксида циркония на подложке из никель-хрома, характеризовать которые можно с помощью коэффициента использования распыляемого материала (порошка) КИП, % от перечисленных условий напыления. Зависимость КИП от дистанции напыления показана на рисунке 1. При малых дистанциях напыления частица не успевает достаточно нагреться и достигает подложки с температурой  $<t_{пл}$ .

В нашем случае возрастание КИП идет до  $L=100$  мм для порошков  $ZrO_2$  с фракцией  $< 50$  мкм и до  $L=110$  мм с фракцией 50–63 мкм, дальнейшее увеличение дистанции напыления приводит к тому, что частица из-за длительного нахождения в струе переплавляется и при ударе о подложку разбрызгивается, соответственно КИП падает [1-5].

Увеличение тока и расхода плазмообразующего газа (рисунки 2 и 3) до определенных значений приводят к увеличению КИП, т.к. эти параметры влияют на степень проплавления порошка [6]. Дальнейшее их увеличение приводит к тому, что частицы перегреваются и при ударе о подложку разбрызгиваются, следовательно КИП уменьшается. Для  $R_{N_2}=55$  л/мин максимальный КИП=66% соответствует  $I=600$  А, для  $R_{N_2}=50$  л/мин максимальный КИП=62% соответствует  $I=650$  А. Для различных фракций порошка  $ZrO_2$  ( $<50$  мкм, 50–63 мкм) при различных токах дуги  $I$  (400 А, 500 А, 600 А, 700А) было измерено процентное содержание фаз в порошке.

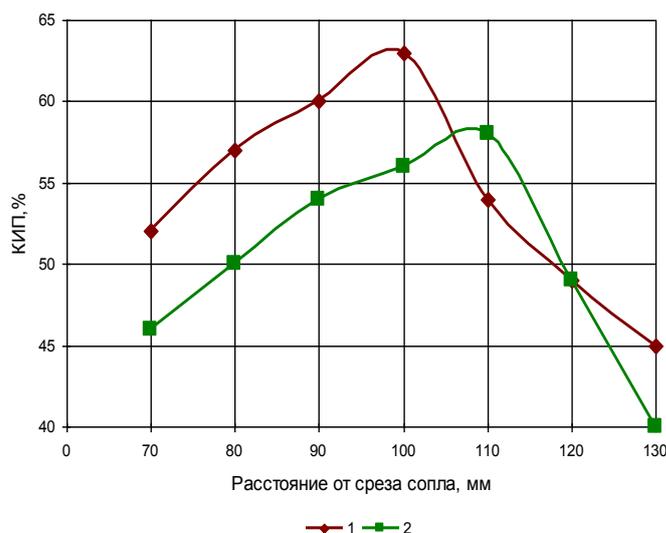


Рисунок 1. Зависимость КИП, % от дистанции напыления  $L$ , мм для порошков  $ZrO_2$ : 1- с фракцией  $< 50$  мкм; 2- с фракцией 50–63 мкм; ( $I=500$  А,  $R_N=50$  л/мин,  $R_{пор.}=4,5$  кг/час)

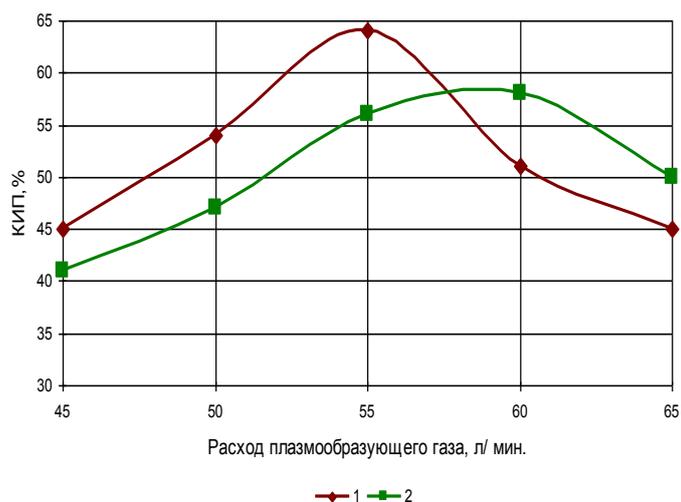


Рисунок 2. Зависимость КИП, % от расхода плазмообразующего газа  $N_2$  для порошков  $ZrO_2$ : 1 - с фракцией  $< 50$  мкм; 2 - с фракцией 50–63 мкм; ( $L=100$  мм;  $I=500$  А;  $R_{пор.}=4,5$  кг/час)

При увеличении размера фракции с  $< 50$  мкм до 50-63 мкм в покрытии уменьшится количество тетрагональной фазы (рисунок 4), приводящее к ухудшению ударной вязкости. Влияние расхода подачи порошка на КИП показано на рис. 5. Так как в формировании покрытия принимают участие все частицы в плазменной струе, то наилучшими свойствами будут обладать покрытия, отвечающие плазменным режимам, где доля расплавленных частиц в струе и их концентрация максимальны.

