

УДК 620.197:621.762

## ИССЛЕДОВАНИЕ КЕРАМИКОПОДОБНЫХ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ЦИРКОНИИ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ПЛАЗМЕННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ

© 2013 г. А. М. Борисов<sup>1</sup>, В. Г. Востриков<sup>1</sup>, Е. А. Романовский<sup>1</sup>, Н. В. Ткаченко<sup>1, 2</sup>,  
А. В. Виноградов<sup>2</sup>, Б. Л. Крит<sup>2</sup>, С. В. Савушкина<sup>2, 3</sup>, М. Н. Полянский<sup>3</sup>

<sup>1</sup>НИИ ядерной физики им. Д.В. Скобельцына Московского государственного университета  
им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>МАТИ – Российский государственный технологический университет им. К.Э. Циолковского, Москва, Россия

<sup>3</sup>ГНЦ ФГУП “Центр им. М.В. Келдыша”, Москва, Россия

Поступила в редакцию 17.07.2012 г.

Керамикоподобные оксидные покрытия на цирконии толщиной до 300 мкм, полученные при плазменном воздействии в электролите, показали высокую стойкость и низкую теплопроводность в высокотемпературных испытаниях на плазмотроне в потоке азотной плазмы. Методами растровой электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа и спектрометрии ядерного обратного рассеяния получены и обсуждаются данные по структуре покрытий и ее изменениях при тепловых испытаниях.

DOI: 10.7868/S0207352813040069

### ВВЕДЕНИЕ

Благодаря низкой теплопроводности и термостойкости оксид циркония широко используется в теплозащитных покрытиях для изделий авиационной и ракетно-космической техники. Перспективным методом получения защитных оксидных покрытий является метод микродугового оксидирования (МДО) [1]. Микродуговое оксидирование – это вид электрохимической обработки поверхности, использующей энергию электрических микроразрядов в электролите на поверхности обрабатываемого материала. МДО позволяет получать керамикоподобные оксидные покрытия с широким комплексом свойств, такими как износостойкость, коррозионностойкость, теплостойкость. Настоящая работа посвящена синтезу на цирконии керамических покрытий различной толщины методом микродугового оксидирования, исследованию их структуры и состава, а также оценке возможностей их использования в качестве теплозащитных материалов.

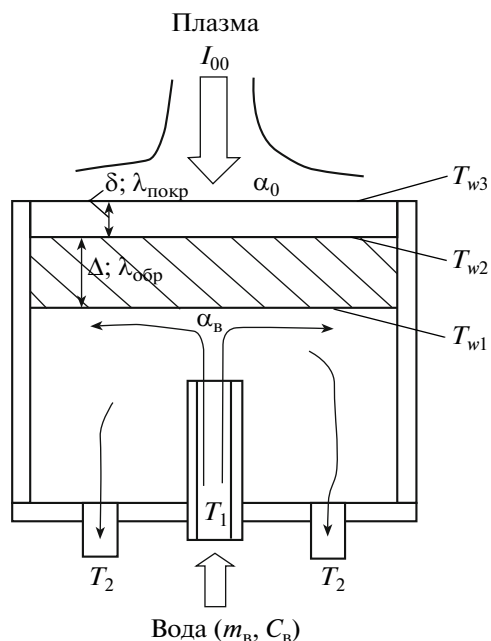
### ЭКСПЕРИМЕНТ

МДО-покрытия получали на образцах чистого циркония (99.9% Zr) диаметром 2 см и толщиной 2 мм. Процесс проводили на экспериментальном оборудовании МАТИ в водном растворе гипофосфита натрия (5 г/л) и жидкого стекла (9 г/л) в анодно-катодном режиме при отношении катодного тока к анодному, равному 0.33, и средней плотности тока 22 А/дм<sup>2</sup>. Использовали режим

наложения базовых и вспомогательных импульсов напряжения. Под воздействием базовых импульсов в открытых порах модифицируемого слоя зажигаются микродуговые разряды, а после наложения вспомогательных импульсов – и в частично закрытых порах. За счет трех–шести-кратного повышения мгновенной мощности электрического тока в системе металл–оксид–электролит интенсифицируются микродуговые разряды и процессы формирования модифицированного слоя [2]. Это позволяет значительно увеличить толщину и пористость покрытий. При длительности МДО 90, 100, 110, 120, 130, 140 и 150 мин были получены покрытия толщиной (измеряемой вихревым толщиномером) 60, 100, 180, 230, 250, 260 и 275 мкм соответственно.

