

УДК 621.793.7

Ф. И. Пантелеенко, чл.-корр. НАН Б, д-р техн. наук, проф.,
В. А. Оковитый, канд. техн. наук, **О. Г. Девойно**, д - р техн. наук, проф.,
А. С. Володько, **В. А. Сидоров**, канд. техн. наук, доцент, **В. В. Оковитый**
Белорусский Национальный Технический Университет, г. Минск, Беларусь
Тел. / Факс +375 17 293-95-99, niil_syvarka@bntu.by

В. М. Асташинский, чл.-корр. НАН Б, д - р физ.-мат. наук, проф.
Института тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь
Тел. / Факс +375 17 284-24-91, ast@hmti.ac.by

ВАРИАНТЫ НАПЫЛЕНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ПОРОШКОВ КЕРАМИКИ И М-КРОЛЕЙ

В статье рассмотрены варианты композиций которые состоят из металлокерамической матрицы и равномерно распределенной в ней оксидной составляющей. Практически все оксидные порошковые материалы, используемые для нанесения износостойких плазменных покрытий, обладают довольно высокой температурой их плавления. К главным свойствам этих материалов можно отнести их низкие характеристики электропроводности и теплопроводности. Абсолютное большинство оксидов характеризуются высокой твердостью и способностью противостоять износу. Их можно применять как электроизоляционные, теплозащитные, декоративные, коррозионностойкие. Для значительного улучшения качественных характеристик оксидных плазменных порошковых покрытий (пористости, когезионной и адгезионной прочности, пластичности) в них добавляют пластичные компоненты на основе сплавов металлидного типа, например, порошковые композиции NiAl, NiCr и NiCrAlY. Для значительного повышения антифрикционных свойств у керамических порошковых плазменных покрытий в условиях эксплуатации при высоких температурах, необходимо вводить в состав порошков композицию никель-хром-алюминий-иттрий-тантал [11]. В течение последних десятилетий покрытия М-кроли (MeCrAlY, где Me - Ni, Co, Fe) изучались как покрытия, стойкие к окислению / коррозии, а сплав MeCrAlY использовался не только как отдельное покрытие, но и как связующие покрытия для плазменных термобарьерных покрытий (ТВС). Благодаря своим превосходным прочностным свойствам, высокой твердостью, низкой плотности, оксиды широко используются в качестве матрицы для плазменно-напыленных композиционных покрытий. В настоящем исследовании композитные плазменные покрытия NiCrAlYTa / оксидная керамика будут получены методом напыления на воздухе.

Ключевые слова: металлокерамические плазменные покрытия, диэлектрические, теплозащитные и износостойкие покрытия, формованные структуры, физико-механические и эксплуатационные свойства, М-кролики, диоксид титана-оксид алюминия.

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

OPTIONS FOR SPRAYING MULTILAYER COATINGS FROM CERAMIC POWDERS AND M-TILES

The article considers variants of compositions that consist of a metal-ceramic matrix and an oxide component evenly distributed in it. Almost all oxide powder materials used for applying wear-resistant plasma coatings have a fairly high melting point. The main properties of these materials include their low electrical and thermal conductivity characteristics. The absolute majority of oxides are characterized by high hardness and the ability to resist wear. They can be used as electrical insulation, heat protection, decorative, corrosion-resistant. To significantly improve the qualitative characteristics of oxide plasma powder coatings (porosity, cohesive and adhesive strength, plasticity), plastic components based on metallide-type alloys are added to them, for example, powder compositions NiAl, NiCr and NiCrAlY. To significantly increase the antifriction properties of ceramic powder plasma coatings under operating conditions at high temperatures, it is necessary to introduce a nickel-chromium-aluminum-yttrium-tantalum composition into the powders [11]. Over the past decades, M-kroli coatings (Me - Ni, Co, Fe) have been studied as coatings resistant to oxidation / corrosion, and the Me-Kraly alloy has been used not only as a separate coating, but also as binding coatings for plasma thermal barrier coatings (TBC). Due to its excellent strength properties, high hardness, low density, oxides are widely used as a matrix

for plasma-sprayed composite coatings. In this study, composite plasma coatings of NiCrAlTi / oxide ceramics will be obtained by air spraying.