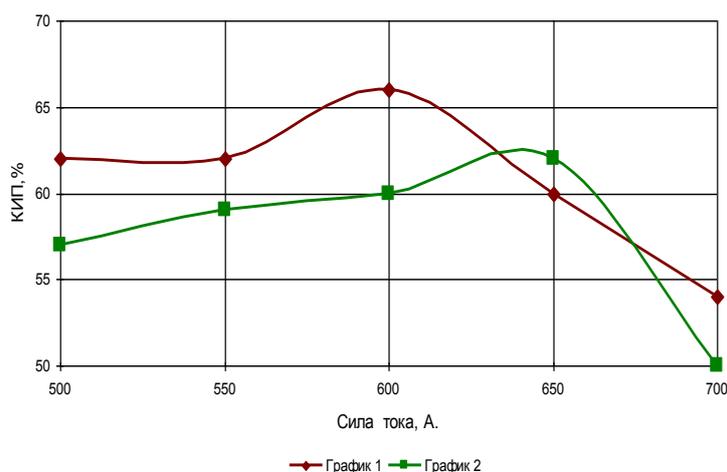


Рисунок 3. Зависимость КИП, % от силы тока электрической дуги I, А для порошков  $ZrO_2$ : 1 - с расходом плазмообразующего газа  $N_2$   $R_N=55$  л/мин; 2 - с  $R_N=50$  л/мин; ( $L=100$  мм,  $R_{пор.}=4,5$  кг/час, с фракцией  $< 50$  мкм)

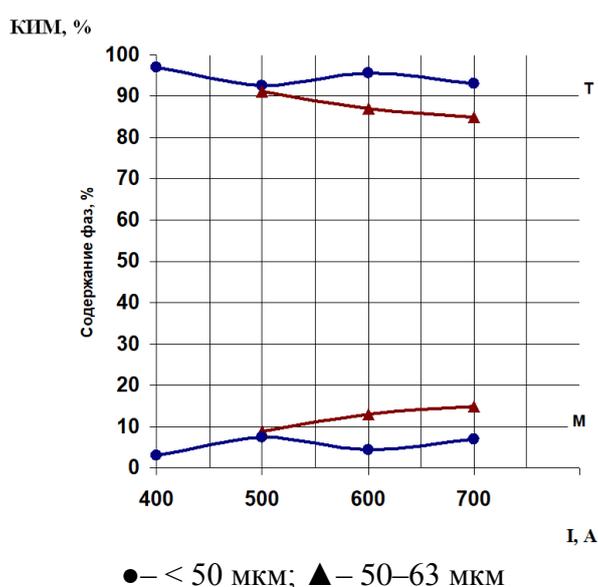


Рисунок 4. Влияние тока и размеров частиц порошка на фазовый состав при напылении покрытий на основе  $ZrO_2$  ( $R_{N_2}=55$  л/мин,  $L=110$  мм,  $R_{пор.}=2$  кг/ч)

Для определенных выше оптимальных режимов максимальный КИП соответствует расходу порошка 4,5 кг/ч, при дальнейшем увеличении расхода КИП уменьшается, поскольку тепловой энергии плазменной струи не хватает для расплавления всех подаваемых в струю частиц. С увеличением степени охлаждения при одинаковых скоростях подачи порошка КИП уменьшается [7]. В результате проведенной оптимизации отработаны режимы напыления APS (плазменное напыление на воздухе) процесса для материалов  $ZrO_2$ . Оптимизация параметров напыления проводилась на основании получения максимального коэффициента использования материала. На оптимальных режимах для  $ZrO_2$  (расход плазмообразующего газа азота - 55 л/мин, ток- 600А, дистанция напы-

ления-100 мм, фракция порошка <50 мкм, расход порошка 4,5 кг/час) получены покрытия с КИП - 68 %.

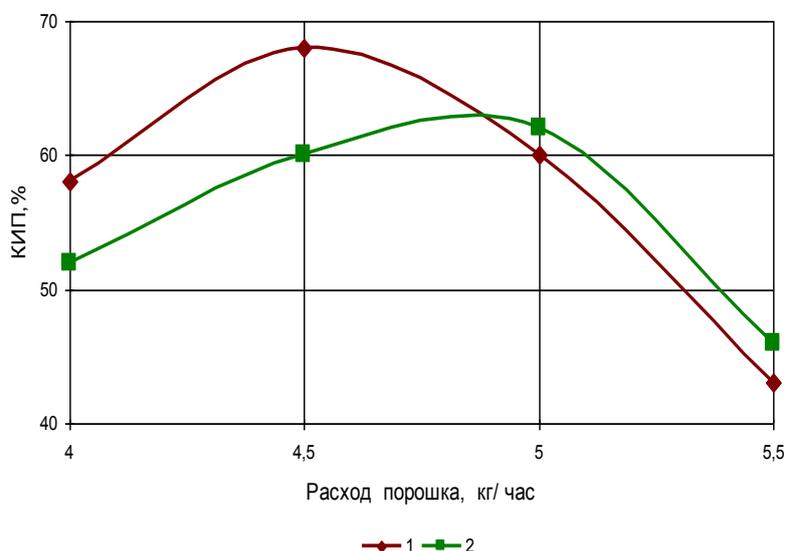


Рисунок 5. Зависимость КИП, % от расхода порошка  $R_p$ , кг/час для порошков  $ZrO_2$ : 1 - с фракцией < 50 мкм; 2 - с фракцией 50-63 мкм ( $L=100$  мм;  $I=600$  А;  $R_N=55$  л/мин)