Исследования морфологии и состава поверхностного слоя полученных покрытий проводили с помощью растрового электронного микроскопа Quanta 600 с системой рентгеновского микроанализа TRIDENT XM 4.

Для определения распределения состава по толщине покрытия и оценки объемной пористости использовали метод спектрометрии ядерного обратного рассеяния (ЯОР), проводимый на пучке протонов циклотрона НИИЯФ МГУ [3]. Энергия протонов составляла 7.4 МэВ. Информацию о составе покрытия получали моделированием спектров ЯОР с помощью программы NBS и сопоставления расчетного и экспериментального спектров.



**Рис. 1.** Схема проведения тепловых испытаний покрытий:  $I_{00}$  – энthalпия плазмы;  $\lambda_{\text{покр}}$  – коэффициент теплопроводности;  $\alpha_0$  – коэффициент теплообмена между плазмой и образцом;  $\alpha_b$  – коэффициент теплообмена между нижней поверхностью образца и водой;  $\Delta$  – толщина образца;  $\delta$  – толщина покрытия;  $T_1$  и  $T_2$  – температура воды во входной и выходной магистралях охлаждения;  $T_{w1}$  и  $T_{w3}$  – температура нижней и верхней поверхностей образца;  $T_{w2}$  – температура поверхности образца на границе металл–покрытие.

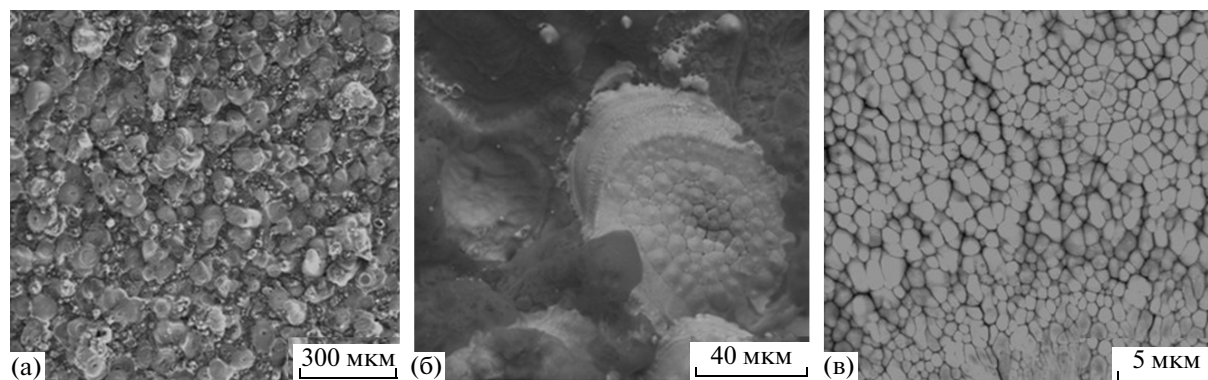
Рентгеноструктурный анализ покрытий проводили с помощью аналитического комплекса ARL 9900 Workstation IP3600.

Теплостойкость и теплопроводность покрытий оценивали с помощью плазмотрона в плазме азота с энthalпией торможения 1255 кал/г, что соответствует температуре 4200 К [4, 5]. Схема теп-

