

На правах рукописи



**Савушкина Светлана Вячеславовна**

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

Специальность

2.6.5 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора технических наук

Москва – 2022 г.

Работа выполнена на кафедре «Технология производства двигателей летательных аппаратов» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)».

Научный консультант: доктор физико-математических наук, профессор  
**Борисов Анатолий Михайлович**

Официальные оппоненты: **Парфенов Евгений Владимирович**, доктор технических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный авиационный технологический университет», заведующий кафедрой  
**Дьяков Илья Геннадьевич**, доктор технических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Костромской государственный университет», профессор  
**Никитенков Николай Николаевич**, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», профессор

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Московский политехнический университет»

Защита состоится 8 декабря 2022 г. в 14.00 на заседании диссертационного совета Д. 24.2.327.04 в ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» по адресу: г. Москва, ул. Оршанская, д. 3, ауд. 307Б. Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4, МАИ, ученому секретарю диссертационного совета Сковрцовой Светлане Владимировне и по электронной почте [skvortsovasv@mai.ru](mailto:skvortsovasv@mai.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке МАИ и на сайте: [https://mai.ru/upload/iblock/5ed/lxyem47tau42s7nkfe6y534y3h2lwx4/dissertatsiya\\_Savushkina-S.V..pdf](https://mai.ru/upload/iblock/5ed/lxyem47tau42s7nkfe6y534y3h2lwx4/dissertatsiya_Savushkina-S.V..pdf)

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2022 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Сковрцова Светлана Владимировна

## Общая характеристика работы

### Актуальность темы

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

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

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

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

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

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Исследовать структуру и термическую стабильность керамикоподобных оксидных покрытий на цирконии и цирконий-ниобиевом сплаве, получаемых плазменным электролитическим оксидированием (ПЭО), изучить влияние ниобия на ПЭО-процесс.

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

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

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

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

6. Исследовать влияние структурной неоднородности алюминиевых композиционных материалов на структуру, коррозионную стойкость и механические характеристики ПЭО-покрытий.

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

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

### **Научная новизна работы**

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

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

3. Показано, что основным механизмом инкорпорирования наночастиц оксида иттрия в формируемый оксидный слой при плазменном электролитическом оксидировании является заполнение электролитом пор и функционирование микроразрядов, а для субмикронных частиц – их попадание в зоны действия микроразрядов со стороны поверхностного слоя, обогащенного оксидом иттрия.

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

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

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

7. Формирование дополнительных переходных зон смешанного состава на границах слоев при плазменном напылении и добавление композитных слоев  $ZrO_2-7\%Y_2O_3+NiCoCrAlY$  и  $ZrO_2-7\%Y_2O_3+HfO_2-9\%Y_2O_3$  в трехслойное теплозащитное покрытие  $NiCoCrAlY/ZrO_2-7\%Y_2O_3/HfO_2-9\%Y_2O_3$  создают в нем градиентную структуру с плавным изменением состава, что способствует снижению термических напряжений и большей стойкости при механических воздействиях и термоциклических нагрузках.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

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

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

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

4. Разработан способ плазменного напыления в динамическом вакууме, позволяющий наносить теплозащитные покрытия из высокотемпературных оксидов на тонкостенные элементы камер сгорания ЖРД с толщиной стенки ~1 мм для предотвращения их перегрева в разреженной среде вследствие менее интенсивного теплообмена с окружающей газовой средой и медленного падения температуры торможения вдоль струи, по сравнению с плазменным

напылением в атмосфере.

5. Разработан способ получения градиентного теплозащитного покрытия, имеющего целостную (не слоистую) нанокompозитную структуру, характеризующуюся плавным переходом (градиентом) химического состава между основными слоями, сформированными при нанесении порошков сплава на основе никеля, диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, и диоксида гафния, стабилизированного оксидом иттрия.

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

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

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

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

**На защиту выносятся следующие положения:**

1. Закономерности процессов формирования и структуры керамикоподобных покрытий, получаемых плазменным электролитическим оксидированием на циркониево-ниобиевом сплаве и цирконии в широком диапазоне толщин, заключающиеся в эффектах влияния легирования циркония ниобием на скорость роста и структурную однородность ПЭО-покрытия.

2. Закономерности стабилизации высокотемпературных фаз в оксидном покрытии на циркониевом сплаве при плазменном электролитическом оксидировании при инкорпорировании наночастиц и субмикронных частиц оксида иттрия из электролита, приводящие к улучшению функциональных свойств покрытий за счет формирования твердых растворов  $ZrO_2-Y_2O_3$  и  $ZrO_2-Y_2O_3-SiO_2$ .

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

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

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

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

7. Закономерности формирования градиентной структуры теплозащитного покрытия с верхним слоем диоксида гафния, содержащей основные слои и переходные нанокompозитные керамические и металло-керамические слои, уменьшающие различия в тепловом расширении основных слоев, и приводящие к улучшению функциональных свойств покрытия.

## **Апробация работы**

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на 57 отечественных и международных научных конференциях, совещаниях и семинарах с 2010 по 2021 г., в том числе: 42 – 48 Международные конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (Москва, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018), XIX - XXIV Международные конференции "Взаимодействие ионов с поверхностью" (Москва, 2011, Ярославль, 2013, Москва, 2015, 2017 ), 11-15 Международные конференции «Пленки и покрытия» (Санкт-Петербург, 2013, 2015, 2017, 2019, 2021), 10 - 12 Всероссийские с международным участием научно-технические конференции «Быстрозакаленные материалы и покрытия» (Москва, 2011, 2012, 2013), 14 - 18 Международные научно-технические конференции «Быстрозакаленные материалы и покрытия» (Москва, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021), Международная Звенигородская конференция по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу (Звенигород, 2016), Международная объединенная конференция V конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» и IV конференция «Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации поверхностей» (Иваново, 2013), 14th International Conference on Plasma Surface Engineering (PSE 2014) (Garmisch-Partenkirchen, Germany, 2014), XX научно-техническая конференция молодых ученых и специалистов РКК «Энергия» имени С.П. Королева, (Королев, 2014), 2-7 Международные конференции «Плазменные, лазерные исследования и технологии» (Москва, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021), 11th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering, (Jeju Island, the Republic of Korea, 2017), Международная конференция «Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей» (Кострома, 2016), XXXIII International Conference on Equations of State for Matter (Elbrus and Tegenekli, 2018), 24-25 Всероссийские научно-технические конференции с международным участием «Вакуумная техника и технологии» (Санкт-Петербург, 2017, 2018), XXI конференция «Взаимодействие плазмы с поверхностью» (Москва, 2018), 9th International Conference On Technological Advances Of Thin Films and Surface Coatings (Shenzhen, China, 2018), Пятый междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии", (Москва, 2019).

## **Публикации и личный вклад автора**

Основные научные результаты диссертации получены автором лично или при определяющем вкладе со стороны автора. Все экспериментальные

исследования планировались и выполнялись при непосредственном участии автора, под её руководством, или в сотрудничестве с научным консультантом, профессором Борисовым А.М., сотрудниками МАИ (НИУ) и отдела нанотехнологий АО ГНЦ «Центр Келдыша». Автор принимала непосредственное участие в постановке задач работы, обработке полученных результатов, их анализе и обобщении, формулировке выводов и научных положений. Основные результаты по теме диссертации представлены в 97 работах, в том числе в 33 публикациях в рецензируемых научных изданиях (18 входят в перечень ВАК, 28 включены в базы данных Web of Science и Scopus), и в 7 патентах РФ на изобретение. Список основных публикаций приведён в конце автореферата.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, заключения, списка цитируемой литературы, включающего 317 наименований, и 3 приложений. Объем диссертации составляет 245 страниц машинописного текста, включая 120 рисунков и 35 таблиц.

### **СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ**

Во введении приводится обоснование выбора темы диссертационной работы и ее актуальности. Сформулированы цель и задачи работы, научная новизна, практическая значимость и основные положения, выносимые на защиту, описаны структура и объем диссертации. Содержатся сведения об апробации работы и публикациях.

#### **Глава 1. Модифицирование структуры покрытий на основе оксидов циркония, гафния и алюминия**

Для улучшения функциональных свойств покрытий на основе высокотемпературных оксидов используют следующие методы: формирование многослойной или градиентной структуры, наноструктурирование, кластеризация дефектов в покрытии за счет формирования многокомпонентной структуры, формирование среднеэнтропийного или высокоэнтропийного покрытия и др. Нанокompозитная и комплексно легированная структуры покрытий способствуют улучшению их термической и химической стабильности, механической прочности, уменьшению теплопроводности. В таких материалах достигается улучшение теплоизоляционных свойств за счет дополнительно рассеивающих фононы центров. Одной из перспективных тройных оксидных систем является  $ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3$ , в которой происходит частичная замена иона  $Zr^{4+}$  ионом  $Hf^{4+}$ , приблизительно того же размера, но

почти вдвое превышающего его по массе атома.

Одним из основных методов формирования наночастиц является конденсация из газовой фазы в результате создания пересыщенного пара и его быстрого охлаждения, например, с помощью сверхзвукового сопла. При плазменном напылении большая часть паровой фазы напыляемого материала по линиям тока обтекает образец и не вносит вклад в структуру покрытия. Формирование веера волн разрежения Прандтля-Майера, при котором происходит резкое расширение паровой фазы, способствует более интенсивной конденсации наночастиц напыляемого материала и формированию наноструктурных и нанокомпозитных покрытий при плазменном напылении смесями порошков.

Метод плазменного электролитического оксидирования (ПЭО), позволяющий формировать многофункциональные защитные покрытия, в последнее время все шире применяется для получения керамикоподобных покрытий, в том числе на основе диоксида циркония и оксида алюминия. Одним из подходов к улучшению характеристик ПЭО-покрытий является метод введения мелкодисперсных частиц в электролит. Изменяя химический состав электролита, можно получить более плотную микроструктуру, улучшить коррозионную стойкость, трибологические свойства, а также износостойкость и теплостойкость ПЭО-покрытий. Основными процессами, способствующими инкорпорированию наночастиц, являются заполнение формируемых пор электролитом и функционирование микрозарядов. В разрядных каналах температура достигает несколько тысяч градусов, в результате чего может происходить плавление наночастиц и формирование паровой фазы, приводящие к образованию твердых растворов и соединений с оксидом основного металла. В результате быстрого охлаждения (до  $\sim 10^7$  К/с) при угасании микрозаряда в покрытии сохраняются нанокомпозитные области и наночастицы, инкорпорированные практически в неизменном состоянии. Дзета потенциалы наночастиц в электролитах для ПЭО могут достигать нескольких десятков мВ, в связи с чем инкорпорирование наночастиц происходит и в результате электрофоретических процессов.

Структура формируемых керамикоподобных ПЭО-покрытий сильно зависит как от структуры основы, так и от качества ее поверхности, определяющейся предварительной обработкой. При формировании оксида в процессе ПЭО области дна пор, где функционируют микрозаряды, остаются в структуре оксидного слоя в виде глобулярных образований. При перемещении границы раздела металл-оксид в глубь материала, они постепенно срастаются и отделяют металлические включения, которые затем сохраняются в структуре покрытия. В отличие от объемных материалов при плазменном

электролитическом оксидировании композиционных материалов этот эффект может усиливаться. Наличие легирующих добавок и остаточных оксидных пленок нанометровой толщины способствует структурно-наследственной связи «композиционный материал-покрытие»: увеличивает содержание металлических включений, которые сохраняются в структуре более длительное время и на большей толщине покрытия, и может приводить к формированию композитных металло-керамических слоев.

Таким образом, при решении задач по разработке теплозащитных и коррозионностойких покрытий для изделий ракетно-космической техники, атомной энергетики, машиностроения важным является выявление механизмов формирования как нанокompозитных, так и градиентных защитных слоев, средне- или высокоэнтропийных систем в покрытиях при плазменных воздействиях в вакууме и электролитах.

## **Глава 2. Экспериментальное оборудование и методы исследования**

Коррозионностойкие керамикоподобные оксидные покрытия получали на образцах циркония (99,9%) и циркониевого сплава Zr-1%Nb (Э110) методом плазменного электролитического оксидирования с использованием установки МАИ (НИУ). ПЭО-обработку проводили в силикатно-щелочных (2 г/л KOH+ 9 г/л Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O), силикатно-алюминатно-щелочных (2 г/л KOH+ 6 г/л NaAlO<sub>2</sub>+ 2 г/л Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O) и силикатно-гипофосфитных (5 г/л Na(PH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) + 9 г/л Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O) электролитах в анодно-катодном (50 Гц) режиме при соотношениях анодного и катодного токов 3:1 и равенстве анодного и катодного токов при суммарных плотностях тока 10; 20; 30 и 40 А/дм<sup>2</sup> и различной продолжительности процесса (до 150 мин). Для увеличения скорости роста покрытий использовали режим наложения дополнительных импульсов анодного напряжения (импульс 3) на базовые (импульс 2) (рис. 1), что приводит к значительному повышению мгновенной мощности электрического тока в системе металл–оксид–электролит и интенсифицирует процессы формирования модифицированного слоя. Дополнительные импульсы анодного напряжения накладывали, когда напряжение между образцом и ванной достигало заданного значения (напряжение наложения  $U_s$ ). Значения  $U_s$  в экспериментах составляли 0, 100, 200, 400, 600 и 800 В. Данные условия обеспечивали скорость роста покрытия до 2 мкм/мин.

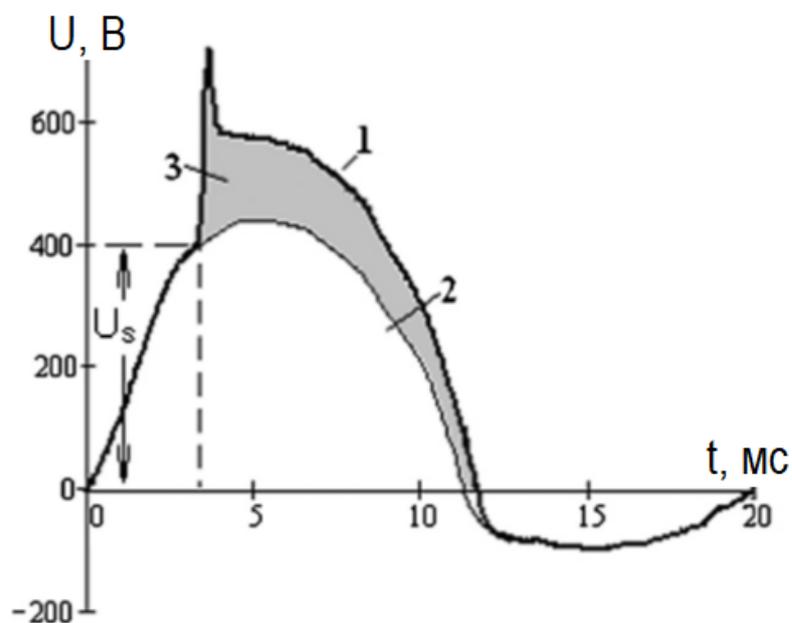


Рисунок 1 - Режим суперпозиции (1) базового (2) и вспомогательного (3) импульсов анодного напряжения при ПЭО.

Композитные  $ZrO_2-Y_2O_3$  ПЭО-покрытия формировали в электролитах-суспензиях с добавками наночастиц (средний размер  $\sim 40$  нм) и субмикронных частиц (средний размер частиц  $\sim 0.28$  мкм) оксида иттрия, глицерина и олеиновой кислоты. Для стабилизации суспензии электролиты обрабатывали в гомогенизаторе при частоте ультразвуковых колебаний 40 кГц. Размер частиц  $Y_2O_3$  в электролите до и после ПЭО-обработки отслеживали с помощью метода динамического рассеяния света, используя анализатор Malvern.

Для исследования процессов формирования коррозионностойких ПЭО-покрытий на композиционных материалах использовали образцы спеченного алюминия без добавок (Al) и легированного медью (Al + 1%; 2%; 3%; 4%; 4.5% Cu), и цирконием (Al + 0.2; 0.5; 1%Zr), полученные с помощью методов порошковой металлургии (холодное прессование и спекание в форвакууме). Образцы получены из порошка алюминия со средним размером частиц 4 мкм (АСД-4, ТУ 48-5-226 87) и порошков меди и циркония со средним размером частиц 2 мкм при спекании в низковакуумной печи при температуре 650 °С в течение 180 мин. Общая пористость материалов составляла 5 - 8%. ПЭО-покрытия получали в силикатно-щелочном электролите в анодно-катодном режиме при различной продолжительности процесса (до 180 мин).