#### 4. Исследование плазменного композиционного покрытия на основе оксида циркония, обработанного компрессионным плазменным потоком

После воздействия на покрытие компрессионными плазменными потоками в атмосфере азота кубическая модификация оксида циркония сохраняется как основная фаза, присутствующая в покрытии, что обнаружено с помощью рентгеноструктурного анализа (рис. 7). При этом исчезает обнаруженная в исходном состоянии фаза моноклинной модификации оксида циркония. Параметр решетки кубической модификации оксида циркония составляет 0,5174 нм. Результаты расшифровки полученной рентгеновской дифрактограммы представлены в табл. 1. Ввиду использования азота в качестве плазмообразующего вещества происходит его взаимодействие с атомами циркония покрытия и образуется нитрид циркония  $c-ZrN$  с кубической кристаллической решеткой (параметр решетки 0,4580 нм). Согласно данным рентгеноспектрального микроанализа (табл. 2) в состав покрытия после воздействия компрессионными плазменными потоками также входят цирконий и кислород с незначительным содержанием металлов (Ni, Hf, Y). В составе покрытия было обнаружено 3,4 ат. % азота. Анализ морфологии поверхности покрытия до воздействия компрессионными плазменными потоками, проведенный с помощью растровой электронной микроскопии, показал наличие развитого рельефа поверхности с частичным ее оплавлением (рис. 8).

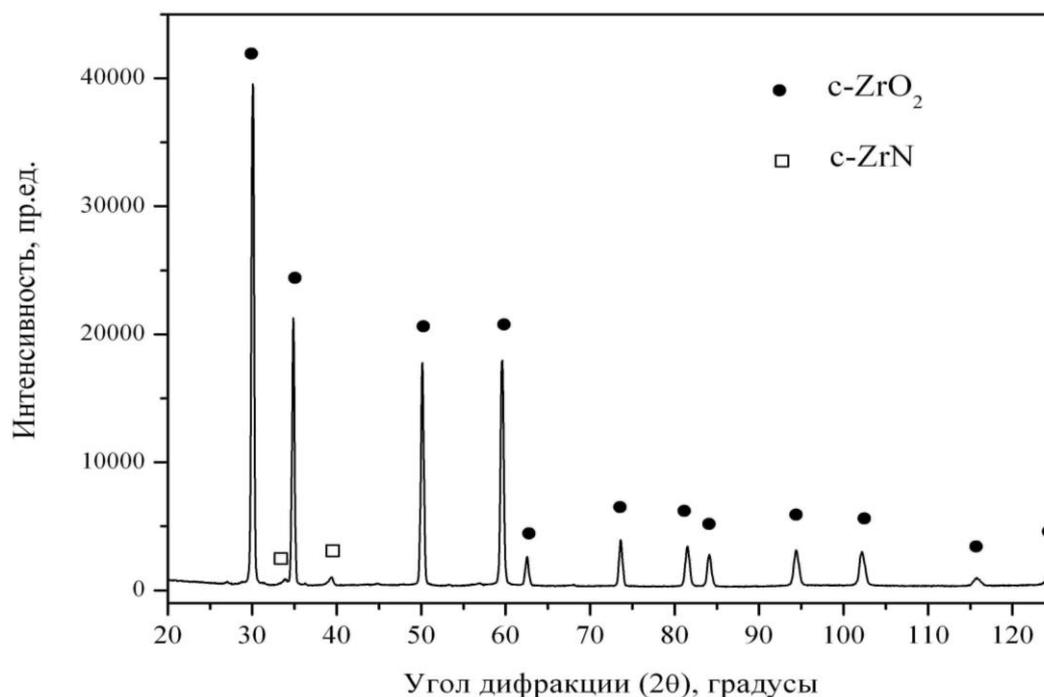


Рисунок 7. Рентгеновская дифрактограмма покрытия после воздействия компрессионным плазменным потоком

Таблица 1. – Результаты расшифровки рентгеновской дифрактограммы покрытия после воздействия компрессионными плазменными потоками

Угловые положения дифракционных линий покрытия после обработки КПП (2θ), градусы	Межплоскостные расстояния дифракционных линий покрытия после обработки КПП, нм	Межплоскостные расстояния дифракционных линий (d) и их кристаллографические плоскости (hkl) эталонов			
		c-ZrO <sub>2</sub>		c-ZrN	
		d, нм	(hkl)	d, нм	(hkl)
30,06	0,2970	0,29646	(111)		
33,94	0,2639			0,26429	(111)
34,86	0,2572	0,25645	(200)		
39,32	0,2290			0,22890	(200)
50,13	0,1818	0,18152	(220)		
59,58	0,1550	0,15467	(311)		
62,53	0,1484	0,14810	(222)		
73,63	0,1285	0,12808	(400)		
81,53	0,1180	0,11770	(331)		
84,11	0,1150	0,11468	(420)		
94,42	0,1049	0,10470	(422)		
102,21	0,0990	0,09865	(511)		
115,81	0,0909	0,09062	(440)		
124,71	0,0870	0,08669	(531)		