ловых испытаний приведена на рис. 1. Образец помещали в плазменный поток в специальном держателе, позволяющем охлаждать тыльную сторону образца проточной водой. Для определения коэффициента теплопроводности  $\lambda$  проводили измерения расхода воды  $m_b$  и разности температур во входной ( $T_1$ ) и выходной ( $T_2$ ) магистралях системы охлаждения. Затем расчетным путем определяли тепловой поток, прошедший через образец с покрытием и отводимый в систему охлаждения, температуры на внутренней поверхности образца  $T_{w1}$ , на границе образец–покрытие  $T_{w2}$  и на поверхности покрытия  $T_{w3}$ . Все это позволяло определять величину коэффициента теплопроводности  $\lambda$  [6]. Необходимые в расчетах величины, определяющие тепловое воздействие плазмы на образец, – коэффициент теплообмена  $\alpha_b$  (между образцом и охлаждающей водой), коэффициент теплообмена  $\alpha_0$  (между плазмой и образцом) и энthalпию торможения плазмы  $I_{00}$  – определяли на медных образцах (величины  $\alpha_b$ ,  $\alpha_0$ ,  $I_{00}$  не зависят от материала образца). Применение методики для циркония дало значение  $\lambda$ , близкое к справочному [7]. Погрешность метода составляет около 10%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования поверхности покрытий с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) показали, что для верхнего слоя покрытий характерны два типа морфологии (рис. 2а): линзообразные кратеры размером до 70 мкм с порами до 5 мкм в центре и области с мелкими глобулами, для которых характерны мелкие поры размером менее 0.5 мкм. Линзообразные области, в свою очередь, также обладают глобулярной структурой (рис. 2б) с размерами кристаллитов менее 0.5 мкм (рис. 2в).



**Рис. 2.** Морфология МДО-покрытия из оксида циркония с регистрацией быстрых отраженных электронов в РЭМ: а – общий вид поверхности; б – линзообразная область оксида циркония; в – увеличенная структура линзообразной области.

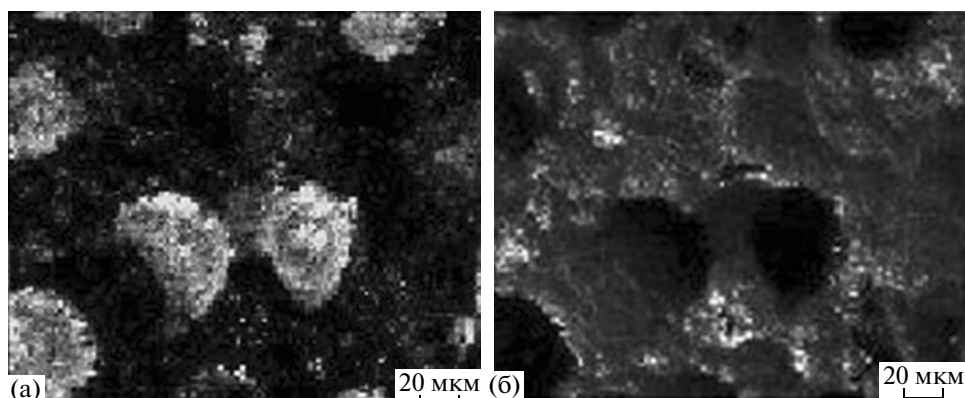


Рис. 3. Карта распределения элементов по поверхности МДО-покрытия для циркония (а) и кремния (б).

Рентгеновский микроанализ показал, что поверхностный слой неоднороден по составу за счет значительного внедрения компонентов электролита в покрытие. Линзообразные кратеры состоят преимущественно из оксида циркония (рис. 3а), в остальной части покрытия преобладают оксид кремния (рис. 3в) и другие соединения элементов, присутствующие в электролите. При увеличении длительности МДО в поверхностном слое покрытия уменьшается количество циркония и возрастает количество компонентов электролита Si, P и Na.

На рис. 4 приведен пример спектра ЯОР протонов с энергией 7.4 МэВ для образца с толщиной покрытия 60 мкм. Моделирование спектров ЯОР позволило определить состав покрытий по глубине, полученные данные приведены в табл. 1. В верхнем слое толщиной от 3.9 до 4.3 мкм, кроме Zr и O, присутствует также Si, количество которого возрастает с увеличением времени обработки. Внутренний слой покрытия состоит практически полностью из оксида циркония. При анализе спектров ЯОР толщина определяется без учета