Keywords: *metal-ceramic plasma coatings, dielectric, heat-protective and wear-resistant coatings, molded structures, physical, mechanical and operational properties, M-rabbits, titanium dioxide-aluminum oxide.*

1. Введение

Процессы коррозии, неблагоприятного воздействия изнашивания, являются главными причинами поломки металлоконструкций и деталей машин. По этим причинам в промышленности выходит из строя около 80-90% деталей. Все эти обстоятельства не дают возможности получить универсальный материал для работы в узлах трения. Возникает необходимость получения различных материалов для заданных условий работы в условиях трения. Из обзора литературы [1-15] известно, что самыми перспективными для получения износостойких плазменных покрытий, повышающих долговечность и надежность механизмов и машин, являются те материалы, которые могут выдерживать максимальные нагрузки без пластической деформации в парах трения в большом интервале эксплуатационных температур и обладающих наивысшей стойкостью при абразивном износе, способностью работать в агрессивных средах и вакууме. Наиболее перспективными для работы в таких условиях являются композиции, которые состоят из металлокерамической матрицы и равномерно распределенной в ней оксидной составляющей. Работоспособность таких композиций обеспечивается высокими прочностными свойствами металлокерамической матрицы. Постоянное воспроизведение данного слоя при работе в условиях трения, равномерно распределенной по всему объему материала, создает нужный эффект самосмазываемости. Все вышеперечисленные особенности позволяют предполагать, что плазменные износостойкие порошковые покрытия найдут широкое применение в технике, как защитные, так и антифрикционные [6]. Атмосферное плазменное напыление (APS) - это действующий коммерчески доступный метод, который использовался многими исследователями для создания экономически выгодных покрытий. Использование высоких температур и плотности энергии позволяют наносить покрытия из тугоплавких материалов, таких как Al_2O_3 , ZrO_2 и муллит, которые трудно расплавить с помощью других традиционных процессов термического напыления [7]. По сравнению с керамическим плазменным покрытием, керметные, состоящие из керамических частиц, связанных с металлическими частицами, проявляют превосходную стойкость к тепловому удару в высокотемпературной атмосфере. Кроме того, они обладают совместными преимуществами керамики и металла, такими как твердость и ударная вязкость. Кроме того, эффективное применение износостойких покрытий может быть значительно улучшено при применении последующего модифицирующего воздействия на их структуру [8]. При обработке износостойких плазменных покрытий высокоэнергетическими воздействиями их источники имеют ряд преимуществ: во-первых локальность и высокую концентрацию подводимой энергии, позволяющей воздействовать на необходимый участок сформированного износостойкого покрытия, не нарушая тем самым из-за общего нагрева всего объема его микроструктуры и требуемых свойств; во-вторых возможностью строгого управления всеми параметрами воздействий, позволяющими формировать структуру создаваемого слоя, регулировать его шероховатость и необходимые геометрические размеры, получать необходимые параметры износостойкости, общей пористости, твердости. Однако всегда нужно не забывать о способности высокоэнергетической модификации изменять и перераспределять остаточные напряжения в сформированном покрытии, особенно при небольших толщинах покрытия [9].

2. Выбор возможных вариантов напыления покрытий из порошков керамики и металлического компонента

Практически все оксидные порошковые материалы, используемые для нанесения износостойких плазменных покрытий, обладают довольно высокой температурой их плавления. К главным свойствам этих материалов можно отнести их низкие характеристики электропроводности и теплопроводности. Абсолютное большинство оксидов характеризуются высокой твердостью и способностью противостоять износу. Их можно применять как электроизоляционные, теплозащитные, декоративные, коррозионностойкие. Отрасли промышленности, в которых успешно применяются плазменные покрытия на базах оксидных керамик перечислены в таблице 1. Благодаря фактору дешевизны используемых порошков промышленных оксидных материалов и их универсальности способствуют широкому внедрению напыленных износостойких покрытий на их базе [10]. Наверное, самым распространенным в результате процесса плазменного напыления оксидных материалов недостатком является частичное отслаивание сформированных покрытий, как правило, при несоблюдении совпадений в значениях коэффициентов термического расширения, напыляемого плазмой изделия и оксидного порошкового покрытия [11].