Структура самого покрытия представлена совокупностью крупных (5 – 7 мкм) и мелких (1 – 2 мкм) частиц оксида циркония, спеченных между собой (рис. 9). После воздействия компрессионными плазменными потоками на сформированное покрытие происходит плавление его поверхностного слоя и его скоростная кристаллизация. В результате возникновения внутренних механических напряжений в закристаллизовавшейся части происходит растрескивание поверхностного слоя (рис. 10). Детальный анализ структуры поверхности с помощью растровой электронной микроскопии (рис. 11) позволил выявить формирование в закристаллизовавшейся части ячеистой структуры со средним размером ячеек менее 1 мкм, формирование которых может быть вызвано скоростной кристаллизацией расплавленного слоя. Изучение поперечных шлифов с помощью растровой электронной микроскопии позволило определить толщину покрытия, которая составляет 500 – 520 мкм (рис. 12). Между подложкой алюминия и покрытием из оксида циркония  $ZrO_2$  обнаружен подслой, содержащий никель и алюминий, толщина этого слоя, определенная из распределения характеристического рентгеновского излучения атомов, пропорционального их концентрации, вдоль поперечного сечения, составляет 60 мкм (рис. 13 – 15). После воздействия компрессионными плазменными потоками толщина и элементный состав подслоя не изменяется.

Таблица 2. – Элементный состав покрытия после воздействия компрессионными плазменными потоками

Элемент	Концентрация	
	% (вес.)	% (ат.)
Zr	59,0	30,0
O	19,0	55,0
N	1,3	4,5
Ni	0,3	0,3
Hf	1,6	0,4
Y	18,8	9,8
Сумма:	100,0	100,0

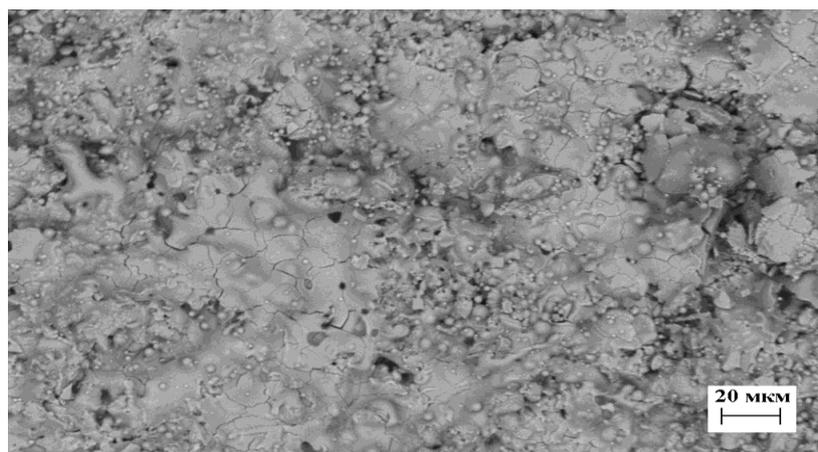


Рисунок 8. РЭМ-изображение участка поверхности покрытия до воздействия компрессионными плазменными потоками (увеличение x1000)

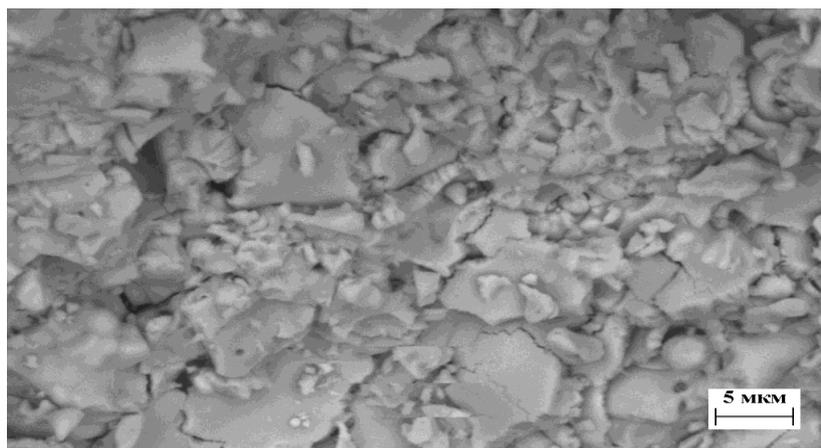


Рисунок 9. РЭМ-изображение участка поверхности покрытия до воздействия компрессионными плазменными потоками (увеличение  $\times 5000$ )