Таблица 1. Элементный состав МДО-покрытий по глубине по данным спектрометрии ЯОР

Толщина покрытия $h_{\text{геом}}$ , мкм	Толщина слоя $h_{\text{ЯОР}}$ , мкм	Zr, ат. %	O, ат. %	Si, ат. %	Общая пористость, %
60	4.1	22	68	10	6
	52.5	38	62	—	
100	4.1	17	68	15	19
	42.7	42	58	—	
	34	70	30	—	
180	3.9	23	62	15	25
	42.7	42	58	—	
	88	50	50	—	
230	3.9	22	63	15	—
	42.8	46	54	—	
	>46.7	50	50	—	
250	4.3	16	46	38	—
	31.8	40	60	—	
	>36.1	50	50	—	
260	4.4	19	42	39	—
	32.4	45	55	—	
	>36.8	50	50	—	
275	4.3	21	42	37	—
	32.4	45	55	—	
	>36.7	50	50	—	

пористости, т.е. так называемая массовая или рентгеновская толщина. Знание массовой толщины при известной геометрической, которую в работе измеряли вихретоковым методом, позволяет оценить объемную пористость покрытия  $P = (h_{\text{геом}} - h_{\text{яор}})/h_{\text{геом}}$ . Найденные значения  $P$  для покрытий с толщинами 60, 100 и 180 мкм составляют 6, 19 и 25 процентов соответственно (табл. 1).

Рентгеноструктурный анализ показал, что в покрытии преобладает моноклинная фаза оксида циркония. Наблюдаются также рефлексы тетрагональной и кубической фаз. Последние являются высокотемпературными фазами и могут формироваться при МДО благодаря высокотемпературным воздействиям микродуговых разрядов [1].

Исследования покрытий после тепловых испытаний показали следующее. В целом морфология поверхности не подверглась значительным изменениям: не было замечено значительных дефектов, отслоений и трещин (рис. 5а). На наноровне поверхность становится более развитой (рис. 5б), а в областях кратеров замечено появление

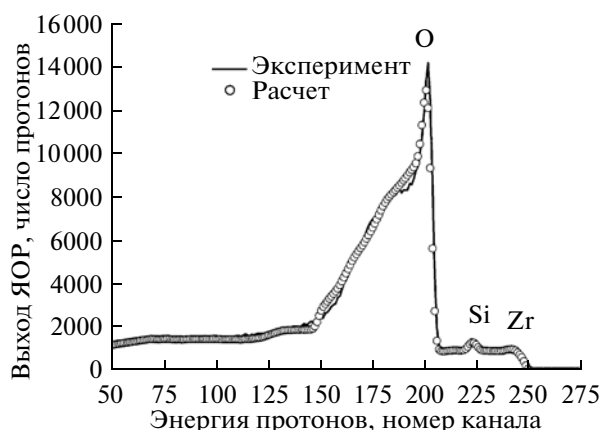


Рис. 4. Спектр ЯОР протонов с энергией 7.4 МэВ для покрытия толщиной  $h_{\text{геом}} = 60$  мкм.

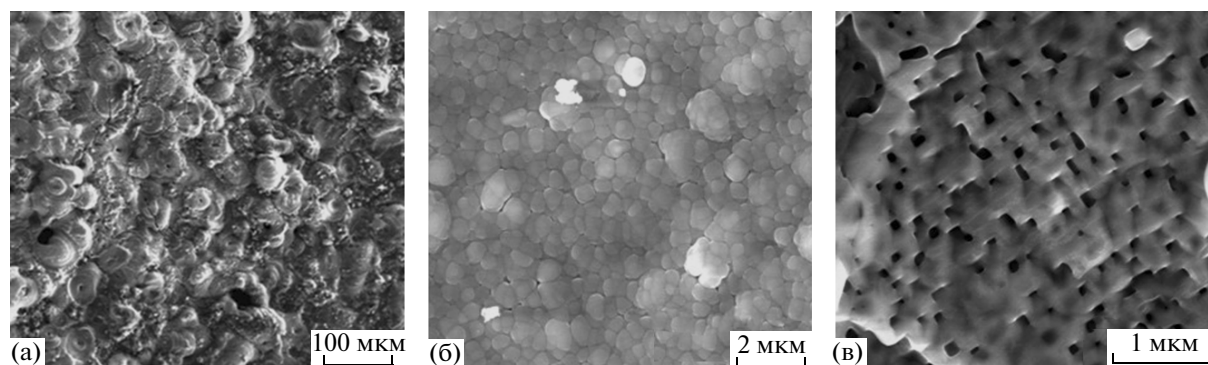


Рис. 5. Морфология МДО-покрытий после тепловых испытаний в плазме азота: а – общий вид поверхности; б – область оксида циркония; в – нанопоры в области оксида циркония.