Теплозащитные покрытия на основе оксидов циркония и гафния формировали плазменным напылением с помощью установки АО ГНЦ «Центр Келдыша» с помощью плазмотрона мощностью до 10 кВт в условиях динамического вакуума (давление  $\sim 120$  Па) на образцах БрХ08, БрХ1 и М1. Для напыления использовали порошки NiCoCrAlY,  $ZrO_2-7\%Y_2O_3$  (7YSZ),  $HfO_2-$

9%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (9YSH) с размером частиц 10÷40 мкм, а также смеси порошков NiCoCrAlY+7YSZ и 7YSZ+9YSH, полученные в шаровой мельнице. Для осуществления непрерывного цикла напыления порошки различного состава засыпали в порошковый питатель послойно. Расход плазмообразующего газа (N<sub>2</sub>) составлял ~0.9 г/с, расход порошка ~ 0.2 г/с. Для напыления покрытий на тонкие образцы толщиной ~1 мм применяли способ нанесения, при котором вращающаяся деталь в вакуумной камере обдувают охлаждающим газом с противоположной стороны потока плазмы, не смешивая потоки охлаждающего газа и плазмы.

Для напыления наноструктурных и нанокомпозитных покрытий использовали плазмотрон, оснащенный соплом с разворачивающим коническим насадком. При развороте плазменной струи с напыляемым материалом в насадке сопла формируется веер волн разрежения, что способствует конденсации наночастиц в результате постепенного охлаждения паровой фазы напыляемого материала в окрестностях сечений разворота сопла (6 и 27 градусов) и формированию наноструктурного покрытия. Для формирования нанокомпозитных слоев покрытий напыление проводили смесями порошков 7YSZ+NiCoCrAlY и 7YSZ+9YSH.

Структуру плазменных и ПЭО-покрытий исследовали с помощью растрового электронного микроскопа Quanta 600 (РЭМ) с системой TRIDENT XM4 для рентгеновского микроанализа. Фазовый состав определяли методом рентгеновской дифракции в излучении CuK<sub>α1,2</sub>, с использованием рентгеновского θ-θ дифрактометра Empyrean PANalytical. Состав поверхностных слоев покрытий исследовали с помощью рентгеновского фотоэлектронного спектрометра Quantera. Термическую стабильность определяли с помощью синхронного термического анализа (NETZSCH STA449F 1 Jupiter) в корундовых тиглях в интервале температур 40 ÷ 1600 °С со скоростью 5 °/мин. Защитный и продувочный газы - аргон с расходом 50 мл/мин и воздух с расходом 50 мл/мин. Для профилирования элементного состава по глубине покрытий (до ~ 100 мкм) использовали метод спектрометрии ядерного обратного рассеяния (ЯОР). Спектры ЯОР получали с помощью 120-сантиметрового циклотрона НИИЯФ МГУ при энергии протонов 7.4 - 7.6 МэВ, диаметре пучка 3 мм и угле рассеяния 160°. Для определения однородности толщин слоев покрытия измерения проводили в нескольких областях. Спектры анализировали путем моделирования ЯОР с помощью программы NBS.

Оценку адгезионной прочности проводили методом скретч-тестирования (скретч-тестер Revetest Xpress, CSM Instruments SA). Измеряли критическую нагрузку разрушения покрытий при вдавливании алмазного индентора типа

«Rockwell S» с радиусом острия 2 мкм при нагрузке от 1 до 200 Н и скорости нагрузки 100 Н/мин.

Тепловые испытания покрытий проводили по схеме, разработанной в АО ГНЦ «Центр Келдыша», с использованием плазмотрона (мощность дугового разряда до 20 кВт), работающего в условиях динамического вакуума (давление в рабочей камере  $\sim 10^2$  Па) и в атмосфере. Перед запуском плазмотрона в систему охлаждения установки подают воду (температура  $T_1$ ). Из установки вода вытекает по двум выходным каналам при температуре  $T_2$ . В процессе испытаний охлаждающая вода нагревается от  $T_1$  до  $T_2$ . Для расчета эффективного коэффициента теплопроводности покрытия измеряли разность температур воды  $\Delta T$  во входном и выходном каналах системы охлаждения и секундный расход воды, охлаждающей металлическую основу с покрытием. Для достижения различных температур на поверхности покрытий эксперименты проводили на различных расстояниях от плазмотрона (40, 24, 16 и 8 мм).

Моделирование термических напряжений, возникающих в пятислойном и трехслойном ТЗП толщиной 150 мкм при температуре на поверхности 2100 К, проводили с помощью программы Comsol Multiphysics.

Электрохимическое поведение непокрытых образцов и образцов с ПЭО-покрытиями на циркониевых сплавах исследовали в двух модельных коррозионных средах: 0,5% растворе LiOH и 10% HCl с помощью потенциостата ПИ-50-1 в стандартной трехэлектродной ячейке с хлорсеребряным электродом сравнения (Ag/AgCl) и платиновым вспомогательным электродом при поляризации из катодной области в анодную со скоростью развертки 1 мВ/с. Поляризационные исследования в 0,5% растворе LiOH проводили при комнатной температуре и при нагреве коррозионной среды до 100 °С. Электрохимические поляризационные исследования образцов алюминиевых композитов с ПЭО-покрытиями проводили в 3%-ном растворе NaCl.

### **Глава 3. Плазменное электролитическое оксидирование циркония и циркониевого сплава**

Плазменным электролитическим оксидированием формировали керамикоподобные покрытия различной толщины (до 300 мкм) на цирконий-ниобиевом сплаве Э110 и чистом цирконии (99.9%). Спектроскопия ЯОР протонов с энергией 7.4 МэВ показала, что при увеличении времени ПЭО более 60 мин в покрытиях появляется внутренний металлокерамический слой, а в верхнем слое покрытия уменьшается количество циркония и возрастает количество элементов компонентов электролита - Si, P и Na. Общая пористость

покрытий при увеличении длительности обработки от 60 до 180 мин возрастала от 6 до 18%. Обнаружено что при ПЭО в течение 100 мин толщина покрытия на сплаве Zr-1%Nb приблизительно на 30% больше, чем на цирконии, что подтверждается сравнением толщины пиков кислорода на спектрах ЯОР (рис. 2).

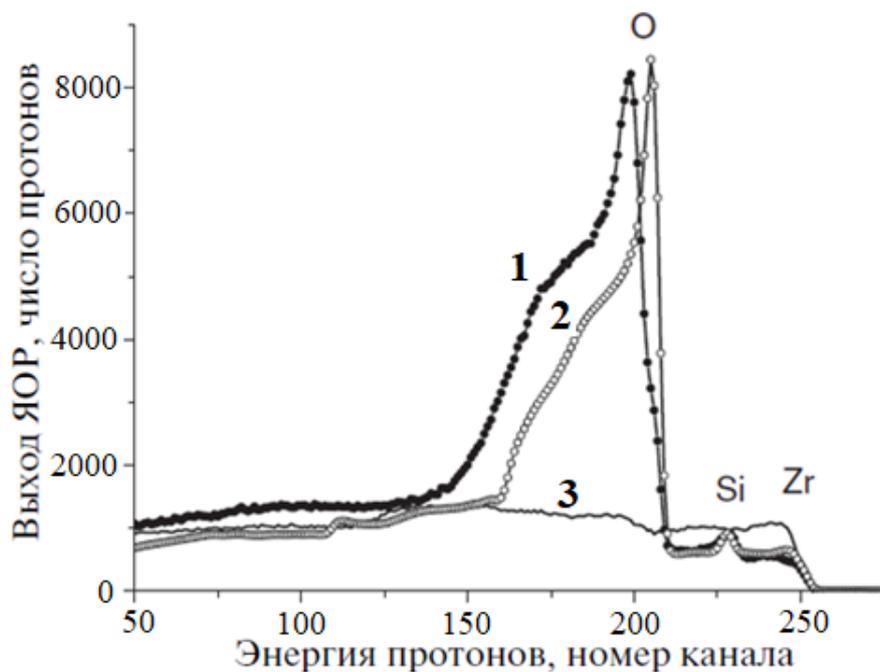


Рисунок 2. Спектры ЯОР протонов 7,4 МэВ для ПЭО-покрытий, полученных в силикатно-гипофосфитном электролите, на сплаве Zr-1% Nb (1), на цирконии (2) и сплаве Zr-1% Nb без покрытия (3).

При плазменном электролитическом оксидировании сплава Zr-1%Nb рост напряжения от времени на начальном этапе обработки, соответствующем формированию барьерного слоя, происходит в 3–4 раза быстрее, чем при обработке циркония (Рис. 3). Таким образом, легирование циркония ниобием ускоряет ПЭО-процесс, в результате чего ПЭО сплава начинается раньше, что и является одной из причин, приводящих к большей результирующей толщине покрытия. Барьерный слой покрытия на сплаве Э110 характеризуется структурной неоднородностью в отличие от ПЭО-покрытия на чистом цирконии, что связано с ускорением ПЭО-процесса при приближении барьерного слоя к микровключениям  $\beta$ -Nb, обладающих большей теплопроводностью и меньшим удельным сопротивлением по сравнению с Zr.

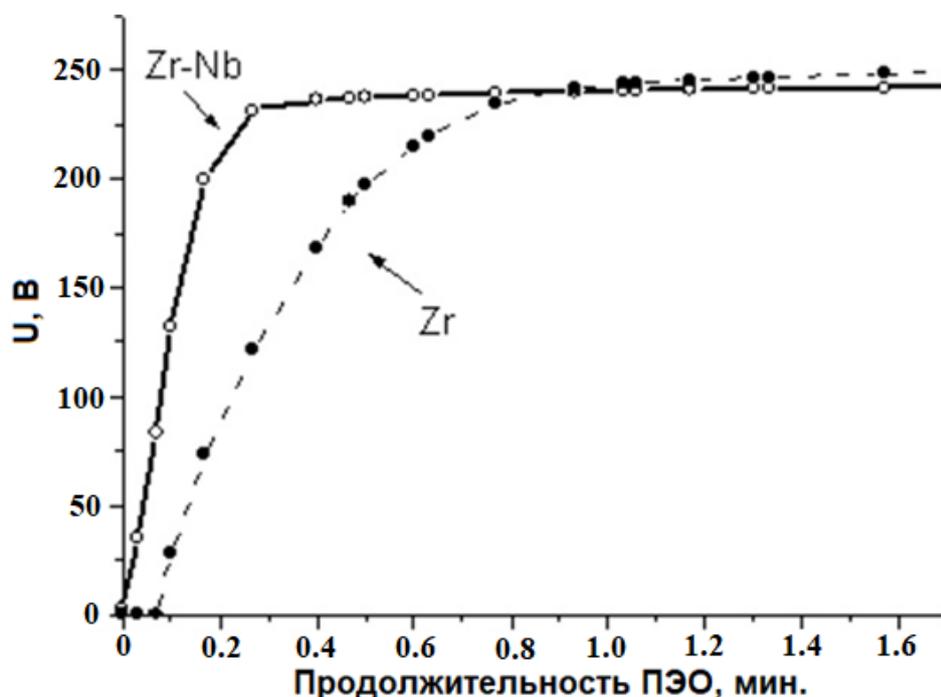


Рисунок 3. Зависимость среднеквадратичного напряжения от времени для начальной стадии ПЭО Zr и Zr-1% Nb сплава.

ПЭО-покрытия, полученные на цирконии и сплаве Э110 в силикатно-гипофосфитном и силикатно-щелочном электролитах, преимущественно состоят из низкотемпературной модификации оксида циркония  $m\text{-ZrO}_2$ . С помощью плазмотрона были проведены исследования теплостойкости и теплопроводности ПЭО-покрытия толщиной  $\sim 200$  мкм. После семи циклов (по 120 с) воздействия теплового потока азотной плазмы величиной  $10^7$  Вт/м<sup>2</sup> и нагреве до температуры 2000 °С целостность покрытий сохраняется, образуются незначительные дефекты керамического слоя, однако теплопроводность увеличивается от 0,2 (после первого цикла) до 0,5 Вт/(м·К) (после седьмого цикла) (рис. 4). При одном и том же тепловом потоке это привело к уменьшению температуры на поверхности покрытия от 1890 до 1100 °С. Ступенчатый пунктир, соединяющий точки, подчеркивает увеличение теплопроводности от цикла к циклу, построен в предположении слабой температурной зависимости  $\lambda$  ПЭО-покрытия.

Увеличение теплопроводности ПЭО-покрытия связано с процессом твердофазного спекания, а также кристаллизацией оксида кремния в верхнем слое покрытия.

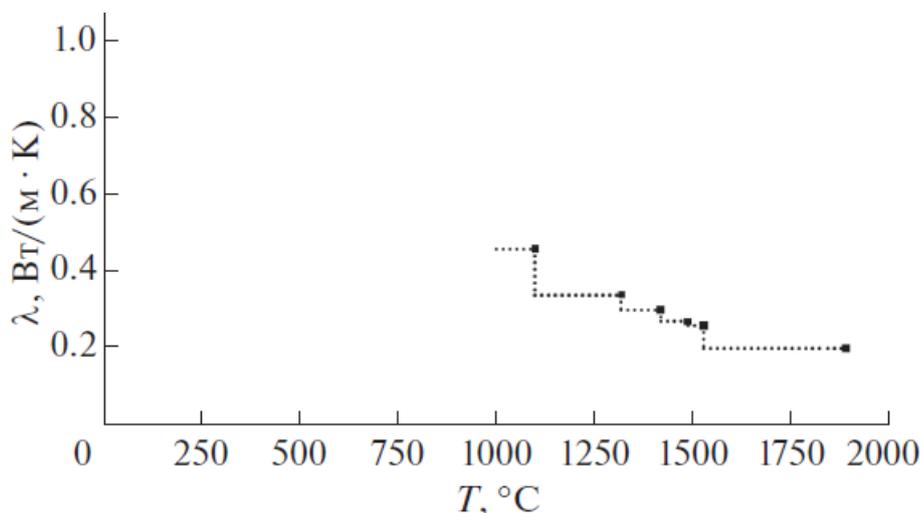


Рисунок 4. Изменение теплопроводности  $\lambda$  ПЭО-покрытия на цирконии при тепловых испытаниях.

#### Глава 4. Плазменное электролитическое оксидирование циркониево-ниобиевого сплава в электролитах-суспензиях

Стабилизация высокотемпературных фаз в покрытиях на основе диоксида циркония способствует улучшению их термической стабильности, износостойкости. Исследованы процессы формирования коррозионностойких покрытий  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  плазменным электролитическим оксидированием в электролитах-суспензиях и механизмы инкорпорирования мелкодисперсных частиц  $Y_2O_3$  в оксидный слой.

В силикатно-гипофосфитном и силикатно-алюминатно-щелочном электролитах с добавками наночастиц  $Y_2O_3$  (средний размер  $\sim 40$  нм) ПЭО проводили в анодно-катодном режиме при равенстве анодного и катодного токов при суммарных плотностях тока 10, 20 и 30 А/дм<sup>2</sup> в течение 30 и 60 мин. При увеличении плотности тока ПЭО толщина и шероховатость покрытий на Zr-1%Nb сплаве возрастали. Увеличению шероховатости способствует функционирование на обрабатываемой поверхности более крупных и «долгоживущих» микрозарядов, появляющихся при продолжительности процесса ПЭО более 20–30 минут.

Увеличение продолжительности процесса ПЭО от 30 до 60 мин в силикатно-гипофосфитном электролите с добавками 4 г/л наночастиц  $Y_2O_3$  способствовало более плотной структуре покрытия и уменьшению количества микротрещин (рис. 5, а). При росте концентрации нанопорошка оксида иттрия в электролите до 6 г/л и плотности тока до 30 А/дм<sup>2</sup> значительно возрастала плотность осажденных на поверхности покрытия наночастиц  $Y_2O_3$  (рис. 5, б, в), и формировался дополнительный поверхностный слой покрытия (рис. 5, г) помимо барьерного, срединного и внешнего слоев.