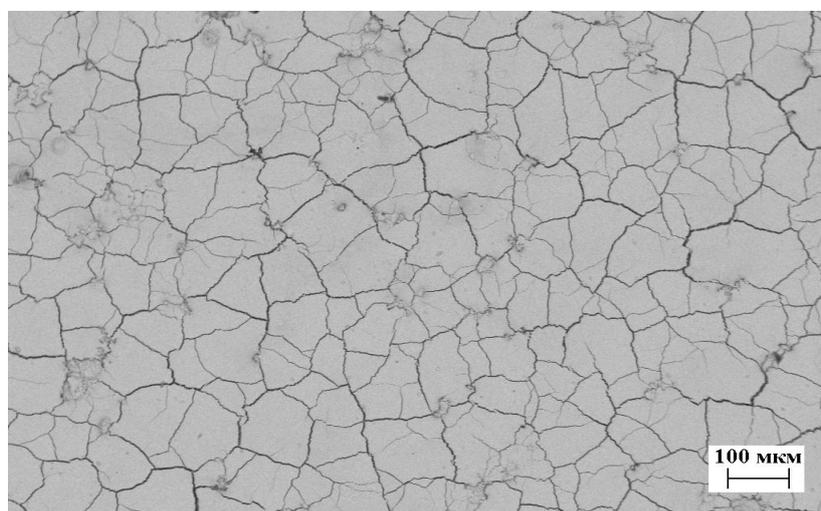


Рисунок 10. РЭМ-изображение участка поверхности покрытия после воздействия компрессионными плазменными потоками (увеличение  $\times 200$ )

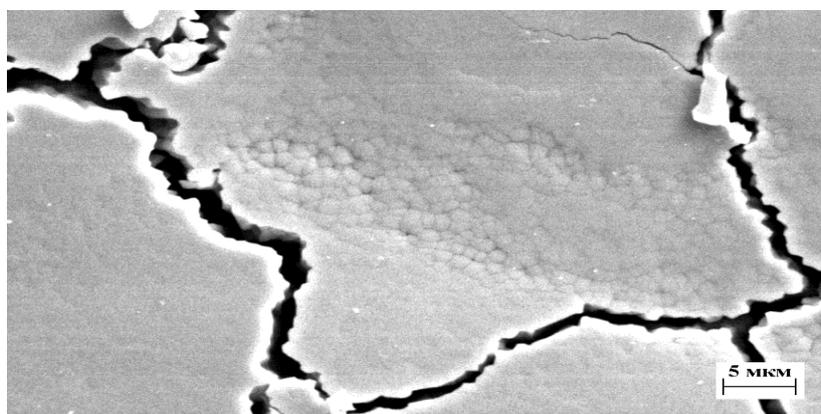


Рисунок 11. РЭМ-изображение участка поверхности покрытия после воздействия компрессионными плазменными потоками (увеличение  $\times 5000$ )

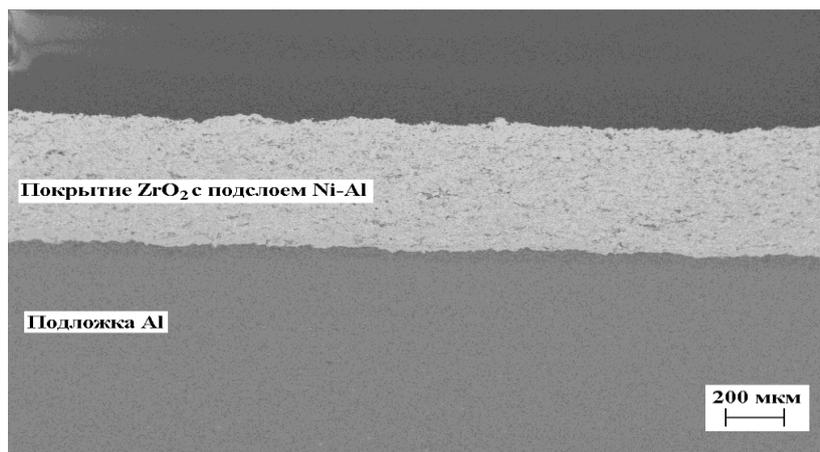


Рисунок 12. РЭМ-изображение поперечного шлифа покрытия до воздействия компрессионными плазменными потоками

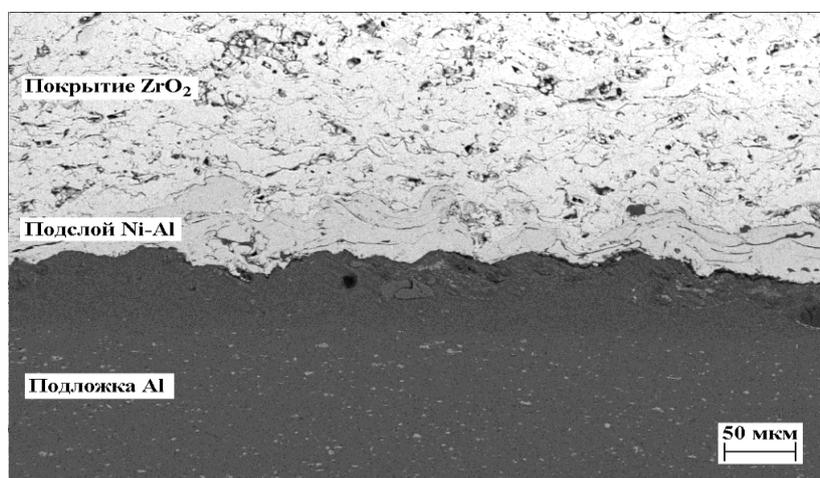


Рисунок 13. РЭМ-изображение участка поперечного шлифа покрытия до воздействия компрессионными плазменными потоками