В качестве основного применяемого материала в областях авиации космической технике используются порошковые композиции на базе порошкового материала диоксида циркония, в основном с частичной и реже полной стабилизацией оксидами ряда редкоземельных металлов [11-13]. Это связано с: возможностью получения качественной упрочненной керамики, с высоким КЛТР (коэффициент линейного термического расширения α ($6-13 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$), который практически равен КТЛР у жаропрочных сплавов на базе Co, Co Ni и Ni($15-17 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$) [11], низким КТ (коэффициент теплопроводности λ (0,6-1,3 Втм $^{-1}$ К $^{-1}$).

Основным используемым методом для нанесения защитных покрытий из диоксида циркония, является способ плазменного напыления на воздухе или в контролируемой атмосфере. Из-за высокой эффективности и универсальности в нанесении металлических, метало-керамических и керамических порошковых материалов с определенным фазовым и химическим составом.

Таблица 1 - Сферы использования плазменных покрытий из керамики

Сферы использования изделия	Свойства покрытий	Покрытия
Транспортная система		
Поверхность поршней и камер сгорания	Коррозионная и жаростойкость, теплоизоляция	керметы; ZrO ₂ ; Mo; CeO- Al ₂ O ₃ ; Al-Ni
Энергетическая отрасль		
Электроды, каналы и детали МГД – генераторов, топливные элементы	Жаростойкость, электроизоляция, электропроводность	Al ₂ O ₃ ; MgAl ₂ O ₄ ; ZrO ₂ - Y ₂ O ₃
Ракетостроение и космическая техника		
Теплоизоляция головок и сопел ракет	Эрозионная и жаростойкость, жаропрочность	Тугоплавкие металлы с пропиткой, Al ₂ O ₃ ; ZrO ₂ -Y ₂ O

Космическая техника		
Теплоизоляция обтекателей, ракетоносителей, аппаратов для исследований	Жаростойкость, жаропрочность, терморегулирование	ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ , W, Mo, WC
Авиастроение		
Камеры сгорания и лопатки газовых турбин, шасси, цапфы	Жаро- и термостойкость	ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ ,ZrO ₂ -CeO, Al-Ni; Al; Al ₂ O ₃

Система Al₂O₃-TiO₂. Эта система порошковых оксидов получила очень большое распространение при плазменном напылении порошковых покрытий. Применяются, как правило, мехсмеси порошков или же спеченные композиции. Введение TiO₂ в порошковую композицию повышает пластичность, уменьшает величину остаточных напряжений, общую пористость, повышает смачиваемость расплавленными частицами сформированной поверхности напыления [10]. В данной порошковой системе Al₂O₃-TiO₂ существуют две эвтектики: на базе оксида титана с $T_n=1700$ °С и на базе оксида алюминия $T_n=1840$ °С. У этой композиции по сравнению с оксидом алюминия граница плавления порошка снижается на 280-330 °С. В используемых порошковых смесях на базе этой композиции лучшие результаты экспериментально подтверждены для Al₂O₃ + 13 % TiO₂. В исходном состоянии порошковая композиция Al₂O₃-TiO₂ обычно содержит α-Al₂O₃, соединение β-Al₂TiO₅ и TiO₂ – рутил. В плазменном покрытии после процесса напыления в фазовом составе происходят изменения: обнаруживается твердый раствор на основе оксида алюминия, фиксируется небольшое количество γ-Al₂O₃. На поверхности зерен выявляется мелкозернистая эвтектика соединения β-Al₂TiO₅.