Таблица 2. Общая пористость и коэффициент теплопроводности МДО-покрытий

Толщина, мкм	Пористость, %	Коэффициент теплопроводности $\lambda$ , Вт/м · К (температура на поверхности)
60	6	0.14 (1320 К)
100	19	0.48 (1000 К)
180	25	0.41 (1350 К)
230	—	0.3 (1750 К)

пор размером 60–80 нм (рис. 5в). Обнаружено также насыщение поверхностного слоя покрытия азотом. Рентгеновский анализ показал увеличение количества кубической и тетрагональной фаз после тепловых испытаний.

В табл. 2 приведены полученные в результате тепловых испытаний оценки величин коэффициентов теплопроводности МДО-покрытий. В скобках указана соответствующая температура на поверхности покрытия. Если сравнивать полученные коэффициенты теплопроводности МДО-покрытий из оксида циркония со справочными [7], то оказывается, что найденные значения коэффициентов теплопроводности меньше справочных значений в несколько раз. При этом для более толстых покрытий значения коэффициента теплопроводности ниже. Это может быть связано с возрастающей пористостью покрытий с увеличением длительности МДО.

Таким образом, низкие значения коэффициента теплопроводности, а также стойкость структуры к высокотемпературным воздействиям позволяют говорить о перспективности МДО-слоев для использования в качестве теплозащитных покрытий.

## ВЫВОДЫ

Методом микродугового оксидирования в водном растворе гипофосфита натрия и жидкого стекла на цирконии получены оксидные покрытия толщиной от 60 до 300 мкм.

По данным растровой электронной микроскопии поверхностный слой покрытий состоит из линзообразных областей оксида циркония и областей, обогащенных компонентами электролита. Рентгеноструктурный анализ показал наличие моноклинной и кубической фаз оксида циркония в покрытиях.

Спектрометрия ядерного обратного рассеяния позволяет сделать заключение, что на глубинах более 5 мкм МДО-покрытия состоят в основном из оксида циркония. Общая пористость МДО-покрытий составляет десятки процентов и возрастает с увеличением толщины покрытия.

Тепловые испытания с помощью плазматрона продемонстрировали стойкость полученных покрытий к высокотемпературному потоку плазмы азота. Низкие коэффициенты теплопроводности, а также стойкость МДО-покрытий к высокотемпературным воздействиям свидетельствуют о воз-

можности их применения в качестве теплозащитных материалов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В. и др.* Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов / Ред. Суминов И.В. В 2-х томах. Т. 2. М.: Техносфера, 2011. 512 с.
2. *Виноградов А.В.* // Тр. X Юбилейной Всерос. научно-техн. конф. "Быстрозакаленные материалы и покрытия". Москва. 2011. С. 260.
3. *Беспалова О.В., Борисов А.М., Востриков В.Г. и др.* // Ядерная физика. 2009. Т. 72. С. 1721.
4. *Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: ГИФМЛ, 1963. 708 с.
5. *Полежаев Ю.В., Шишков А.А.* Газодинамические испытания тепловой защиты. Справочник. М.: Промедэк, 1992. 248 с.
6. *Авдеевский В.С., Галицкий Б.М., Глебов Г.А.* Основы теплопередачи в авиационной и ракетно-космической технике. М.: Машиностроение, 1975. 624 с.
7. *Физические величины. Справочник.* / Ред. Григорьев И.С., Мейлихов Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

## Study of Ceramic-Like Oxide Coatings on Zirconium Produced by Plasma Treatment in Electrolyte

A. M. Borisov, V. G. Vostrikov, E. A. Romanovsky, N. V. Tkachenko, A. V. Vinogradov,  
B. L. Krit, S. V. Savushkina, M. N. Polyansky

Ceramic-like oxide coatings up to 300  $\mu\text{m}$  on zirconium obtained by plasma treatment in electrolyte have shown high thermal resistivity and low heat conductivity under high thermal testing with using of plasmatron nitrogen plasma irradiation. The SEM, XRD and NBS techniques have been used to study the coating structure and its changes under thermal testing.