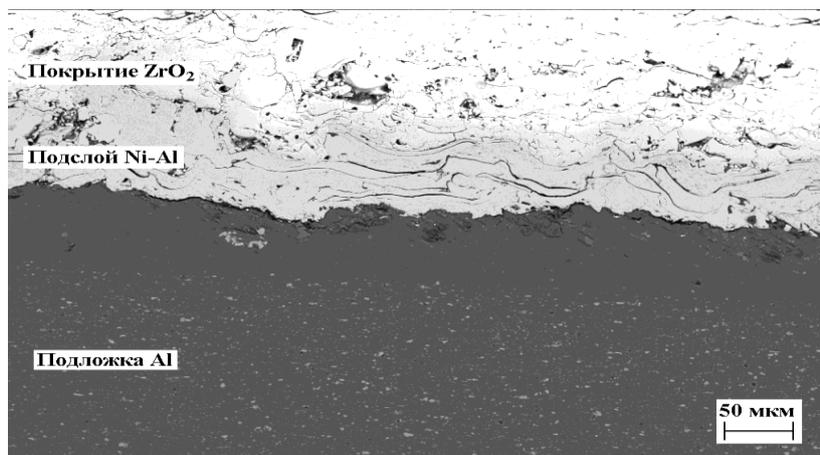
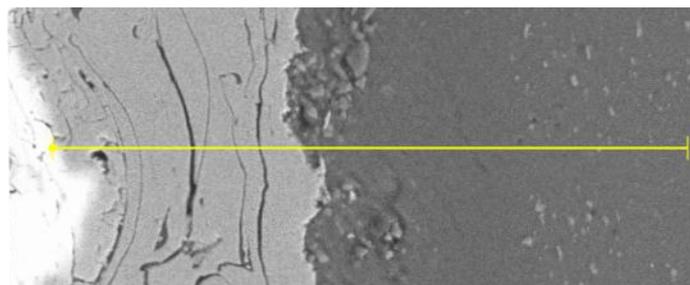
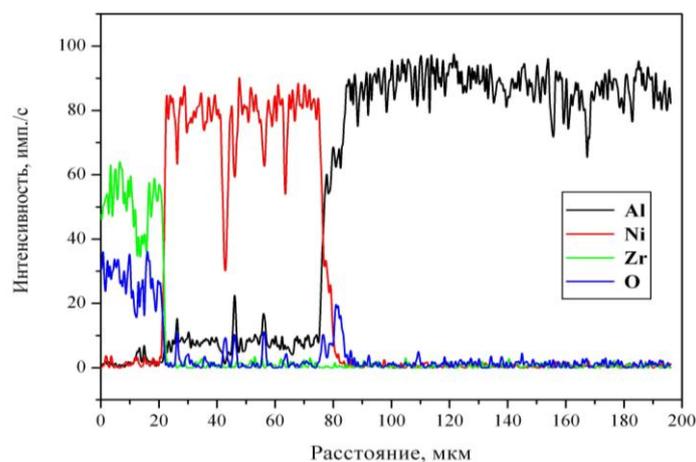


Рисунок 14. РЭМ-изображение участка поперечного шлифа покрытия после воздействия компрессионными плазменными потоками



а)



б)

Рисунок 15. РЭМ-изображение (а) поперечного шлифа подслоя и распределение интенсивности характеристического рентгеновского излучения атомов (б) вдоль выделенного направления

После воздействия на покрытие  $ZrO_2$  компрессионными плазменными потоками происходит плавление приповерхностного слоя, причем глубина расплавленного слоя, согласно результатам растровой электронной микроскопии (рис.16) составляет около 8 мкм. Закристаллизовавшийся после воздействия компрессионными плазменными потоками приповерхностный слой характеризуется гомогенным распределением элементов и отсутствием пор, образованных при формировании покрытия.

В результате исследования трибологических характеристик покрытий (рис. 17) был определен коэффициент трения, который в установившемся режиме для исходного покрытия составляет 0,5 – 0,6, в то время как для покрытия, обработанного компрессионными плазменными потоками, коэффициент трения снижается до 0,4. Снижение коэффициента трения покрытия на основе оксида циркония после воздействия компрессионными плазменными потоками является результатом сглаживания поверхности при кристаллизации, а также упрочнения приповерхностного слоя за счет формирования фазы нитрида циркония  $ZrN$ . Таким образом, исследование элементного и фазового состава сформированных покрытий позволили установить в них наличие фазы оксида циркония  $ZrO_2$  кубической модификации и подслоя на основе Ni-Al толщиной 60 мкм. В результате воздействия компрессионными плазменными потоками на покрытия происходит плавление приповерхностного слоя толщиной 8 мкм и образование кубического нитрида циркония  $ZrN$ .