Наиболее устойчивыми в процессе создания плазменных покрытий на базе оксида алюминия в зависимости от режимов напыления являются α-Al₂O₃ высокотемпературная модификация (α-Al₂O₃), а также низкотемпературная (γ-Al₂O₃) [10], при высоких градиентах температур в сформированном покрытии в основном наблюдается модификация γ-Al₂O₃, с ростом толщины может появляться высокотемпературная α-Al₂O₃ модификация в значительных количествах.

Для значительного улучшения качественных характеристик оксидных плазменных порошковых покрытий (пористости, когезионной и адгезионной прочности, пластичности) в них добавляют пластичные компоненты на основе сплавов металлидного типа, например, порошковые композиции NiAl, NiCr и NiCrAlY. Для значительного повышения антифрикционных свойств у керамических порошковых плазменных покрытий в условиях эксплуатации при высоких температурах, необходимо вводить в состав порошков композицию никель-хром-алюминий-иттрий-тантал [11]. В течение последних десятилетий покрытия М-кроли (MeCrAlY, где Me - Ni, Co, Fe) изучались как покрытия, стойкие к окислению / коррозии, а сплав MeCrAlY использовался не только как отдельное покрытие, но и как связующие покрытия для плазменных термобарьерных покрытий (ТВС). Благодаря своим превосходным прочностным свойствам, высокой твердости, низкой плотности, оксиды широко используется в качестве матрицы для плазменно-напыленных композиционных покрытий. В настоящем исследовании композитные плазменные покрытия NiCrAlYTa / оксидная керамика будут получены методом напыления на воздухе.

Сформированные плазменные покрытия на базе порошковой композиции диоксид титана-оксид алюминия-никель-хром-алюминий-иттрий-тантал имеют повышенную температурную и ударную стойкость, пластичность, гомогенность структуры, ми-

нимальную общую пористость в сравнении с порошковой системой диоксид титана - оксид алюминия [14]. Главная особенность порошкового материала никель-хром-алюминий-иттрий-тантал – это способность пластически релаксировать напряжения в процессе напыления. Причина их возникновения - несогласованное изменение объемов при нагреве и охлаждении керамического покрытия и материалов напыляемой основы детали. В результате высокотемпературного окисления при эксплуатации пластичность металлической основы изделия значительно ухудшается, слой же сформированной при напылении керамики проницаем для газов, поэтому к керамике необходимо добавлять материал, обладающий ударной вязкостью, а также высокими жаростойкостными характеристиками. Качественные показатели жаростойкости сплавов и полученных покрытий связана с формированием на их поверхности при напылении сплошной оксидной пленки, которая препятствует взаимодействию агрессивной среды и материала [15]. Для жаростойких сплавов такой защитной пленкой является пленка из порошка оксида алюминия Al_2O_3 , модифицированная оксидами других компонентов полученного сплава. Пленка же оксида хрома Cr_2O_3 , которая имеет более высокую вязкость разрушения, чем Al_2O_3 , имеет ряд своих недостатков - склонность к быстрому испарению оксида хрома в окислительной среде при эксплуатации при температурах более 1370 К; из-за недостаточной диффузионной подвижности у хрома в сравнении с алюминием меньшую скорость образования. Самым важным является то, что именно хром способствует образованию оксида Al_2O_3 в плазменном никель-алюминиевом покрытии, значительно увеличивая активность алюминия. И наконец, именно хром может подвергаться внутреннему окислению и способствовать образованию оксидов Al_2O_3 . Для оптимизации содержания хрома и алюминия в плазменном покрытии важным является факт, что существует определенная предельная концентрация алюминия в сплаве, необходимая для получения сплошного защитного слоя из оксида Al_2O_3 . Величина этой предельной концентрации алюминия снижается при увеличении концентрации хрома и увеличивается с ростом температуры испытаний. Большинство современных используемых в авиации и ракетной технике сплавов на основе никеля применяющихся для формирования плазменных покрытий, содержат 6-12 % алюминия, 20-30 % хрома, а также 0,15-1,0 % реактивного элемента (иттрия, тантала и др.) [11]. При увеличении концентраций у реактивного элемента получение новых зерен оксидов при напылении внутри самой пленки тормозится и при наличии иттрия более 0,82 % полностью останавливается, увеличивается скорость при диффузии кислорода. Это вызвано значительным измельчением оксидной пленки и зерна сплава и образованием богатых иттрием фаз - Ni_5Y , Ni_9Y , Ni_3Al_2Y , $(NiCo)_{4,25}Al_{0,15}Y$, обладающих низкой стойкостью к высокотемпературному окислению. Все это должно учитываться во время формирования покрытия при оптимизации содержания редкоземельных (РЗМ) металлов в сплаве. Следовательно, введения реактивных элементов в плазменное покрытие способствует отсутствию напряжений в пленке, вызываемых внутренним окислением. Тем не менее, увеличение концентрации реактивного элемента ограничено ростом скорости диффузии кислорода и процессами охрупчивания сплава [16]. Поэтому большинство $NiCrAlYTa$ сплавов для напыления имеют ограничения по содержанию кислорода до 0,05 %.