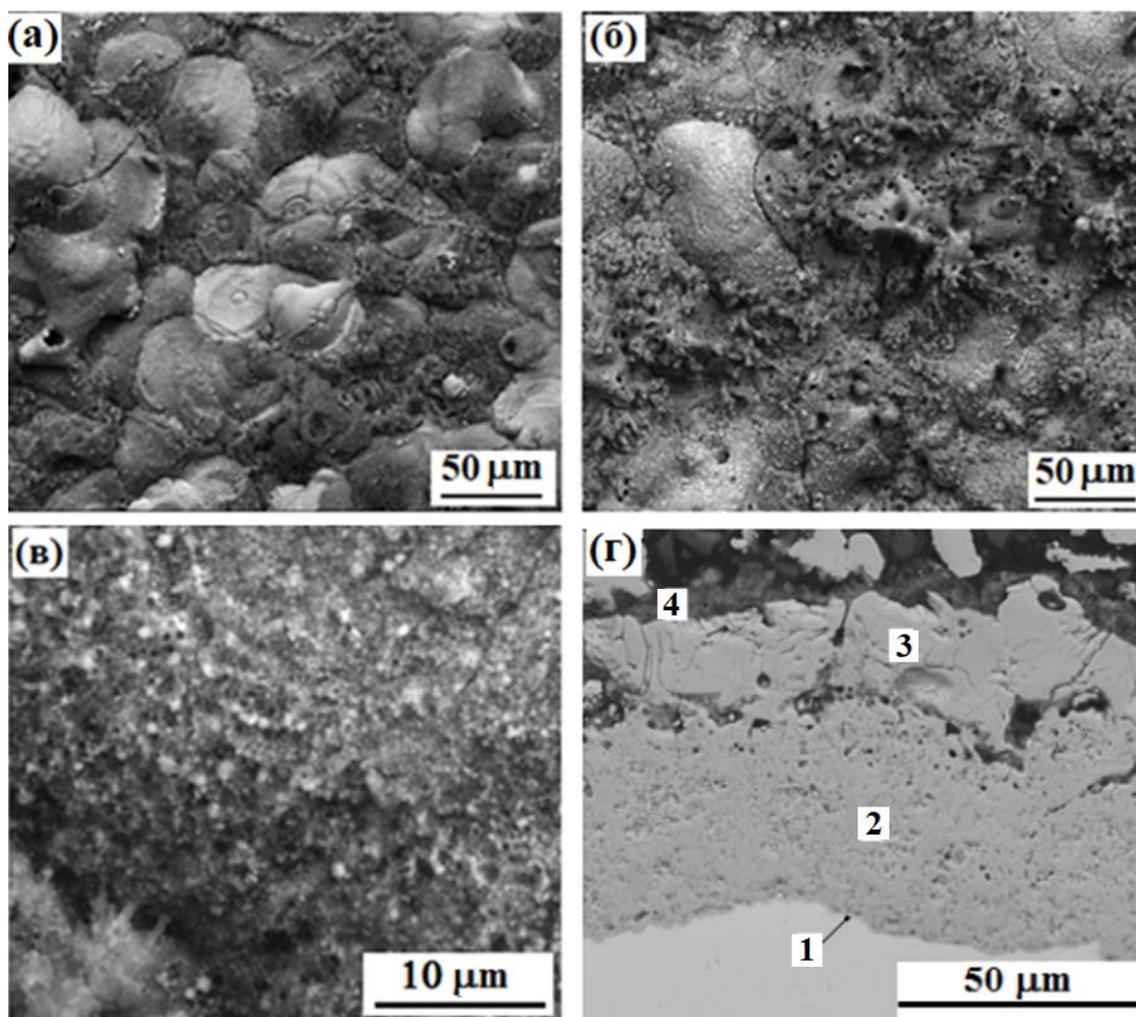


Рисунок 5. Изображения РЭМ ПЭО-покрытия, полученного при плотности тока  $20 \text{ A/дм}^2$  в электролите с добавкой  $4 \text{ г/л}$  нанопорошка  $\text{Y}_2\text{O}_3$  после 60 мин ПЭО (а) и его поперечной структуры (г) с указанием слоев: 1 – барьерного, 2 – срединного, 3 – внешнего, 4 – поверхностного слоев; ПЭО-покрытия, полученного при плотности тока  $30 \text{ A/дм}^2$  в электролите с добавкой  $6 \text{ г/л}$   $\text{Y}_2\text{O}_3$  при различных увеличениях (б, в)

Отношение фаз  $m\text{-ZrO}_2$  к фазе  $t\text{-ZrO}_2$  уменьшалось в покрытиях при увеличении продолжительности ПЭО в силикатно-гипофосфитном электролите с 30 до 60 мин. Из-за низкой теплопроводности диоксида циркония с увеличением толщины ПЭО-покрытий ухудшается теплоотвод из зон действия микродуговых разрядов, в покрытии растет локальная температура, что приводит к образованию высокотемпературной фазы  $t\text{-ZrO}_2$ . Сохранению высокотемпературной  $t\text{-ZrO}_2$  в покрытии способствует оксид иттрия, который образует твердый раствор с диоксидом циркония. Увеличение концентрации нанопорошка  $\text{Y}_2\text{O}_3$  до  $6 \text{ г/л}$  приводит к преобладанию  $t\text{-ZrO}_2$  в покрытиях,

получаемых при плотностях тока 20 и 30 А/дм<sup>2</sup>. При послойном рентгенофазовом анализе ПЭО-покрытия толщиной ~ 100 мкм на глубине ~ 50 мкм (пики 1, 2 и 3 на рис. 6) идентифицирована только фаза *t*-ZrO<sub>2</sub>. Содержание *m*-ZrO<sub>2</sub> составляет ~ 5% на расстоянии от поверхности ~ 60 мкм (пик 5) и до 45% (пик 7) на глубине ~ 80 мкм. Содержание фазы *m*-ZrO<sub>2</sub> достигает 85% на глубине ~ 100 мкм (пик 9). Одной из причин наличия фазы *m*-ZrO<sub>2</sub> во внутренних слоях ПЭО-покрытия является недостаточная температура для полиморфного превращения *m*-ZrO<sub>2</sub> → *t*-ZrO<sub>2</sub> в результате лучшего теплоотвода вблизи металлической подложки.

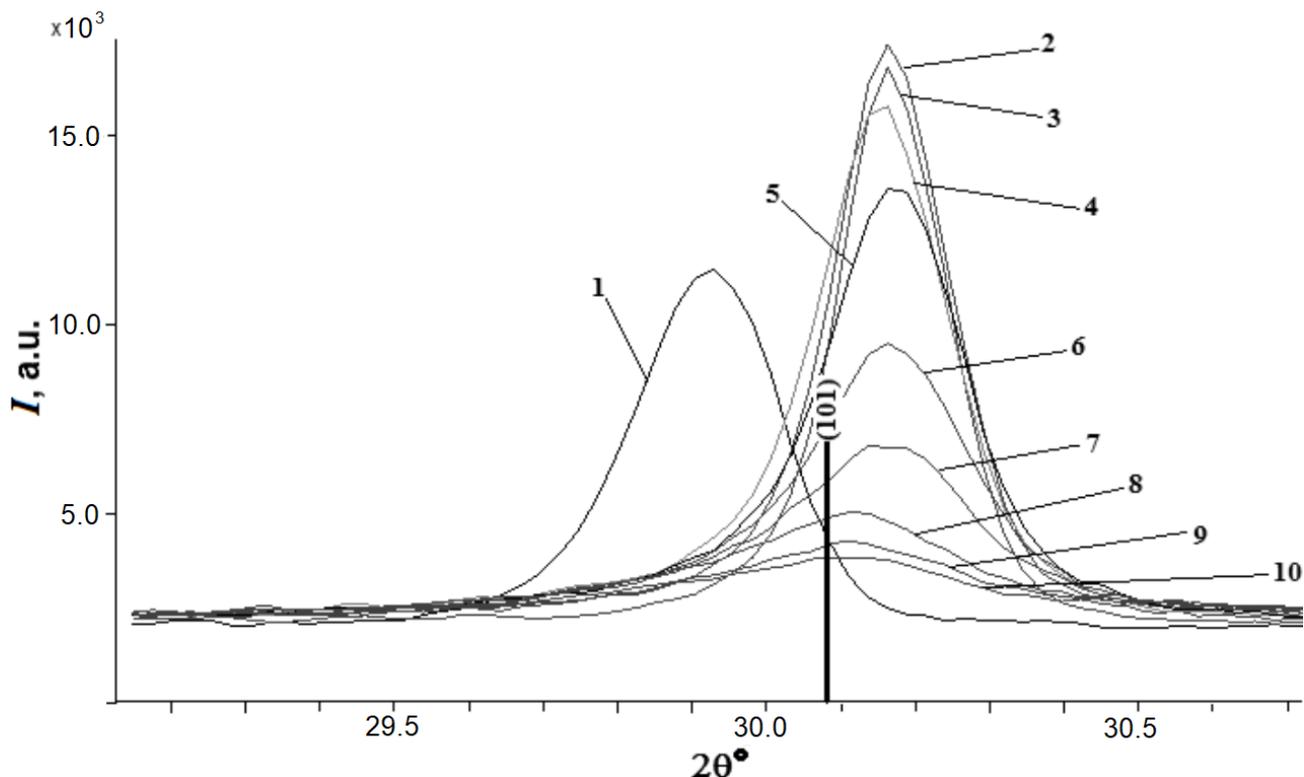


Рисунок 6. Интенсивность рефлекса  $I(101)t$  по данным послойного рентгенофазового анализа ПЭО-покрытия, полученного в электролите с добавкой 6 г/л нанопорошка  $Y_2O_3$  после 60 мин ПЭО при 20 А/дм<sup>2</sup>, 1–10 – пики соответствуют исследуемым слоям покрытия от внешнего к нижней границе срединного слоя.

Согласно фазовой диаграмме  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  частичная стабилизация диоксида циркония (тетрагональная фаза) возникает, когда содержание оксида иттрия составляет 4–8 мол.% в твердом растворе. Содержание  $Y_2O_3$  существенно влияет на параметры кристаллической решетки тетрагональной и кубической фаз в системе  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ . Параметр тетрагональности  $c/(\sqrt{2}a)$  является линейной функцией содержания  $Y_2O_3$  в твердом растворе, что позволило провести оценку его содержания (Таблица 1). Значения параметра тетрагональности указывают на формирование в покрытиях

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

Таблица. 1. Содержание  $t$ - $ZrO_2$  и концентрация  $Y_2O_3$  в ПЭО-покрытиях.  $C_0$  – концентрация наночастиц  $Y_2O_3$  в электролите,  $t$  – продолжительность ПЭО,  $j$  – плотность тока ПЭО,  $h$  – толщина покрытия,  $R$  – относительное содержание  $t$ - $ZrO_2$ ,  $a$ ,  $c$  – параметры кристаллической решетки,  $c/(\sqrt{2}a)$  – параметр тетрагональности,  $C_1$  – концентрация  $Y_2O_3$ , полученная из линейной зависимости  $Y_2O_3$  от  $c/(\sqrt{2}a)$ ,  $C_2$  – концентрация  $Y_2O_3$ , полученная рентгеновским микроанализом.

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

Обычно ПЭО-покрытия содержат 3 основных слоя: барьерный, срединный и внешний. Анализ фазового и элементного состава покрытия, полученного в электролите–суспензии с добавками наночастиц  $Y_2O_3$ , показал неоднородность состава и структуры срединного слоя и возможность разделения его на 3 подслоя. Концентрация иттрия постепенно уменьшается при переходе от поверхностного слоя к барьерному. Кроме того, получен поверхностный нанокompозитный слой, толщина и сплошность которого увеличивается с продолжительностью и плотностью тока обработки. Модель структуры слоев ПЭО-покрытия приведена на рис. 7.

В отличие от силикатно-гипофосфитного электролита в силикатно-алюминатно-щелочном электролите при плотности тока ПЭО 10 А/дм<sup>2</sup> происходило формирование кубической модификации диоксида циркония, что говорит о более высоких локальных температурах в процессе ПЭО. Толщина покрытий составляла ~ 20 мкм при 60 мин. обработке. Увеличение

концентрации нанопорошка оксида иттрия в электролите приводило к последовательному увеличению содержания тетрагональной фазы и сохранению кубической фазы при добавках  $Y_2O_3$  более 8 г/л, что в соответствии с фазовой диаграммой показывает концентрацию оксида иттрия в твердом растворе более 10%.

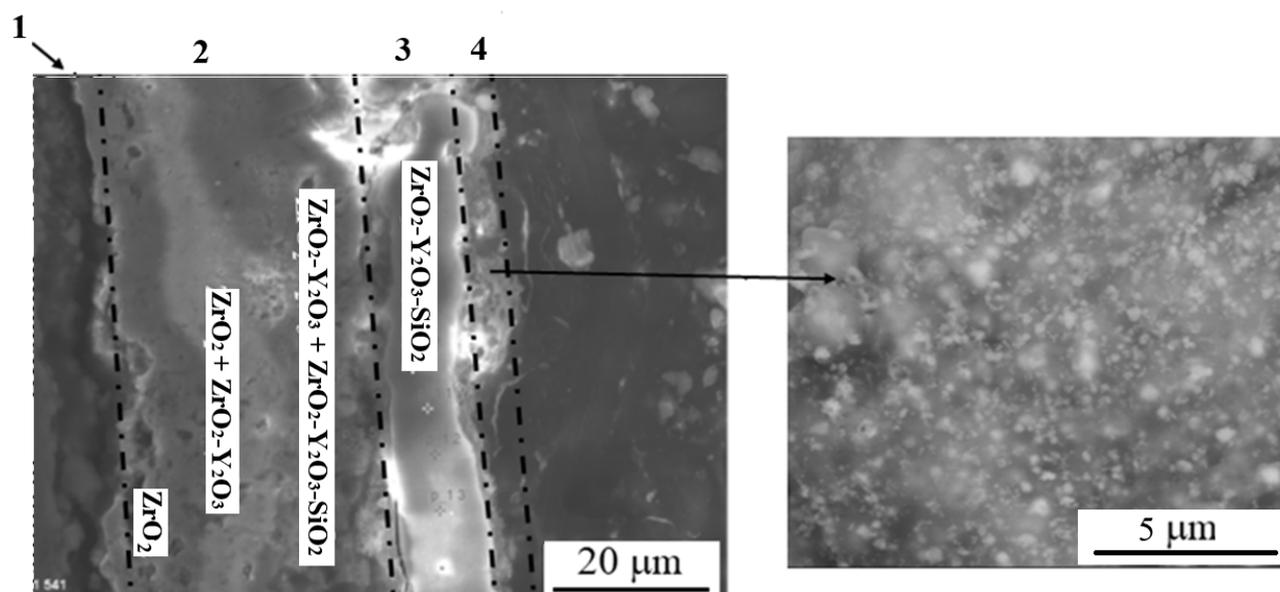


Рисунок 7. Структура и состав слоев ПЭО-покрытия, полученного на сплаве Э110 в электролите с добавками 6 г/л наночастиц оксида иттрия при плотности тока  $20 \text{ A/дм}^2$  в течение 60 мин. 1 - барьерный слой, 2 - срединный слой, 3 - верхний слой, 4 - поверхностный слой.

Добавки в электролит наночастиц  $Y_2O_3$  способствуют формированию нанокompозитной структуры покрытий за счет их инкорпорирования в неизменном виде, а также при твердофазном спекании, что приводит к слиянию границ частиц с окружающим оксидным материалом, а также при их плавлении в результате высокоэнергетических разрядов в процессе ПЭО. Электрофоретические процессы и конвективное движение в результате перемешивания электролита и быстрого расширения и сжатия парогазовых пузырей во время циклов разрядов создают дополнительный нанокompозитный поверхностный слой покрытия (помимо барьерного, промежуточного и внешнего слоев), который состоит полностью из компонентов электролита. Основные пути инкорпорирования наночастиц  $Y_2O_3$  в покрытия - это попадание их в зоны действия микрозарядов непосредственно из электролита, а также со стороны поверхностного слоя, обогащенного оксидом иттрия. Первый механизм является доминирующим, что показывает отсутствие увеличения оксида иттрия в твердом растворе при росте толщины поверхностного слоя ПЭО-покрытия, полученного при плотности тока

обработки  $30 \text{ А/дм}^2$ . В результате плавления наночастиц  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и образования паровой фазы происходит формирование областей твердого раствора  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ , что подтверждается стабилизацией тетрагональной и кубической фаз диоксида циркония. Параметры кристаллической решетки фазы  $t\text{-ZrO}_2$  в верхнем слое ПЭО-покрытий сильно различаются от тех, что характерны для нижележащих слоев, на что указывает смещение рефлекса  $(101)_t$  на рентгенограмме (рис. 6). Содержание Y и Si во внешнем слое и верхней границе срединного слоя достаточно велико, что способствует образованию среднеэнтропийных тройных оксидных систем, таких как  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , а также возможных областей циркона.