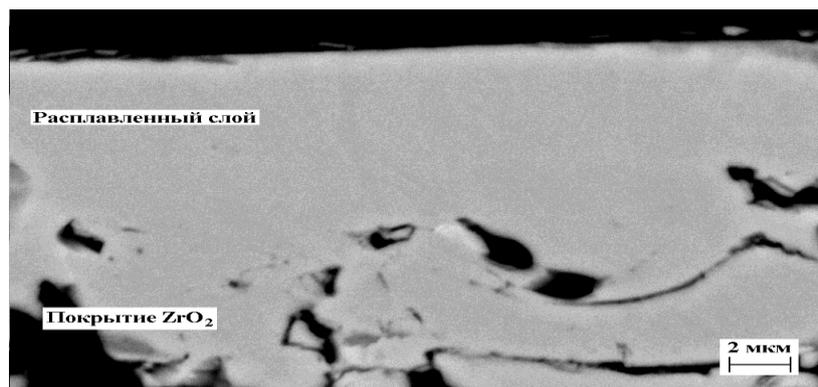


Рисунок 16. РЭМ-изображение участка поперечного шлифа приповерхностного слоя покрытия, расплавленного после воздействия компрессионными плазменными потоками

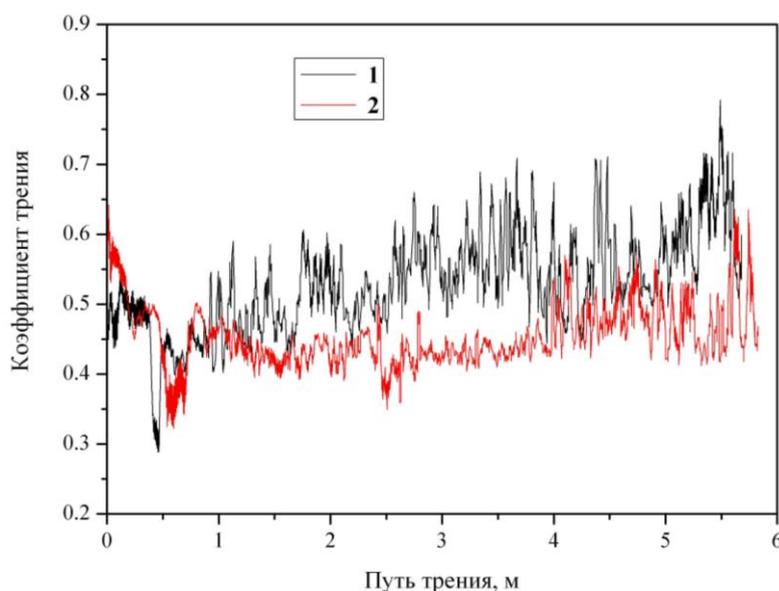


Рисунок 17. Зависимость коэффициента трения исходного покрытия (1) и покрытия, обработанного компрессионными плазменными потоками (2), от пути трения

## 6. Заключение

Эффективность защиты объектов от повреждений при высокоэнергетическом воздействии определяется противоударной стойкостью используемых материалов. Применительно к противометеорной защите космических аппаратов высокопрочные материалы должны удовлетворять основным требованиям – минимальная плотность, высокие вязкопластичные свойства, твердость. Таким характеристикам соответствуют керамические плазменные покрытия. На основе анализа произведен выбор возможных вариантов напыления композиционных многослойных покрытий из порошков оксидной керамики (оксид алюминия, оксид циркония) и пластичного подслоя на модели элементов экранов противометеорной защиты. Для обеспечения высокой ударной вязкости структура многослойного покрытия на основе диоксида циркония должна содержать более 90% тетрагональной фазы диоксида циркония и менее 10% моноклинной. При этом фазовый состав и ударная вязкость покрытий зависят как от химического со-

става, так и способа получения порошка. Оптимизация параметров напыления антиметиоритных покрытий на основе диоксида циркония проводилась на основании получения максимального коэффициента использования материала и максимального содержания тетрагональной фазы диоксида циркония в напыленном покрытии. Проведены исследования влияния параметров плазменной струи (ток, дистанция напыления, расход плазмообразующего газа азота), фракционного состава исходного порошка и степени охлаждения сжатым воздухом на характеристики антиметиоритных покрытий. На оптимальных режимах (ток дуги - 600А; дистанция напыления-110 мм; расход плазмообразующего газа азота - 50 л/мин; фракционный состав порошка диоксида циркония < 50 мкм; расход сжатого воздуха для охлаждения 1 м<sup>3</sup>/мин; p=4 атм) мы получаем антиметиоритных покрытий на основе диоксида циркония с коэффициентом использования материала - 62%; содержание тетрагональной фазы-96%.