Механические свойства сплавов значительно улучшаются при легировании их танталом, ниобием, титаном, так как в их присутствии образуется сверхрешетка β -фазы (Ni_2AlTa , Ni_2AlNb) благодаря упорядочению элементов в алюминиевой подрешетке [16]. Однако, для образования такой сверхрешетки необходима концентрация элементов, превышающая некоторую предельную. В то же время увеличение концентрации

титана сопровождается ухудшением жаростойкости покрытия [16], а в присутствии платины и ухудшением стойкости к высокотемпературной солевой коррозии [16]. Ниобий оказывает положительное влияние на жаростойкость сплава NiCrAl, но снижает его коррозионную стойкость [17]. Наиболее благоприятное влияние как на механические, так и на защитные свойства сплавов MCrAl оказывает тантал [18]. В дополнение к участию в образовании сверхрешетки β -фазы, тантал увеличивает жаростойкость и стойкость к высокотемпературной солевой коррозии границ зерен, сегрегируя прежде всего в областях сплава, а также связывает свободный углерод в карбиды. Все тугоплавкие элементы образуют включения, которые в большинстве случаев снижают диффузионную подвижность атомов в покрытии.

3. Заключение

Сформированные плазменные покрытия на базе порошковой композиции диоксид титана-оксид алюминия-никель-хром-алюминий-иттрий-тантал имеют повышенную температурную и ударную стойкость, пластичность, гомогенность структуры, минимальную общую пористость в сравнении с порошковой системой диоксид титана - оксид алюминия. Главная особенность порошкового материала никель-хром-алюминий-иттрий-тантал – это способность пластически релаксировать напряжения в процессе напыления. Причина их возникновения - несогласованное изменение объемов при нагреве и охлаждении керамического покрытия и материалов напыляемой основы детали. В результате высокотемпературного окисления при эксплуатации пластичность металлической основы изделия значительно ухудшается, слой же сформированной при напылении керамики проницаем для газов, поэтому к керамике необходимо добавлять материал, обладающий ударной вязкостью, а также высокими жаростойкими характеристиками. Качественные показатели жаростойкости сплавов и полученных покрытий связана с формированием на их поверхности при напылении сплошной оксидной пленки, которая препятствует взаимодействию агрессивной среды и материала. Качественные износостойкие покрытия на основе диоксида титана - оксид алюминия и никель-хром-алюминий-иттрий-танталового сплава необходимо формировать из материалов при строго определенных размерах и морфологии частиц у исходного порошка, с равномерным по сечению исходных порошков химическим и фазовым составом и минимальным размером зерна фазовых включений.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Okovity, V. Plasma wear-resistant coatings with the inclusion of solid lubricants / V. Okovity // *Welding production* -M., 2002. - № 6. - P. 41-43.
2. Okovity, V. Plasma wear-resistant coatings with inclusions of a solid lubricant/ V. Okovity // *J. Welding International*, 2003.- vol.16, - № 11.- P. 918-920.
3. Paramets optimization for plasma spraying and pulsed plasma treatment of surface layers of gas-thermal composite coatings based on multifunctional oxide ceramics / V.A. Okovity [et al.] // *High Temperature Material Processes*, 2014. -№ 18, - P. 45–62
4. Okovity, V.A. Optimization of the process of spraying wear-resistant coatings based on multifunctional oxide ceramics / V.A. Okovity, A.F. Panteleenko // *Processing of metals*. - Novosibirsk, 2015. - № 67. - P. 46-54.
5. Okovity, V.A. Technological features of the formation of plasma powder coatings from ceramics with a nonequilibrium structure / V.A. Okovity [et al.] // *Science and Technology BNTU*. - Minsk, - 2018. Issue 3. - P. 183-189.