Микротвердость покрытий в области срединного слоя  $\sim 4,6$  ГПа. Следует отметить, что твердость ПЭО-покрытий, сформированных в силикатно-гипофосфитном электролите без добавок нанопорошка  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , составила  $\sim 3,5$  ГПа. Критическая нагрузка разрушения покрытия, полученного после 60 мин ПЭО в электролите-суспензии с добавками 6 г/л наночастиц, по данным скретч-тестирования составляет  $\sim 185$  Н, а при обработке в тех же условиях без добавок наночастиц  $\sim 150$  Н при большей толщине. Замечено также снижение коэффициента трения поверхности  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  покрытия, что связано с наличием нанокompозитного поверхностного слоя.

При увеличении размера частиц порошка  $\text{Y}_2\text{O}_3$  до субмикронного размера ( $\sim 0,28$  мкм) и его концентрации в электролите 6 г/л высокое содержание иттрия сохраняется во внешнем слое покрытия и уменьшается в срединном слое. В покрытии, сформированном при плотности тока ПЭО-обработки  $20 \text{ А/дм}^2$ , найден  $m\text{-ZrO}_2$  в количестве  $\sim 34\%$ . Увеличение плотности тока до  $30 \text{ А/дм}^2$  способствовало росту содержания фазы  $t\text{-ZrO}_2$  до  $\sim 96\%$ . При плотности тока  $40 \text{ А/дм}^2$ , содержание фазы  $t\text{-ZrO}_2$  уменьшилось до  $\sim 86\%$ , однако, пики фазы  $t\text{-ZrO}_2$  уширены по центру, что указывает на наличие в покрытии также высокотемпературной кубической фазы диоксида циркония  $c\text{-ZrO}_2$ , образующейся вследствие более высоких температур в микроразрядах, функционирующих в процессе ПЭО.

На рис. 8 показана микроструктура поперечного сечения, а именно срединного слоя 1, внешнего слоя 2 и поверхностного слоя 3 ПЭО-покрытия, сформированного при плотности тока  $40 \text{ А/дм}^2$  с добавками в силикатно-гипофосфитный электролит субмикронных частиц  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . В структуре покрытия выявлены области, показывающие различные стадии инкорпорирования субмикронных частиц из поверхностного слоя. Можно выделить 3 основные стадии процесса: осаждение субмикронных частиц  $\text{Y}_2\text{O}_3$  из электролита-суспензии на поверхность покрытия в результате электрофоретического осаждения и перемешивания электролита (рис. 8, б, область 4), плавление

частиц в результате воздействия электрических микрозарядов (область 5), инкорпорирование их в структуру покрытия и формирование твердого раствора (область 6).

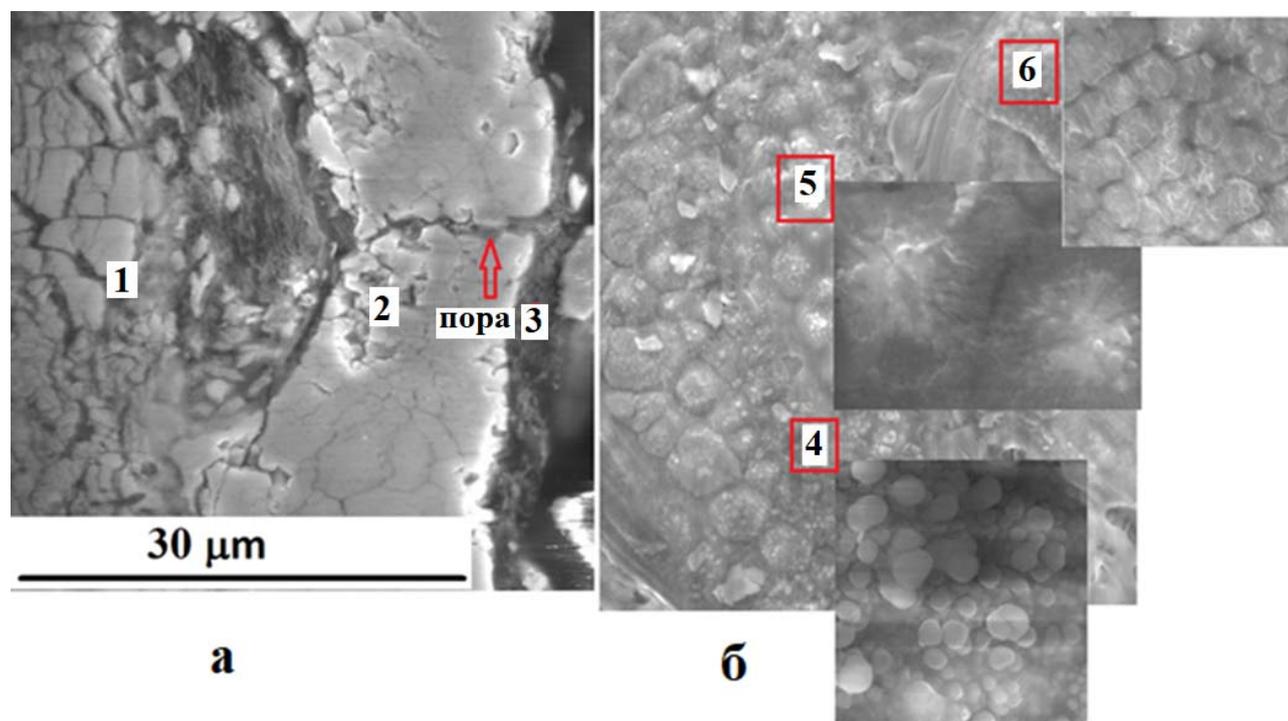


Рисунок 8. Структура ПЭО-покрытия, полученного при  $40 \text{ А/дм}^2$  в электролите с добавками субмикронных частиц  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , на поперечном шлифе (а) и поверхностного слоя (б). 1 – срединный слой; 2 – внешний слой; 3 – поверхностный слой; 4 – слой частиц  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ; 5 – остаточные оплавленные области поверхностного слоя с фрагментами частиц; 6 – зерна диоксида циркония и оплавленные области поверхностного слоя.

Толщина поверхностного слоя, обогащенного оксидом иттрия, и содержание высокотемпературных фаз  $\text{ZrO}_2$  увеличивалось при больших плотностях тока ПЭО ( $30, 40 \text{ А/дм}^2$ ). Высокое содержание иттрия во внешнем слое покрытия и его практически полное отсутствие в глубинных слоях по данным рентгеновского микроанализа позволяет определить основным механизмом инкорпорирования субмикронных частиц их попадание в зоны действия микрозарядов со стороны поверхностного слоя, обогащенного оксидом иттрия, поскольку из-за большего размера попадание частиц в поры непосредственно из электролита ограничено.

Поляризационные исследования образцов с ПЭО-покрытиями в 0,5%  $\text{LiOH}$  при комнатной температуре показали анодные токи на 1,5–2 порядка меньше, чем на сплаве, а при увеличении потенциала положительнее  $+600 \text{ мВ}$  (х.с.э.) уже на 4 порядка (рис. 9, а). Катодные токи на ПЭО-покрытиях меньше на 3 порядка. Анодные и катодные кривые покрытий, полученных при 20 и 40

$A/cm^2$ , практически совпадают. Очень малые значения плотностей тока на анодных поляризационных кривых для ПЭО-покрытий показывают, что металл с покрытием находится в глубоком пассивном состоянии и, следовательно, покрытия надежно защищают основной металл. При повышении температуры раствора до  $100\text{ }^\circ\text{C}$  анодные токи на покрытиях возрастают примерно в 3 раза, но все равно соответствуют значениям плотности тока для пассивного состояния (рис. 9, б). Токи на анодных кривых для ПЭО-покрытия, полученного при  $30\text{ }A/dm^2$ , немного меньше. На сплаве после анодной поляризации наблюдали локальные продукты коррозии в виде хлопьев белого цвета. В ПЭО-покрытиях изменений не обнаружено.

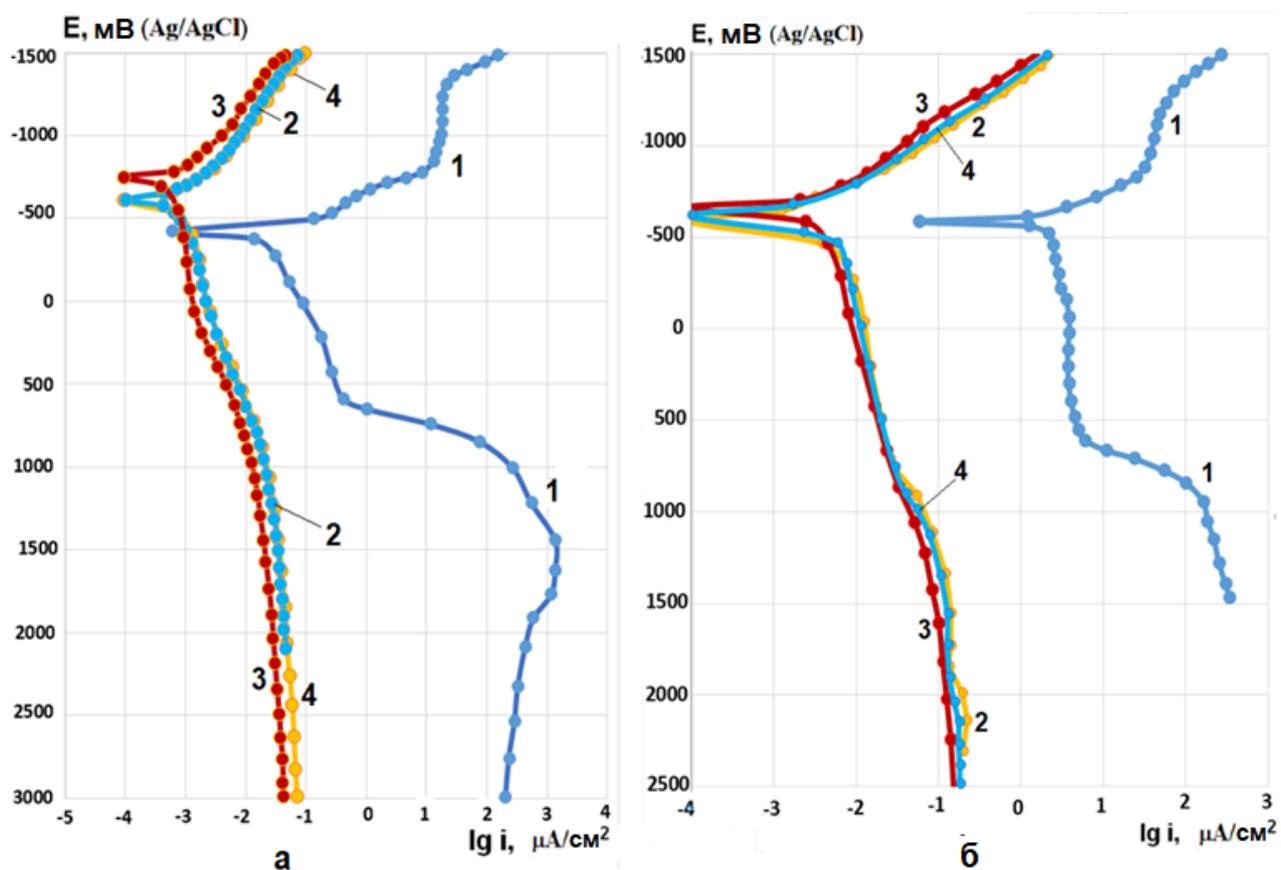


Рисунок 9. Поляризационные кривые после 5-минутного погружения в раствор  $0,5\%$  LiOH при комнатной температуре (а) и  $100\text{ }^\circ\text{C}$  (б) для сплава Zr-1%Nb (1) и образцов с покрытиями, полученными при плотностях тока ПЭО  $20$  (2),  $30$  (3) и  $40$  (4)  $A/dm^2$  в течение 20 мин.

В результате поляризационных исследований образцов с ПЭО-покрытиями после 5 мин. выдержки в  $10\%$  HCl значения токов коррозии находились ниже чувствительности прибора. Для сплава без покрытия происходит возрастание плотности анодного тока, и при  $1,3\text{ В}$  происходит

резкое увеличение тока из-за питтингообразования. Для образцов с покрытиями питтингообразования не наблюдали. Наилучшими электрохимическими свойствами после первых суток выдержки в кислоте обладает образец с ПЭО-покрытием, полученным при 30 А/дм<sup>2</sup>. При увеличении времени выдержки в кислоте до 7 дней значения анодных токов на поляризационных кривых возрастают. Далее при увеличении времени выдержки происходит стабилизация токов во времени, что может быть связано с постепенным разрушением барьерного слоя в сквозных порах покрытий и в дальнейшем стабилизации анодного растворения во времени за счет химического равновесия. Различная толщина покрытий, получаемая при изменении плотности тока ПЭО, не играла значительной роли при электрохимических исследованиях, о чем говорят близкие значения полученных анодных и катодных токов. При анализе в 0,5% LiOH и 10% HCl оказывало существенное влияние только качество барьерного слоя, поскольку его толщина оставалась постоянной в процессе испытаний, а толщина и структура остальных слоев изменялась.

## **Глава 5. Исследование процессов формирования ПЭО-покрытий на алюминиевых композиционных материалах**

Структура ПЭО-покрытий на композиционных материалах может заметно отличаться от покрытий, получаемых на компактных материалах, например, сильно зависеть от наличия остаточных оксидных пленок на границах частиц, распределения и типа упрочняющей фазы, от предварительной обработки поверхности.

На образцах спеченного алюминия и алюминиевых композитов, легированных медью (Al + 1%; 2%; 3%; 4%; 4.5% Cu) и цирконием (Al + 0.2; 0.5; 1% Zr) формировали ПЭО-покрытия в силикатно-щелочном электролите в анодно-катодном режиме при равенстве анодного и катодного токов. Суммарные плотности тока обработки, обеспечивающие стабильное протекание процесса ПЭО, составляли 10 - 12 А/дм<sup>2</sup>. Легирующие добавки значительно влияли на скорость роста покрытий. Добавки циркония в количестве более 0.5 %, а меди – более 2% приводили к замедлению роста напряжения на начальном этапе процесса ПЭО, связанного с образованием барьерного слоя, что уменьшало среднюю толщину покрытия. Сравнение зависимостей анодного напряжения ( $U_a$ ) от продолжительности процесса ПЭО на начальных стадиях для спеченных материалов системы Al-Cu приведено на рис. 10.

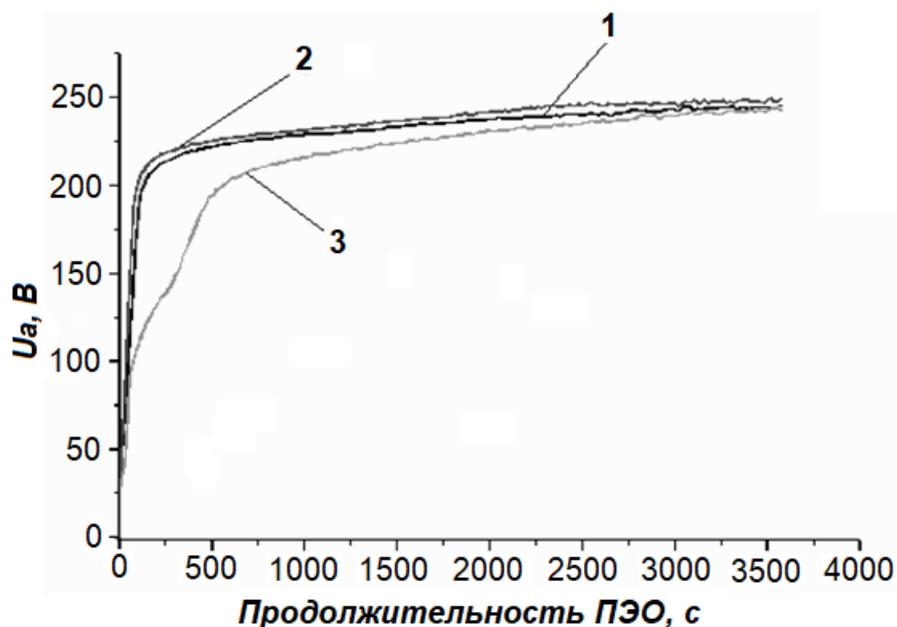


Рисунок 10. Зависимости анодного напряжения  $U_a$  от продолжительности процесса ПЭО для спеченных алюминиевых материалов: а) 1 - Al, 2 - Al+1%Cu, 3 - Al+4.5%Cu.