После воздействия на покрытие компрессионными плазменными потоками в атмосфере азота кубическая модификация оксида циркония является основной фазой, присутствующей в покрытии. Параметр решетки кубической модификации оксида циркония составляет 0,5174 нм. Ввиду использования азота в качестве плазмообразующего вещества происходит его взаимодействие с атомами циркония покрытия и образуется нитрид циркония *c*-ZrN с кубической кристаллической решеткой (параметр решетки 0,4580 нм). Происходит плавление приповерхностного слоя, причем глубина расплавленного слоя, согласно результатам растровой электронной микроскопии составляет около 8 мкм. Закристаллизовавшийся после воздействия компрессионными плазменными потоками приповерхностный слой характеризуется гомогенным распределением элементов и отсутствием пор, образованных при формировании покрытия. Структура самого покрытия представлена совокупностью крупных (5 – 7 мкм) и мелких (1 – 2 мкм) частиц оксида циркония, спеченных между собой.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Акишин, А. И. Космическое материаловедение. Методическое и учебное пособие – М: НИИЯФ МГУ, 2007. – 209с.
2. Новые наукоемкие технологии в технике. Энциклопедия Т. 16, 17. Воздействие космической среды на материалы и оборудование космических аппаратов / под ред. Новикова Л. С., Панасюка. М. И. – М.: Изд-во ЭНЦИТЕХ, 2001.
3. Effects of Space Conditions on materials. Ed. A.I. Akishin, 2001, Nova Science Publ., N.J., p.199.
4. Кудинов, В. В. Плазменные покрытия. – М.: Наука, 1997. – 184 с.
5. Кулик, А. Я. Газотермическое напыление композиционных порошков. / А. Я. Кулик, Ю. С. Борисов, А. С. Мнухин, М. Д. Никитин – М.: Машиностроение, 1995, – 200 с.
6. Кудинов, В. В. Нанесение плазмой тугоплавких покрытий / В.В. Кудинов. – М.: Машиностроение, 1981. – 192 с.
7. Хасуй, А. Техника напыления / А. Хасуй. – М.: Машиностроение, 1975 – 286 с.
8. Вяльцев, А. М. Синтез керамических материалов для высокоплотных покрытий, в кн.: Получение и исследование свойств новых материалов. / А. М. Вяльцев. – Киев: ИПМ, 1988. – С. 149 – 153.
9. Бузовкина, Т. Б. Исследование теплопроводности и физико-химических характеристик высокотемпературных напыленных покрытий на основе окиси алюминия: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Т. Б. Бузовкина. – Ленинград: 1993. – 21 с.

10. Safai, S. Plasma sprayed coating – their ultramicrostructure. T. Advances in surface coating technology, 1998, 1. – P 1-14.
11. Борисов, Ю. С. Применение плазменных покрытий в текстильном машиностроении. – В сб.: Защитные покрытия на металлах / Ю. С. Борисов. – Киев, Наукова думка, 1999. – С. 93 – 95.
12. Оковитый, В. А. Разработка теплозащитных плазменных покрытий / В. А. Оковитый // Сварка и родственные технологии – Минск: Тонпик, 2005. – Вып. 7. – С. 80-82.
13. Оковитый, В. А. Оптимизация процесса нанесения  $ZrO_2$ -  $Y_2O_3$  / В.А. Оковитый // Порошковая металлургия. – Минск: Белорусская наука, 2007. – Вып. 30. – С. 245-249.
14. Оковитый, В. А. Формирование плазменных порошковых покрытий из металлокерамики с последующим высокоэнергетическим модифицированием / Оковитый В.А., Пантелеенко Ф. И., Асташинский В. М., Соболевский С. Б., Оковитый В. В. // Наука и техника. – Минск: БНТУ, 2020. – Вып.6. – С. 615-620.
15. Пантелеенко, Ф. И. Разработка принципов модификации высокоэнергетическим плазменным воздействием покрытий из керамики с применением добавок тугоплавких металлов. / Пантелеенко Ф. И, Оковитый В. А., Девойно О. Г., Сидоров В. А., Оковитый В. В., Асташинский В. М. // Международный сборник научных трудов Донецкого национального технического университета “Прогрессивные технологии и системы машиностроения”. – Донецк: ДонНТУ, 2020. – Вып1(68). – С. 61-66.
16. Пантелеенко, Ф. И. Разработка композиционного материала на основе керамики с применением добавок соединений тугоплавких металлов / Пантелеенко Ф. И., Асташинский В. М., Оковитый В. А., Сидоров В. А., Рафаил К. // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – Кемерово, 2020. – №4(140). – С.18-24.
17. Пантелеенко, Ф. И. Формирование многофункциональных плазменных покрытий на основе керамических материалов / Ф. И. Пантелеенко, В. А. Оковитый // Минск: БНТУ, 2019. – 231 с.
18. Оковитый, В. А. Формирование и исследование плазменных двухслойных композиционных покрытий (вязкий металлический слой NiCr и твердый  $ZrO_2$ ) / Оковитый В. А., Пантелеенко Ф. И., Оковитый В. В., Асташинский В. М., Храмцов П. П., Черник М. Ю., Углов В. В., Соболевский С.Б. // Наука и техника. – Минск: БНТУ, 2018. – Вып.1. – С. 21-28.
19. Оковитый, В. А. Технологические особенности формирования плазменных порошковых покрытий из керамики с неравновесной структурой / Оковитый В. А., Пантелеенко Ф. И., Асташинский В. М., Оковитый В. В. // Наука и техника. – Минск: БНТУ, 2018. – Вып. 3. – С.183-189.

Поступила в редколлегию 16.02.2021 г.