6. Theory and practice of applying protective coatings / P.A. Vityaz [et al.] - Minsk, 1998.
7. Vityaz, P.A. Basics of application of wear-resistant, corrosion-resistant and heat-protective coatings / P.A. Vityaz, A.F. Piyuschenko, A. I. Shevtsov. – Minsk, 2006. – P. 205-243, 280-300, 314-351.
8. Piyuschenko, A.F. Plasma coatings based on ceramic materials / A.F. Piyuschenko, V.A. Okovity, A.I. Shevtsov // Besprint. – Minsk, 2006. – 316 p.
9. Получение и исследование элементов экранной противометеорной защиты на основе многослойных композиционных плазменных покрытий NiAl-Al₂O₃ / В.М. Асташинский [и др.] // 15 минский международный форум по теплообмену: труды международного форума, Минск, 23-26 мая 2016 / ИТМО; ред.: О.Г. Пенязьков. – Минск, 2016. – С. 40-44.
10. Формирование газотермических покрытий: теория и практика / А.Ф. Ильющенко [и др.]. – Минск: Беспринт, 2002. – 480 с.
11. Теплозащитные покрытия на основе ZrO₂ / А.Ф. Ильющенко [и др.]. – Минск: Ремика, 1998. – 128 с.
12. Достанко, А.П. Процессы плазменного нанесения покрытий: теория и практика / А.П. Достанко, А.Ф. Ильющенко, С.П. Кундас. – Минск.: Армита – Маркетинг, Менеджмент, 1999. – 436 с.
13. Ивашко, В.С. Современные технологии нанесения теплозащитных керамических покрытий / В.С. Ивашко, А.Ф. Ильющенко, В.А. Оковитый // Известия Белорусской инженерной академии. – 1997. № 2(4). – С. 28-32.
14. Технологические особенности формирования теплозащитных покрытий на основе диоксида циркония / В.В. Оковитый [и др.]. // Наука и техника, БНТУ. – 2016. – Вып. 3. – С.193-199.
15. Формирование и исследование многослойных композиционных оксидных плазменных покрытий на элементах экранной противометеорной защиты / В.А. Оковитый [и др.] // Наука и техника, БНТУ. – 2016. – Вып. 4. – С. 270-276.
16. Разработка технологии нанесения плазменных композиционных покрытий на основе диоксида циркония для систем космических аппаратов / Ф.И. Пантелеенко [и др.] // Наука и техника, БНТУ. – Минск, 2015. – Вып. 3. – С. 5-9.
17. Liang Zhou. Microwave dielectric properties of low-energy plasma-coated NiCrAlY / Al₂O₃ composite / Liang Zhou Wancheng Zhou, Fa Luo, Jinbu Su, Dongmei Zhu, Yanli // Dong Surf. Coat. Technol. – 2015. – P. 69-85.
18. Никола Боулер, IEEE Trans. Dielectr. Электр. Insul. 13. – 2006. – P. 703-707.

Поступила в редколлегию 16.01.2022г.