Структура поверхности полученных при 60 мин ПЭО оксидных слоев на спеченном алюминии идентична ПЭО-покрытиям на компактных алюминиевых сплавах (рис. 11, а). Покрытие состоит из 3 слоев, а разброс толщины соответствует среднему размеру зерен алюминия  $\sim 5$  мкм (рис. 11, б). Отличительной особенностью покрытий на спеченном алюминии является «углубление» барьерного слоя относительно ПЭО-покрытия в материал приблизительно на 1 мкм (рис. 11, в), что может объясняться замедлением ПЭО-процесса в результате последовательной обработки зерен сплава сначала с внешней стороны и последующего включения их в покрытие с сохранением металлического центра. Пористость срединного слоя увеличивается при приближении к барьерному слою, что связано со структурно-наследственной связью спеченный алюминий–покрытие (рис. 11, в). Толщины покрытий на спеченном алюминии составляют  $\sim 35, 50$  и  $75$  мкм (рис. 11, г) после 60, 90 и 180 мин ПЭО. Наличие меди в количестве более 2% в алюминиевой матрице приводит к уменьшению и неоднородности толщины ПЭО-покрытия (рис. 11, д). Когда барьерный слой при формировании покрытия приближается к медьсодержащим включениям, они постепенно входят в структуру покрытия в виде оксидов меди и шпинелей (рис. 11, е). Неравномерность толщины покрытия связана с распределением фазы  $Al_2Cu$  в материале, что повлияло на изменение скорости формирования ПЭО-покрытия на разных участках фронта окисления. При приближении барьерного слоя к включениям  $Al_2Cu$  скорость

образования ПЭО-покрытия уменьшается за счет их более высокого электрического сопротивления и более низкой теплопроводности. Включения оксида меди в покрытии приводят к его растрескиванию из-за большой разницы теплового расширения с оксидом алюминия. Толщина ПЭО-покрытия на композите Al+1%Cu выше, чем на спеченном алюминии (~40 мкм). Увеличение скорости роста оксидного слоя связано с меньшим содержанием  $Al_2Cu$  фазы и более однородным ее распределением по сравнению с образцами, содержащими более 2%Cu, а также с меньшей пористостью материала по сравнению со спеченным алюминием.

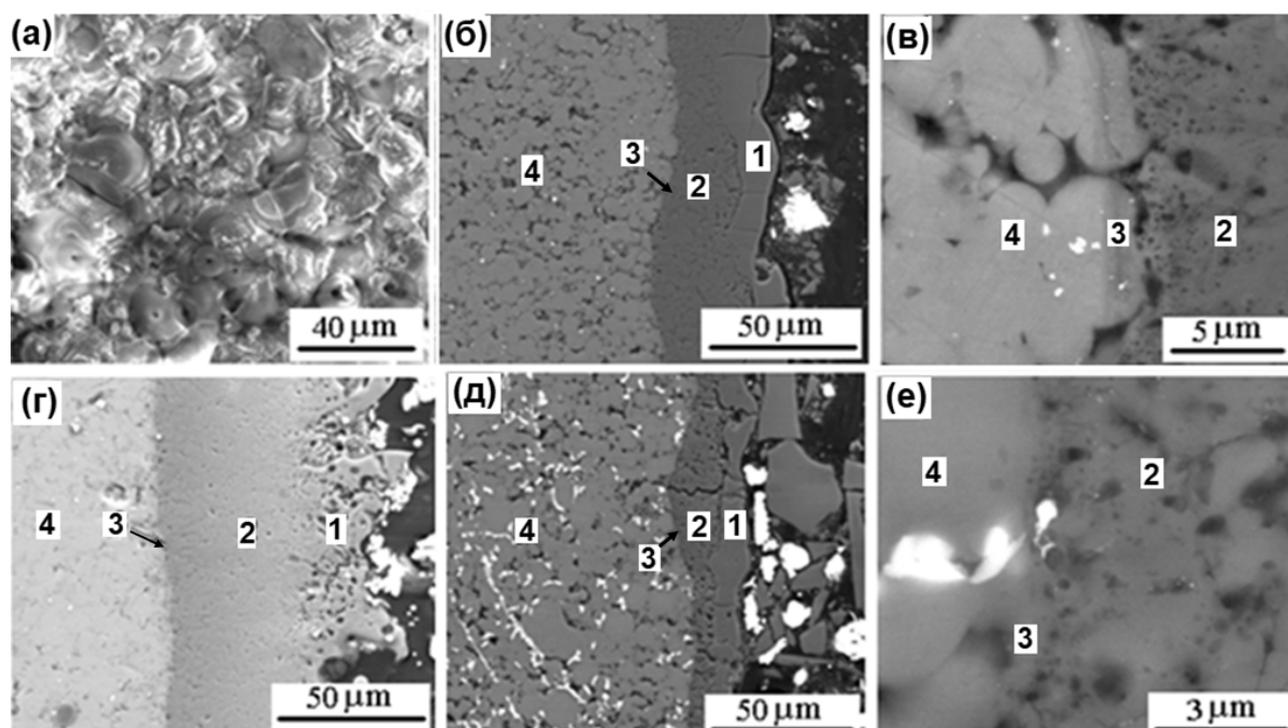


Рисунок 11. Изображения РЭМ поверхности ПЭО-покрытия на спеченном Al (а); структуры на поперечных шлифах покрытия на спеченном Al после 60 мин ПЭО (б) и его барьерного слоя (в); покрытия на спеченном Al после 180 мин ПЭО (г); покрытия на композите Al + 4,5%Cu после 60 мин ПЭО (д) и его барьерного слоя (е). 1 – внешний слой, 2 – срединный слой, 3 – барьерный слой, 4 – спеченный материал.

Толщины ПЭО-покрытий после 60 мин обработки композитов Al + 0.2, 0.5 и 1 %Zr, составляют 20÷25 мкм, наибольшая – для композита, содержащего 0.2%Zr. Увеличение содержания фазы  $Al_3Zr$  в виде сферических и игольчатых включений, обладающих большим электрическим сопротивлением, приводило к замедлению скорости формирования ПЭО-покрытия.

В отличие от ПЭО-покрытий, сформированных на компактных алюминиевых сплавах, получаемых в силикатно-щелочных электролитах, оксидные слои на алюминиевых спеченных сплавах при обработке в течение 60

мин содержали только низкотемпературные модификации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а также  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) (рис. 12, в). Пики  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  фазы уширены, что характеризует наличие аморфной составляющей и гидратированных оксидов.

Медьсодержащие фазы в спеченном сплаве существенно влияли на ПЭО-процесс и структуру покрытий. Анодное напряжение при ПЭО композитов с содержанием меди более 2% достигало значений, наблюдаемых для спеченного Al, только на поздней стадии процесса (~ 50 мин). В этом случае, более низкое напряжение формирования покрытия приводило к кристаллизации муллита из-за уменьшения пространственной плотности микроразрядов и образования областей, обогащенных кремнием, которые оставались на поверхности в течение длительного времени (рис. 12, б). Для спеченного Al без добавок после 90 мин ПЭО в структуре появляется  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , что связано с увеличением локальной температуры в областях микроразрядов, а также сохранением их в течение более длительного времени вследствие ухудшения теплоотвода к металлическому основанию и электролиту из-за более высокой толщины оксидного слоя. Содержание  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  возрастает для ПЭО-покрытия, полученного за 180 мин. (рис. 12, а). В покрытиях, полученных после 60 мин ПЭО, на композитах Al-Zr, найдена только  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , что связано с их невысокой толщиной.

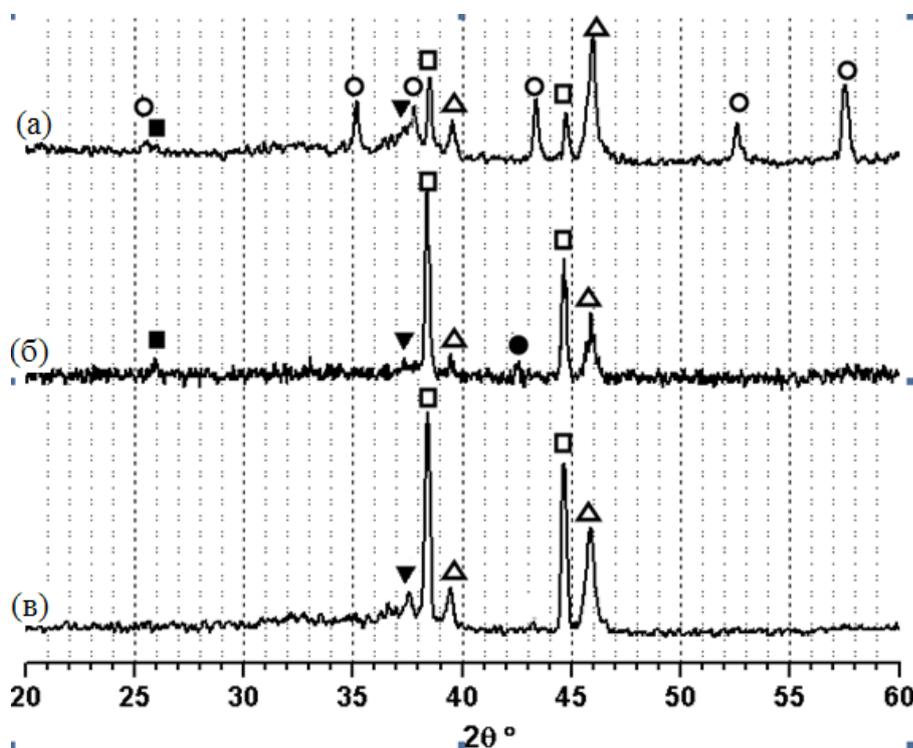


Рисунок 12. Рентгенограммы покрытий на спеченном Al после 180 (а) и 60 минут (б) ПЭО, и композите Al-4.5%Cu после 60 минут ПЭО (в).  $\square$ —Al;  $\circ$ — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;  $\Delta$ — $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;  $\blacktriangledown$ — $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;  $\bullet$ —CuO;  $\blacksquare$ —муллит.

Для определения соотношения алюминия и кислорода в ПЭО-покрытиях по глубине был проведен элементный анализ с использованием спектрометрии ЯОР протонов с энергией 7,4 МэВ. Рассеянию протонов на атомных ядрах в поверхностном слое покрытий соответствовали правые края пиков на спектрах, а левые части пиков соответствуют рассеянию протонов на атомных ядрах внутреннего слоя покрытия, что позволяло оценить толщины слоев покрытия, в которых присутствовал каждый элемент. При анализе спектров ЯОР толщина слоев определяется без учета пористости (массовая толщина). Моделирование ЯОР показало постепенное уменьшение содержания кислорода при приближении к барьерному слою ПЭО-покрытий, полученных в течение 60 мин. При моделировании покрытия были условно разделены на три слоя с различными соотношениями алюминия к кислороду (Таблица 2). Первый слой соответствовал оксиду алюминия, второй слой содержал металлические включения с преобладанием  $Al_2O_3$ , а третий слой на границе с основой характеризовался повышенным содержанием алюминия.

Таблица 2. Результаты моделирования состава ПЭО-покрытий по данным ЯОР.  $l$  – толщина слоя.

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

Повышенное содержание алюминия во внутренних слоях покрытий обусловлено структурно-наследственной связью спеченный материал-покрытие: достаточно толстые оксидные пленки на границах зерен препятствовали полному окислению их объемов. Полученный состав третьего внутреннего слоя может быть также связан с неравномерностью толщины покрытий. Увеличение длительности ПЭО-обработки способствовало окислению остаточных металлических включений внутри покрытия. Эффект присутствия металло-керамического слоя исчезал для ПЭО-покрытий, полученных в течение 180 мин: покрытия состояли из слоя оксида с массовой толщиной более 50 мкм без металлических включений.

Электрохимические исследования в 3%-ном растворе NaCl спеченных материалов Al, Al + 1; 2; 3% Cu с ПЭО-покрытиями показали, что спеченный Al менее коррозионно-активен, чем алюминиево-медные материалы.

Формирование ПЭО-покрытий на спеченных порошковых материалах во всех случаях “облагораживает” потенциал коррозии и приводит к снижению анодных и катодных токов на поляризационных кривых (рис. 13). Наименьшие поляризационные токи были получены для спеченного порошкового алюминия с ПЭО-покрытием, что связано с отсутствием в них соединений меди, вносящих электрохимическую гетерогенность в основу и структурную неоднородность в покрытие. Плотности токов при анодной поляризации возрастают примерно в три раза, а при катодной – в 5–10 раз в зависимости от содержания меди в сплаве.

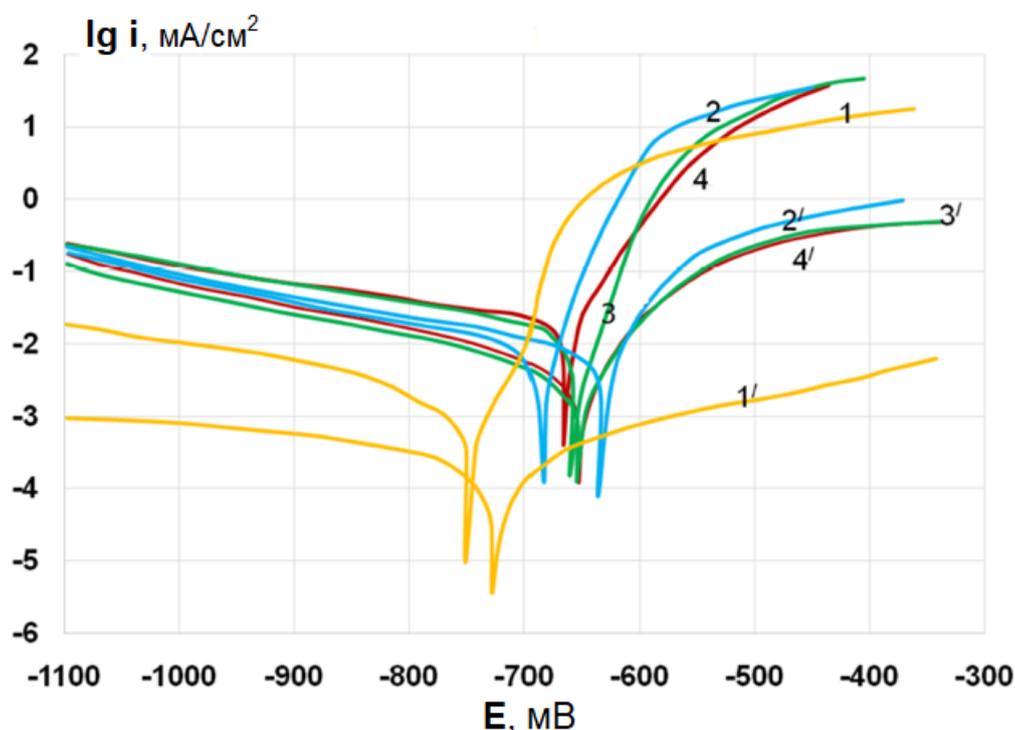


Рисунок 13. Поляризационные зависимости плотности тока  $\lg i$  от потенциала  $E$  спеченных материалов из Al (1), Al+1%Cu (2), Al+2%Cu (3), Al+3%Cu (4) и материалов с ПЭО-покрытиями на Al (1'), Al+1%Cu (2'), Al+2%Cu (3'), Al+3%Cu (4'), полученные в 3%NaCl при скорости развертки потенциала 1 мВ/с. Все потенциалы приведены относительно хлорсеребряного электрода.

Микротвердость покрытий на спеченных сплавах Al и Al + 1%Cu, полученных после 60 мин ПЭО, составляла  $\sim 12$  ГПа. Более низкая микротвердость (9 ГПа) получена для ПЭО-покрытий на сплаве Al + 4.5%Cu. Несмотря на формирование  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в покрытии, полученном после 180 мин обработки спеченного Al, его микротвердость снизилась до 10 ГПа, что связано с уменьшением плотности основного слоя в связи с увеличением размеров разрядных каналов, формирующихся в покрытии в процессе горения микроразрядов при более длительной обработке.

## Глава 6. Формирование нанокompозитных слоев на основе оксидов циркония и гафния

Формирование наноструктурных слоев в теплозащитных покрытиях может предотвращать их магистральное растрескивание при термоциклических нагрузках, а создание нанокompозитных слоев - улучшать термическую стабильность.

Для нанесения наноструктурных  $ZrO_2-7\%Y_2O_3$  (7YSZ),  $HfO_2-9\%Y_2O_3$  (9YSH) и нанокompозитных 7YSZ+9YSH, 7YSZ+NiCoCrAlY слоев были проведены расчеты геометрических характеристик сверхзвукового сопла, создающего условия формирования веера волн разрежения Прандтля-Майера. Для этого найдены соответствующие числа Маха, статические давления, углы Прандтля-Майера и диаметры сечений разворота сопла плазмотрона, отнесенные к диаметру критического сечения сопла (рис. 14). Конденсации паровой фазы оксида гафния соответствует число Маха  $M$ , при котором статическая температура его паров составляет  $\sim 3050$  К, что соответствует отношению статической температуры газа в рассматриваемом сечении к полной температуре в плазмотроне  $\tau=0.7$ . Отсюда  $M=1.65$  при отношении статического давления газа в рассматриваемом сечении к полному давлению в плазмотроне  $\pi=0.195$  и угле Прандтля-Майера  $\theta_1=19^\circ$ . Для достижения статической температуры  $\sim 2800$  К угол Прандтля-Майера  $\theta_2=25^\circ$  ( $M=1.85$ ), а угол разворота потока равен  $\theta_2-\theta_1 = 6^\circ$ , данным условиям будет отвечать отношение диаметра рассматриваемого сечения, отнесенного к диаметру критического сечения сопла,  $D/D_{кр} = 1,3$ . А для достижения статической температуры  $\sim 1900$  К  $\theta_3= 52^\circ$  ( $M=2.85$ ), угол разворота стенки сопла следует выполнить равным разнице углов Прандтля-Майера  $\theta_3-\theta_2 = 27^\circ$  при  $D/D_{кр} = 2.1$ . В выходном сечении сопла статическое давление будет составлять  $\sim 120$  Па (давление в вакуумной камере), что соответствует  $M=5.1$  и  $D/D_{кр} = 6.2$ .

По полученным параметрам углов разворота сопла и отношений диаметров проведены проектирование и разработка сверхзвукового сопла с критическим сечением – 5 мм, и разворачивающим коническим насадком (рис. 15). При развороте плазменной струи с напыляемым материалом в насадке сопла формируется веер волн разрежения, и происходит увеличение скорости падения температур, что приводит к конденсации наночастиц из паровой фазы напыляемого материала, формированию наноструктурного или нанокompозитного покрытия при напылении смесью порошков.

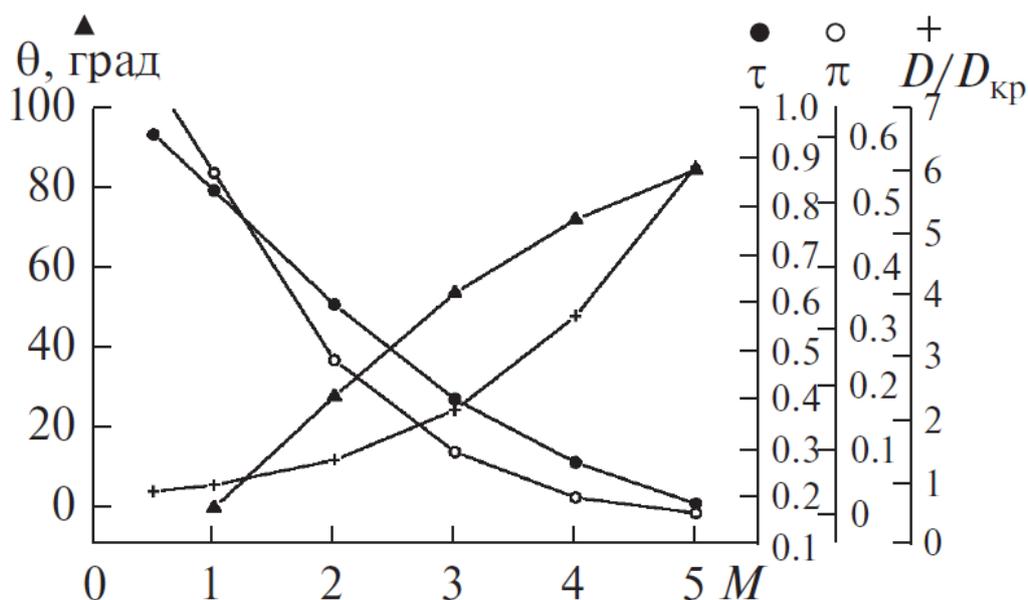


Рисунок 14. Графики зависимостей текущего значения числа  $M$  от угла Прандтля–Майера  $\theta$ , отношения статической температуры газа в рассматриваемом сечении к полной температуре в плазмотроне  $\tau$ , отношения статического давления газа в рассматриваемом сечении к полному давлению в плазмотроне  $\pi$ , отношения диаметра рассматриваемого сечения  $D$ , отнесенного к диаметру критического сечения сопла  $D_{кр}$ .

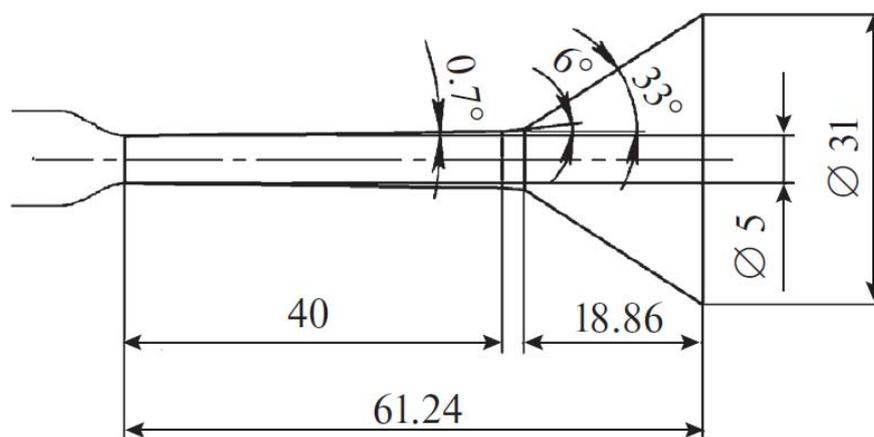


Рисунок 15. Сверхзвуковое сопло плазмотрона для получения наноструктурных и нанокompозитных покрытий

Как было показано в модельном эксперименте (рис. 16, а) в процессе напыления порошком 9YSH при прохождении центральной части сопла с разворачивающим коническим насадком над образцом происходит формирование покрытия, преимущественно содержащего крупные частицы и фрагменты частиц (рис. 16, г), а периферийные участки сопла способствуют формированию пленок из наночастиц (рис. 16, б, в).

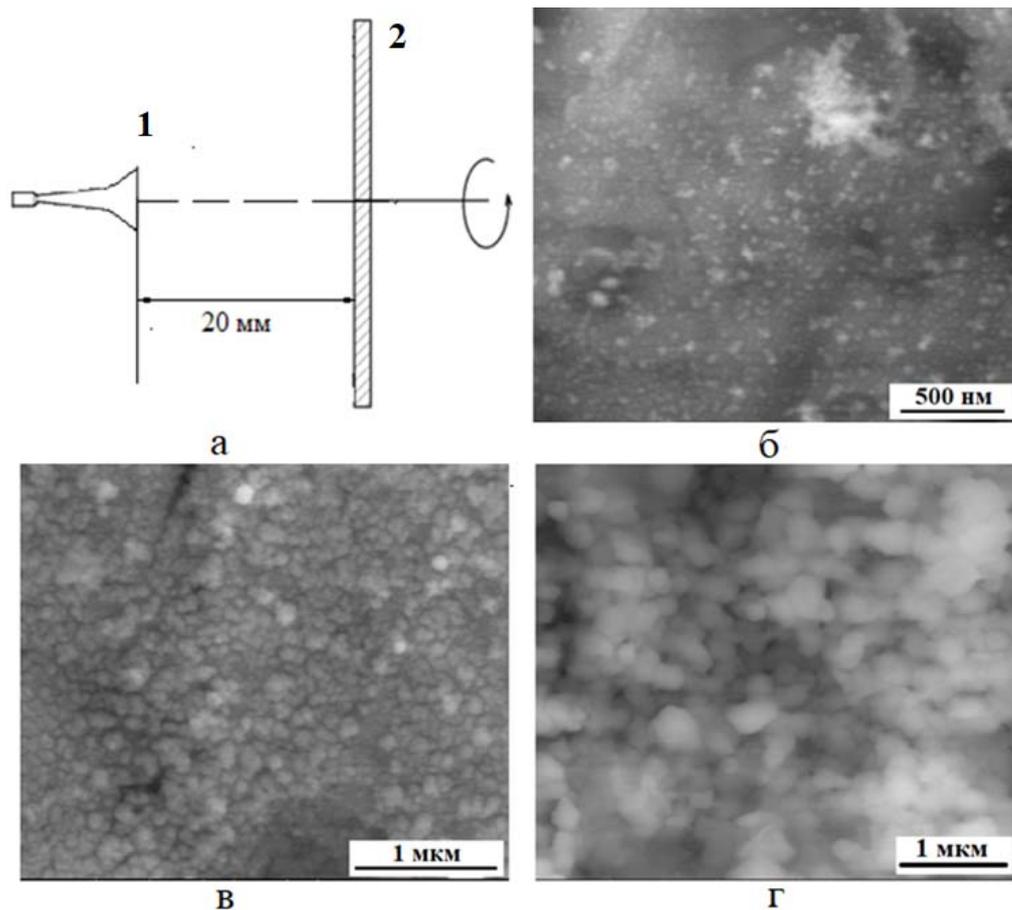


Рисунок 16. Схема эксперимента (а) и изображения пленки  $\text{HfO}_2\text{-}9\%\text{Y}_2\text{O}_3$ , полученной на пластине 2 на различном расстоянии от оси сопла с коническим насадком 1: 60 мм (б), 40 мм (в), в центре пластины (г).

Возвратно-поступательным перемещением плазмотрона вдоль вращающегося держателя с образцами формировали наноструктурные и нанокомпозитные слои  $7\text{YSZ}+\text{NiCoCrAlY}$ ,  $7\text{YSZ}$ ,  $7\text{YSZ}+9\text{YSH}$ ,  $9\text{YSH}$ . Наибольшее содержание нанодисперсии и наименьший размер частиц в структуре получен для металлокерамического покрытия  $\text{NiCoCrAlY}+\text{YSZ}$  (рис. 17, а). В покрытии  $7\text{YSZ}$  присутствуют как наноструктурные области, так и области крупных частиц. Структура покрытий  $7\text{YSZ}$  и  $7\text{YSZ}+9\text{YSH}$  в основном состоит из глобулярных частиц размером от 0.06 до 0.3 мкм (рис. 17, б). Рентгеновский микроанализ покрытия  $7\text{YSZ}+9\text{YSH}$  показал преобладание областей смешанного состава. На рис. 18 приведены значения конфигурационной энтропии, рассчитанной по данным микроанализа в 15 различных точках поверхности. Полученные значения преимущественно находятся в интервале  $1.5R > S_{\text{config}} \geq 1R$ , где  $R$  – универсальная газовая постоянная, что позволяет предположить формирование нанокомпозитных комплексно легированных областей твердого раствора  $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  со

структурой флюорита, характеризующейся перемешиванием ионов  $Zr^{4+}$  и  $Hf^{4+}$ , имеющих свойства среднеэнтропийных оксидов.

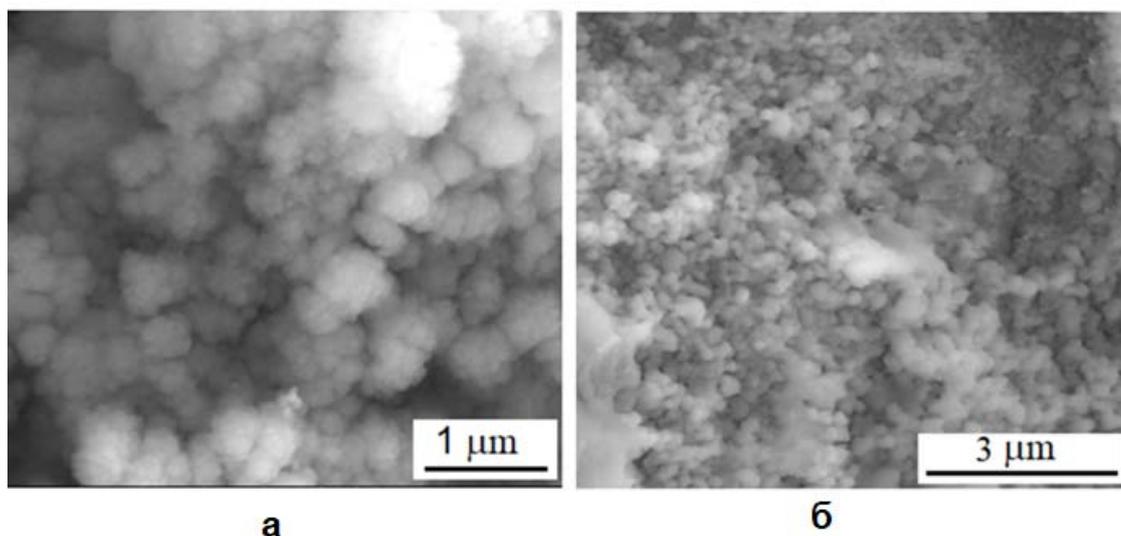


Рисунок 17. Структура нанокompозитных слоев NiCoCrAlY+7YSZ (а) и 7YSZ+9YSH (б).

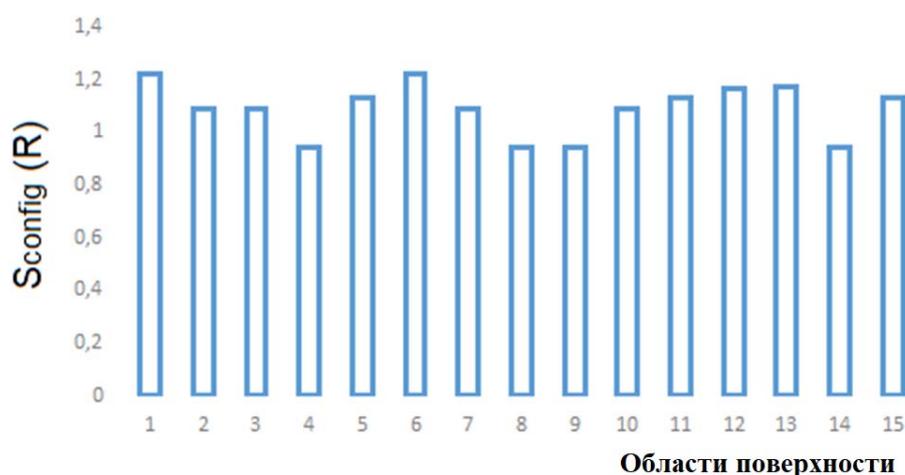


Рисунок 18. Конфигурационная энтропия, рассчитанная по данным рентгеновского микроанализа в различных областях покрытия 7YSZ+9YSH (б). R – универсальная газовая постоянная.

Термическая стабильность напыляемых порошков по данным синхронного термического анализа в основном выше, чем для соответствующих слоев покрытий после напыления, что связано с наличием кислородных вакансий, хемисорбированных гидроксильных групп, аморфной и нанокристаллической составляющей в покрытиях после напыления. Итоговое увеличение массы в исследуемом интервале температур для

металлокерамического покрытия NiCoCrAlY+7YSZ составляет ~16%. Для керамических покрытий наличие пиков дифференциальной сканирующей калориметрии при температуре выше 1000 °С говорит о процессах кристаллизации аморфной составляющей, росте зерна и восстановлении нестехиометрического оксида в покрытии. Термическая стабильность покрытия 9YSH выше, чем 7YSZ, что связано, в том числе, с меньшей скоростью спекания структуры, обусловленной меньшей ионной проводимостью материалов на основе оксида гафния. Наибольшей термической стабильностью в исследуемом температурном диапазоне обладает слой 9YSH+7YSZ. Изменение массы в диапазоне 1200 -1600 °С для него составляет менее 0.7% (рис. 19), а для 9YSH и 7YSZ ~1.2 и 5%, соответственно.

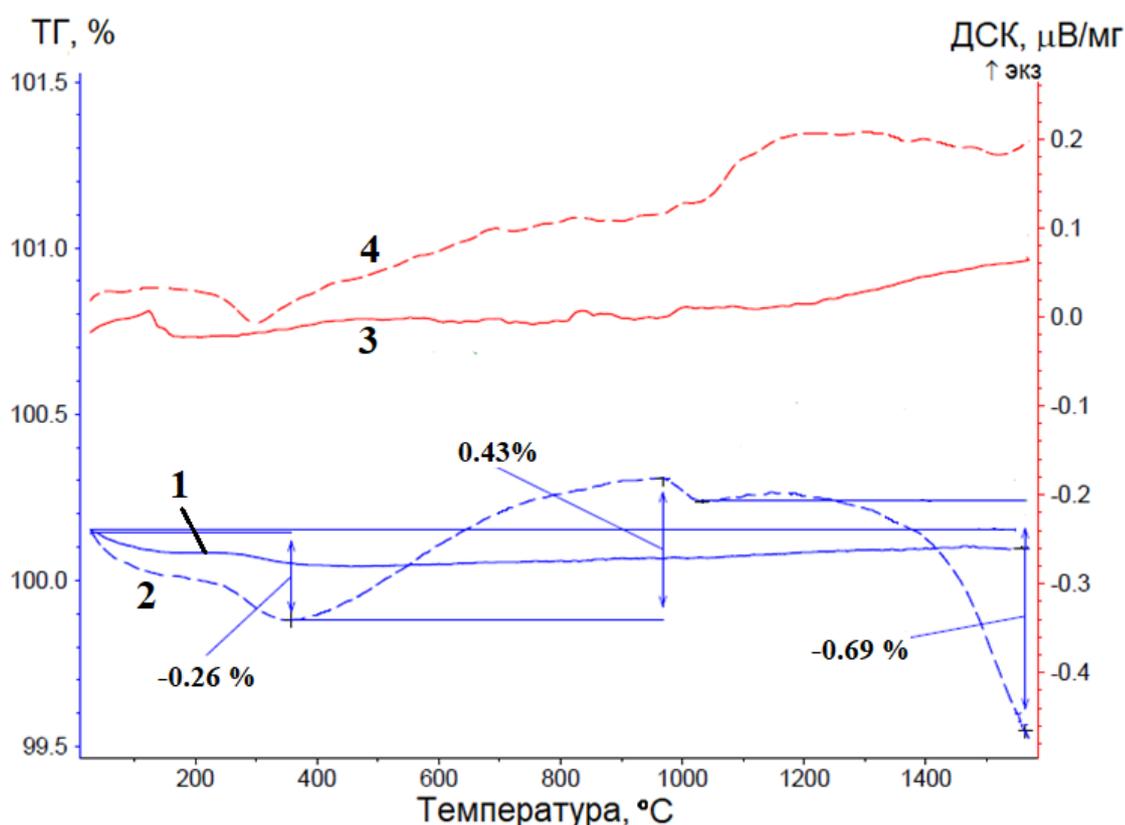


Рисунок 19. Графики зависимости термогравиметрического анализа (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) от температуры для порошка 7YSZ+9YSH (1, 3) и покрытия 7YSZ+9YSH (2, 4).

По данным рентгенофазового анализа структуру слоя 7YSZ+9YSH можно отнести к псевдокубической. На спектрах рентгеновской дифракции видно уширение рефлекса (311) по краям с признаками «раздваивания» на рефлексы (103) и (211), что свидетельствует также о формировании тетрагональной структуры (рис. 20, а). Кроме того, замечено смещение рефлекса влево относительно рефлексов в данной области для  $ZrO_2-7\%Y_2O_3$  и  $HfO_2-9\%Y_2O_3$

(рис. 20, б, в), что характерно для системы  $ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3$ . Наличие оксида циркония в твердом растворе оксида гафния обычно приводит к увеличению параметра  $a$  кристаллической решетки типа «флюорит». Происходит частичное замещение иона  $Hf^{4+}$  ионом  $Zr^{4+}$ , радиус которого выше, однако масса меньше. Искажение кристаллической решетки увеличивается, когда количество ионов  $Zr^{4+}$  превышает количество  $Hf^{4+}$  в матрице, что приводит к расширению решетки. В такой системе высокое содержание легирующих добавок способствует возрастанию теплового расширения (КТР) по сравнению с диоксидом гафния за счет уменьшения прочности связей. Таким образом, слой 7YSZ+9YSH характеризуется промежуточным значением усредненного КТР между 7YSZ и 9YSH и может использоваться в структуре ТЗП с рабочим слоем на основе оксида гафния в качестве переходного слоя.

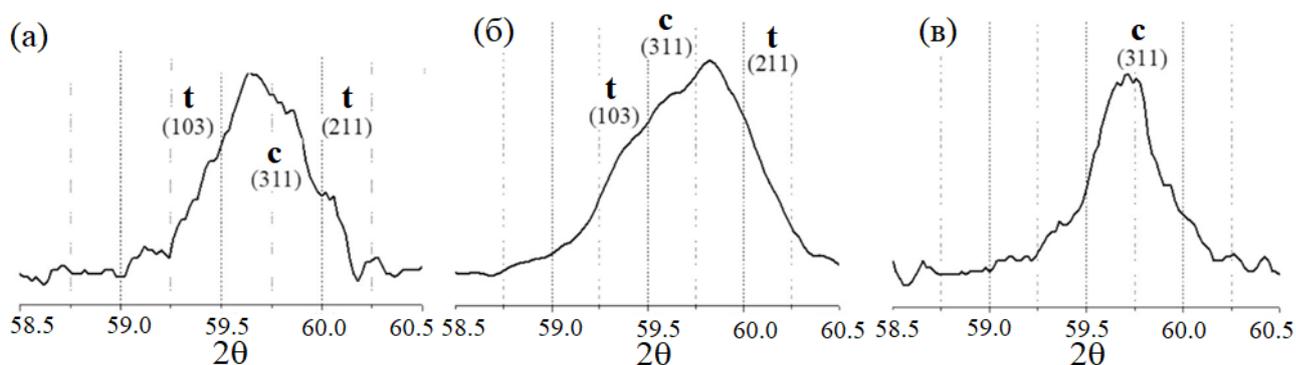


Рисунок 20 - Сравнение рентгенограмм покрытий 7YSZ+9YSH (а), 7YSZ (б) и 9YSH (в) в области рефлекса (311).

Керамическое покрытие смешанного состава 7YSZ+9YSH показало как большую термическую стабильность при температуре до 1600 °С, так и меньший размер субзерна по сравнению с 7YSZ и 9YSH. Такие особенности также указывают на формирование в нем областей  $ZrO_2-Y_2O_3-HfO_2$ , способствующих предотвращению роста зерна и фазовых переходов, как это происходит в среднеэнтропийных системах.

## Глава 7. Формирование и исследование многослойного теплозащитного покрытия с верхним слоем оксида гафния

Интерес к использованию стабилизированного оксида гафния для верхнего слоя ТЗП обусловлен его высокими температурами плавления, фазовых переходов и меньшими скоростями спекания по сравнению с диоксидом циркония. Кроме того, объемное изменение при температурах выше 1500 °С для оксида гафния меньше, чем для диоксида циркония. Однако, разница КТР с используемыми в ТЗП сплавами никеля выше. Эффективное применение оксида гафния возможно при добавлении в структуру ТЗП

дополнительных переходных слоев. Многослойное покрытие с градиентом химического состава позволяет лучше выдерживать изменения объема при термоциклических нагрузках.

Для уменьшения разницы теплового расширения между металлическим связующим слоем и верхним слоем ТЗП на основе оксида гафния целесообразно использовать промежуточный слой на основе диоксида циркония, поскольку эти оксиды имеют значительные сходства по структурной модификации, химическим и физическим свойствам и могут образовывать твердый раствор. Получается следующая трехслойная система ТЗП: NiCoCrAlY/YSZ/YSH. Для создания ТЗП с более плавным изменением теплового расширения предложена пятислойная структура, в которой на границах основных слоев формировали нанокompозитные слои смешенного состава: 7YSZ+NiCoCrAlY и 7YSZ+9YSH. Для системы 7YSZ+9YSH значения КТР выше, чем для слоя 9YSH, но ниже, чем для 7YSZ, поскольку наличие ионов  $Zr^{4+}$  с большим радиусом в матрице на основе оксида гафния приводит к расширению кристаллической решетки.

Структура пятислойного теплозащитного покрытия NiCoCrAlY/7YSZ+NiCoCrAlY/7YSZ/7YSZ+9YSH/9YSH толщиной 150 мкм приведена на рис. 21, а. В покрытии можно выделить три основные области, соответствующие металлическому слою (рис. 21, б), более пористому керамическому слою (рис. 21, г) и металлокерамическому слою 7YSZ+NiCoCrAlY на границе керамический слой - связующий слой (рис. 21, в). Керамический слой имеет целостную структуру без видимого разделения на слои 7YSZ, 9YSH и 7YSZ+9YSH, содержит деформированные частицы микронного размера и наноструктурные области между ними.

Как было найдено при профилировании элементного состава по толщине пятислойного покрытия методом спектromетрии ЯОР протонов с энергией 7.55 МэВ, его структура характеризуется плавным изменением состава (рис. 22, б). Области переходов от пиков гафния к цирконию и левые части пиков кислорода в спектрах ЯОР более пологие по сравнению с трехслойным покрытием NiCoCrAlY/7YSZ/9YSH (рис. 22, а) и указывают на наличие переходных слоев и градиентной структуры. Массовые толщины пятислойных покрытий значительно уступают геометрическим, что позволяет определить достаточно высокую пористость покрытий – 20–30%, однако она ниже, чем для керамического слоя трехслойного покрытия. Высокая пористость объясняется наличием в покрытиях наноструктурных областей, для которых характерно повышенное содержание мелких пор.

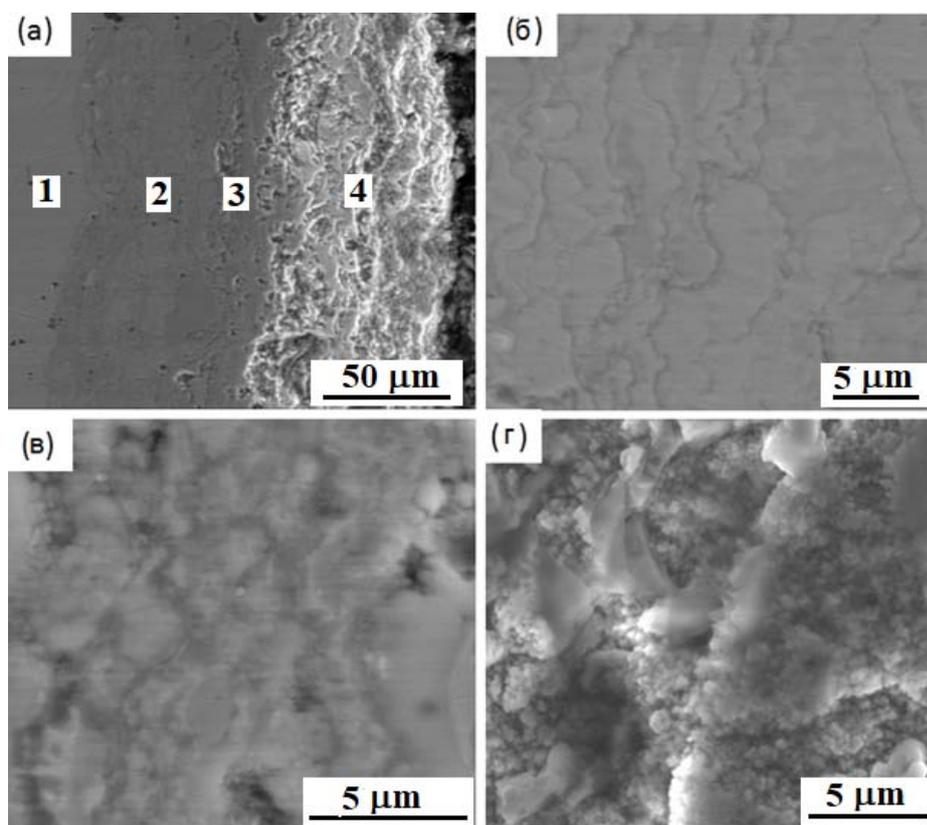


Рисунок 21. Изображения РЭМ поперечной структуры покрытия NiCoCrAlY/7YSZ+ NiCoCrAlY/ 7YSZ/ 7YSZ+9YSH/9YSH толщиной 150 мкм (а) и его слоев: металлического (б), металлокерамического (в) и керамического (г). 1–сплав БрХ1, 2–металлический слой, 3–металлокерамический слой, 4 – керамический слой.

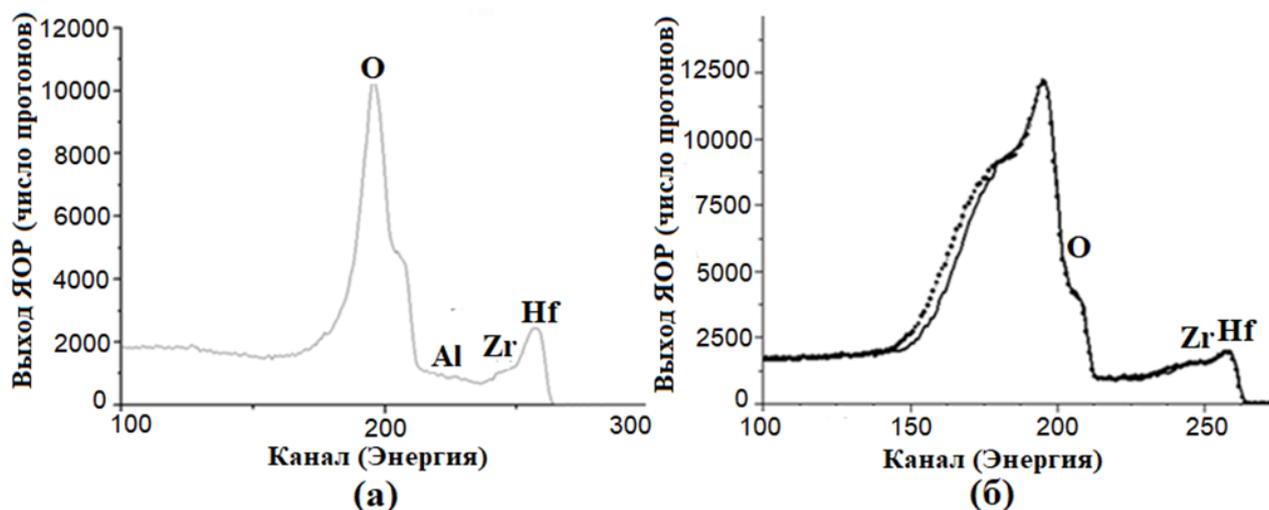


Рисунок 22. Спектры ЯОР протонов энергии 7.6 МэВ покрытий: трехслойного NiCoCrAlY/7YSZ/9YSH (а) и пятислойного NiCoCrAlY/7YSZ+NiCoCrAlY/ 7YSZ/7YSZ+9YSH/9YSH (б).

Для верхнего слоя 9YSH характерна кубическая модификация, для 9YSH+7YSZ и 7YSZ - тетрагональная фаза (рис. 23). Результаты оценки размера субзерна по области когерентного рассеяния методом рентгеновской

дифракции показали наименьшие размеры для нанокompозитных слоев 7YSZ+NiCoCrAlY (210 Å) и 7YSZ+9YSH (330 Å), и выше для слоев 7YSZ и 9YSH. Степень тетрагональности кристаллической решетки возрастает при переходе от слоя 7YSZ+9YSH к слою 7YSZ, а затем уменьшается при переходе к слою 7YSZ+NiCoCrAlY.

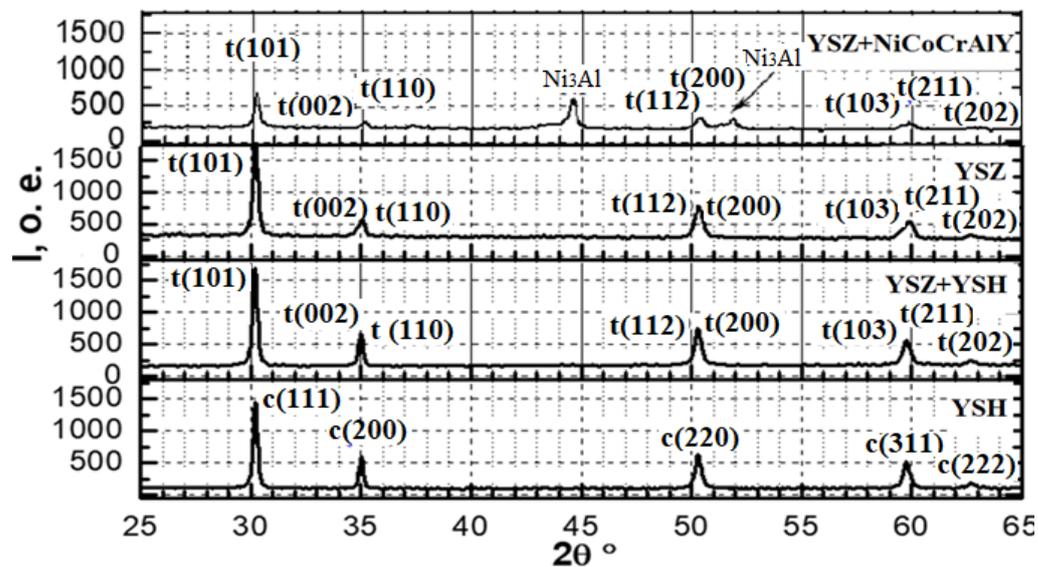


Рисунок 23. Спектры рентгеновской дифракции различных слоев пятислойного покрытия.

В результате термоциклических испытаний (30 циклов) при тепловом потоке  $\sim 10^6 - 10^7$  Вт/м<sup>2</sup> произошло увеличение шероховатости пятислойных покрытий, увеличилась максимальная высота волнистости и отдельных неровностей. В процессе испытаний при тепловом потоке  $10^7$  Вт/м<sup>2</sup> происходило постепенное увеличение разницы температур во входной и выходной магистралях системы охлаждения, что свидетельствует об ухудшении термического сопротивления покрытий из-за формирования сети микротрещин и диффузии материала металлического слоя в керамический, спекания частиц покрытия. Наименьшая плотность микротрещин получена для покрытия толщиной 100 мкм по сравнению с 150 и 60 мкм покрытиями. Исследования теплофизических свойств пятислойных нанокompозитных покрытий показали значения  $\lambda$  керамического слоя  $\sim 0,2-0,4$  Вт/м·К при температурах 1500–2150 К, а отношение тепловых потоков, прошедших образец с покрытием толщиной 100 мкм и без покрытия в систему охлаждения, составляет 0.58 от исходного. Моделирование термических напряжений показало, что наибольшим растягивающим напряжениям подвержен верхний слой на основе оксида гафния особенно на границе со слоем оксида циркония, как для трехслойных, так и для пятислойных покрытий. Однако, для пятислойного покрытия

толщиной 150 мкм растягивающие напряжения в верхнем слое приблизительно на 200 МПа ниже, по сравнению с трехслойным покрытием NiCoCrAlY/7YSZ/9YSH. Сжимающие напряжения в нижележащем слое также меньше на 100 МПа.

Критическая нагрузка разрушения пятислойных покрытий по данным скретч тестирования составляет 70, 110 и 160 Н для толщин 60, 100 и 150 мкм, что больше, чем аналогичных трехслойных на 15 Н, а после термоциклических испытаний – более, чем на 30 Н. Трехслойное покрытие имело значительно большую площадь участков отслаивания вдоль царапин, что показывает лучшую когезию слоев пятислойного покрытия. Разрушение наноструктурных областей происходит без растрескивания, а в областях крупных деформированных частиц – с образованием локальных микротрещин. После термической обработки при температурах 700-900°C найдено увеличение критической нагрузки разрушения керамического слоя (9YSH/7YSZ+9YSH/7YSZ). Увеличение критической нагрузки разрушения керамического слоя связано, как со спеканием структуры покрытия, уменьшением остаточных напряжений, так и с увеличением в нем содержания тройной системы  $ZrO_2$ - $HfO_2$ - $Y_2O_3$ . При температурах термической обработки 700-900°C формирование твердого раствора  $ZrO_2$ - $HfO_2$ - $Y_2O_3$  наиболее вероятно могло происходить на границе слоя диоксида циркония, в областях, с низким процентным содержанием  $HfO_2$  и высоким содержанием аморфной составляющей.

**Заключение** содержит перечень основных результатов и выводов, полученных в диссертации:

1. Найдено, что микровключения  $\beta$ -Nb, обладающие большей теплопроводностью и меньшим удельным сопротивлением, приводят к увеличению скорости формирования и результирующей толщины оксидного покрытия при плазменном электролитическом оксидировании цирконий-ниобиевого сплава по сравнению с чистым цирконием.

2. Найдено, что при плазменном электролитическом оксидировании циркониевого сплава в силикатно-гипофосфитном и силикатно-алюминатно-щелочном электролитах-суспензиях с добавками наночастиц  $Y_2O_3$  происходит их «инкорпорирование» в оксидный слой и формирование твердого раствора  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ , что подтверждается стабилизацией тетрагональной и кубической высокотемпературных фаз диоксида циркония. Содержание оксида иттрия в твердом растворе показывает формирование в покрытиях нетрансформируемой  $t'$  фазы.

3. Основным механизмом инкорпорирования наночастиц  $Y_2O_3$  в структуру

покрытия является попадание их в зоны действия микрозарядов непосредственно из электролита. Избыточная часть наночастиц  $Y_2O_3$  не участвует в процессе формирования твердого раствора  $ZrO_2-Y_2O_3$  и остается в покрытиях в виде включений. Эффект увеличения содержания  $t-ZrO_2$  усиливается с ростом толщины покрытия и концентрации нанопорошка оксида иттрия в электролите.

4. При увеличении размера частиц порошка в электролите до субмикронного размера содержание высокотемпературных модификаций оксида циркония уменьшается по глубине ПЭО-покрытия. Основным механизмом инкорпорирования субмикронных частиц является их попадание в зоны действия микрозарядов со стороны поверхностного слоя, обогащенного оксидом иттрия, что приводит к уменьшению шероховатости поверхности и уплотнению верхнего слоя.

5. Формирование твердого раствора  $ZrO_2-Y_2O_3$  в ПЭО-покрытиях улучшило как их критическую нагрузку разрушения, так и микротвердость по сравнению с ПЭО-слоями, полученными в идентичном электролите без добавок наночастиц. Образцы  $Zr-1\%Nb$  сплава с ПЭО-покрытиями продемонстрировали высокую коррозионную стойкость как в 10%  $HCl$ , так и в 0,5%  $LiOH$  при нагреве раствора до 100 °С по сравнению с непокрытым сплавом.

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

7. Выявлены такие отличия структуры формируемых ПЭО-покрытий на алюминиевых спеченных материалах, как присутствие толстых металло-керамических слоев и более позднее формирование  $\alpha-Al_2O_3$ . Повышенное содержание алюминия во внутренних слоях покрытий обусловлено структурно-наследственной связью спеченный материал-покрытие: достаточно толстые оксидные пленки на границах зерен препятствуют полному окислению их объемов. Эффект присутствия металло-керамических слоев исчезал при увеличении длительности ПЭО.

8. Формирование ПЭО-покрытий на спеченных порошковых материалах “облагораживает” потенциал коррозии и приводит к снижению анодных и катодных токов при электрохимических исследованиях в 3%-ном растворе  $NaCl$ . Наименьшие поляризационные токи были получены для спеченного порошкового алюминия без добавок с ПЭО-покрытием, что связано с отсутствием в нем соединений, вносящих электрохимическую гетерогенность в

основу и структурную неоднородность в покрытие.

9. Экспериментально показано, что плазменное напыление в вакуумной камере сверхзвуковым соплом с коническим разворачивающим насадком способствует конденсации наночастиц напыляемого материала в результате охлаждения паровой фазы в окрестностях сечений разворота сопла и позволяет получать такие наноструктурные и нанокомпозитные слои, как 7YSZ+NiCoCrAlY, 7YSZ, 7YSZ+9YSH, 9YSH.

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

11. Плазменным напылением в вакуумной камере получены трехслойные NiCoCrAlY/7YSZ/9YSH и пятислойные NiCoCrAlY/7YSZ+NiCoCrAlY/7YSZ/7YSZ+9YSH/9YSH нанокомпозитные теплозащитные покрытия. Пятислойное покрытие характеризуется градиентной структурой, меньшей пористостью по данным спектроскопии ЯОП и большей критической нагрузкой разрушения.

12. После тепловых испытаний при тепловом потоке  $10^7 \text{ Вт/м}^2$  наименьшая плотность микротрещин получена для покрытия толщиной 100 мкм по сравнению с ТЗП с толщинами 150 и 60 мкм. Исследования теплофизических свойств показали значения  $\lambda$  керамического слоя  $\sim 0,2\text{--}0,4 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$  при температурах 1500–2150 К, а отношение тепловых потоков, прошедших образец с покрытием толщиной 100 мкм и без покрытия в систему охлаждения при тепловых испытаниях, составляет 0.58 от исходного.

### Основные публикации по теме диссертации

1. **Savushkina S.**, Polyansky M., Vysotina E., Ashmarin A., Tkachenko N. Formation and investigation of nanocomposite gradient coating with upper layer of hafnia// Surface & Coatings Technology. – 2019. – V. 361. – P. 212–221.
2. Apelfeld A. V., Ashmarin A.A., Borisov A. M., Vinogradov A. V., **Savushkina S. V.**, Shmytkova E.A. Formation of zirconia tetragonal phase by plasma electrolytic oxidation of zirconium alloy in electrolyte comprising additives of yttria nanopowder// Surface and Coatings Technology. – 2017. – V. 328. – С. 513-517.
3. Apelfeld A.V., Borisov A.M., Krit B.L., Ludin V.B., Polyansky M.N., Romanovsky E.A., **Savushkina S.V.**, Suminov I.V., Tkachenko N.V., Vinogradov

A.V., Vostrikov V.G. The study of plasma electrolytic oxidation coatings on Zr and Zr-1% Nb alloy at thermal cycling// Surface and Coatings Technology. – 2015. – V. 269. – P. 279-285.

4. Agureev L., **Savushkina S.**, Ashmarin A., Borisov A., Apelfeld A., Anikin K., Tkachenko N., Gerasimov M., Shcherbakov A., Ignatenko V., Bogdashkina N. Study of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Aluminum Composites// Metals. – 2018. – V. 8. – 459.

5. **Savushkina S.**, Gerasimov M., Apelfeld A., Suminov I. Study of Coatings Formed on Zirconium Alloy by Plasma Electrolytic Oxidation in Electrolyte with Submicron Ytria Powder Additives// Metals. – 2021. – V. 11. – 1392.

6. Борисов А.М., Востриков В.Г., Виноградов А.В., Крит Б.Л., Романовский Е.А., Полянский М.Н., **Савушкина С.В.**, Ткаченко Н.В. Исследование керамикоподобных оксидных покрытий на цирконии, полученных при плазменном воздействии в электролитах// Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2013. – №4. – С. 76-80.

7. Полянский М.Н., **Савушкина С.В.** Продольное послойное наноструктурирование теплозащитных покрытий из диоксида циркония при плазменном напылении//Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2014. – №2. – С. 53-57.

8. Борисов А.М., **Савушкина С.В.**, Виноградов А.В., Востриков В.Г., Романовский Е.А., Ткаченко Н.В., Полянский М.Н., Ашмарин А.А. Исследование покрытий на основе  $ZnO_2$ , получаемых при плазменном воздействии в электролитах//Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2014. – №4. – С. 37-41.

9. Борисов А. М., Востриков В. Г., Полянский М. Н., Романовский Е. А., **Савушкина С. В.**, Суминов И. В., Ткаченко Н. В. Исследование наноструктурного покрытия, получаемого при плазменном напылении сверхзвуковой струей с разрежением// Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2015. – № 3. – С. 40–44.

10. **Савушкина С.В.**, Полянский М.Н., Борисов А.М., Виноградов А.В., Людин В.Б., Данькова Т.Е., Агуреев Л.Е. Исследование теплостойкости покрытий из диоксида циркония, получаемых методом микродугового оксидирования// Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2016. – № 4. – С. 45–50;

11. **Savushkina S. V.**, Ashmarin A. A., Apelfeld A. V., Borisov A. M., Vinogradov A. V., Polyansky M.N., Bogdashkina N.L. Investigation of zirconia tetragonal phase coatings formed by plasma electrolytic oxidation// IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series. – 2017. – V. 857. – 012037.

12. Борисов А.М., Полянский М.Н., **Савушкина С.В.**, Лаптев И.Н., Данькова

Т.Е., Ткаченко Н.В., Востриков В.Г., Каменских А.И. Исследование покрытий на основе оксида гафния с использованием спектроскопии ядерного обратного рассеяния//Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2017. – №7. – С. 1-6.

13. **Савушкина С. В.**, Агуреев Л.Е., Ашмарин А.А., Иванов Б.С., Эпельфельд А.В., Виноградов А.В. Исследование керамикоподобных покрытий, формируемых на алюминиевых композитах методом микродугового оксидирования// Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2017. – № 12. – С. 34–39.

14. **Савушкина С. В.**, Полянский М. Н., Панасова Г. В. Плазменное напыление наноструктурного покрытия на основе оксида гафния с использованием течения Прандтля–Майера //Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2018. – № 10. – С. 45–51.

15. **Савушкина С. В.**, Полянский М.Н., Высотина Е.А., Ашмарин А.А. Формирование и исследование плазменного градиентного покрытия с верхним слоем оксида гафния/Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – № 10. С. 30–39.

16. **Savushkina S. V.**, Agureev L. E., Ashmarin A. A., Vysotina E. A., Apelfeld A. V., Anikin K. A. The study of PEO coated zirconium doped aluminum Composites //IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series. – 2018. – V. 1121. – 012027.

17. **Савушкина С. В.**, Полянский М.Н., Ткаченко Н.В., Борисов А.М., Каменских А.И. Исследование плазменных градиентных покрытий с верхним слоем оксида гафния с помощью спектроскопии ядерного обратного рассеяния// Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. –2019. –№ 6. – С.31-36.

18. **Savushkina S. V.**, Ashmarin A.A., Borisov A.M., Vinogradov A.V., Tkachenko N.V., Vostrikov V.G., Zilova O.S. Investigation of zirconia plasma electrolytic oxidation coatings by nuclear backscattering spectrometry//IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series. – 2019. – V. 1147. – 012082.

19. **Савушкина С. В.**, Эпельфельд А. В., Агуреев Л. Е., Герасимов М. В., Богдашкина Н. Л., Игнатенко В. Э. Электрохимические исследования спеченных материалов на основе алюминия и сформированных на их поверхности МДО-покрытий// Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2021. – № 3. – С. 1–8.

20. **Savushkina S. V.**, Borisov A. M., Suminov I. V., Vysotina E. V., Ashmarin A. A. Study of nanocomposite hafnia and zirconia based layers produced by plasma spraying// Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – V. 2144. – 012019.

21. Бецофен С.Я, Борисов А.М., Владимиров Б.В, Востриков В.Г., Романовский Е.А., **Савушкина С.В.**, Сорокин В.А., Ткаченко Н.В., Францкевич В.П.,

Эпельфельд А.В. Получение нанокompозитных керамических покрытий на циркониевом сплаве методом микродугового оксидирования// Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2012. – №2. – С. 45-48.

22. Борисов А.М., Востриков В.Г., Романовский Е.А., Ткаченко Н.В., Полянский М.Н., **Савушкина С.В.** Исследование структуры теплозащитных плазменных покрытий с использованием спектromетрии ядерного обратного рассеяния// Известия Томского политехнического университета. –2014. – Т. 324. – № 2. – С. 131-136.

23. **Savushkina S. V.**, Gerasimov M. V., Apelfeld A. V., Sivtsova G. V., Bogdashkina N. L., Ignatenko V. E., Suminov I. V., Vinogradov A. V. Electrochemical study of Zr–1Nb alloy with oxide coatings formed by plasma electrolytic oxidation// Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – V. 1713. – 012039.

24. **Савушкина С.В.** Методы создания теплозащитных покрытий на основе оксидов циркония и гафния// Приборы. – 2017. – № 12 (210). – С. 56-63.

25. Агуреев Л.Е., Аникин К.А., Ашмарин А.А., Панасова Г.В., **Савушкина С.В.**, Эпельфельд А.В. Модифицирование поверхности алюминиевого композита методом микродугового оксидирования//Приборы. – 2017. – № 12 (210). – С. 50-52.

### Патенты

1. Патент №2586932 (РФ) Способ нанесения покрытия плазменным напылением в динамическом вакууме/Игнатъев С.С., Полянский М.Н., **Савушкина С.В.**, Данькова Т.Е. Оpubл. 10.06.2016

2. Патент №2587524 (РФ) Установка для определения коэффициента теплопроводности и ресурсных характеристик теплозащитных покрытий/Игнатъев С.С., Полянский М.Н., **Савушкина С.В.**, Данькова Т.Е. Оpubл. 20.06.2016 в Бюл. №17

3. Патент № 2675005 (РФ). Теплозащитное покрытие/ Кошлаков В.В., Губертов А.М., Полянский М.Н., **Савушкина С.В.** Оpubл. 14.12.2018 в Бюл. №35.

4. Патент №2683177 (РФ) Способ нанесения наноструктурированного теплозащитного покрытия/ Губертов А.М., Полянский М.Н., **Савушкина С.В.**, Чванов В.К., Левочкин П.С., Стернин Л.Е., Оpubл. 26.03.2019.

5. Патент №2714345 (РФ) Способ получения градиентного нанокompозитного теплозащитного покрытия /**Савушкина С.В.**, Панасова Г.В. Оpubл. 14.02.2020.