

УДК 629.083

**Віталій Щепетов**, д.т.н., проф., <https://orcid.org/0000-0002-8352-8307>

**Світлана Ковтун**, д.т.н., ст.досл., <https://orcid.org/0000-0002-6596-3460>

**Сергій Харченко\***, к.т.н., <https://orcid.org/0000-0001-9808-7607>

**Олег Назаренко**, к.т.н., <https://orcid.org/0000-0003-1873-1971>

Інститут загальної енергетики НАН України, вул. Антоновича, 172, м. Київ, 03150, Україна;

e-mail: [info@ienenergy.kiev.ua](mailto:info@ienenergy.kiev.ua)

\* Автор-кореспондент: [nanoavia@ukr.net](mailto:nanoavia@ukr.net)

## ФОРМУВАННЯ НАНОГЕТЕРОГЕННИХ МАТЕРІАЛІВ З ПІДВИЩЕНИМИ ПОКАЗНИКАМИ ЖАРОСТІЙКОСТІ

**Анотація.** У роботі виконані дослідження, направлені на створення композицій – нано-гетерогенних матеріалів з підвищеними показниками жаростійкості. Проведено критичний аналіз широко досліджених марок покриттів з позиції сучасного матеріалознавства, в результаті якого показано, що багато з застосовуваних гетерогенних наноструктурних захисних покриттів не можуть бути визнані ні раціональними за складом, ні найкращими за властивостями. Із відомих груп матеріалів зі спеціальними фізичними і хімічними властивостями найменш вивчені наноструктурні наногетерогенні покриття, що пояснюється відсутністю строгої теорії і наявністю критеріїв, які обираються для її оцінки. Тому метою роботи стало розроблення загальних принципів отримання раціональних композицій наногетерогенних покриттів з підвищеними показниками жаростійкості. В якості основи гетерогенного покриття було обрано нікель. Наведено результати дослідження захисного наногетерогенного покриття системи Ni–Al–Ti–C–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Запропоновані покриття відрізняються тим, що мають на порядок вищу стійкість до окислення порівняно з нержавіючою сталлю. Показники інтенсивності зношування залишаються практично незмінними у всьому діапазоні температур, та значно нижчі від традиційно застосовуваних зносостійких матеріалів. При зміні швидкості ковзання в умовах підвищених навантажень інтенсивність зношування залишається практично незмінною і вдвічі менша у порівнянні з покриттями карбиду вольфраму.

**Ключові слова:** жаростійкі покриття, сплав, стійкість до окиснення, інтенсивність зношування, жаростійкість.

### 1. Вступ

Жаростійкість пов'язана зі стійкістю металів і сплавів до окиснення за високих температур. Основним фактором, який впливає на жаростійкість матеріалу, є його хімічний склад, який визначає захисні властивості оксидної плівки.

Незважаючи на велику кількість робіт [1–5], проведені багаточисленні дослідження, залишається актуальною проблема розробки нових і модернізація традиційних методів захисту металів при дії високих температур. Традиційні способи підвищення жаростійкості поступово втрачають свою актуальність, а нові в достатній мірі не розроблені.

Для обґрунтування раціональних композицій наногетерогенних покриттів з підвищеними показниками жаростійкості проведемо критичний аналіз широко досліджених марок покриттів з позиції сучасного матеріалознавства.

Для формування жаростійких покриттів існує кілька найбільш застосовуваних груп неорганічних матеріалів (рис. 1). Жаростійкістю володіють

метали, що утворюють щільні оксиди (оксидні плівки): Al, Zn, Sn, Pb, Cr, Mn, Be [4–6].

Широкого використання у якості жаростійких покриттів отримали сплави на основі заліза, нікелю, залізонікелеві сталі та сплави, леговані хромом та іншими елементами (Al, Si, Y та ін.). У покриттях на основі заліза, що містить більше 13% Cr, замість оксиду FeO, утворюється більш складний оксид типу шпінелі MeO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Збільшення вмісту хрому в залізних покриттях до 25–30% підвищує їх жаростійкість, особливо при додатковому легуванні алюмінієм, кремнієм, ітрієм. Леговані оксиди заліза заміщуються оксидом хрому. Чим більше вміст хрому в покритті, тим вище максимальна робоча температура та більший ресурс експлуатації виробів [4].

На виробі із жаростійких хромонікелевих сталей (20X23H18, 20X25H20C2 та ін.) і сплавів (X20H80 та ін.) наносять більш високожаростійкі покриття. Поряд з додатковим поверхневим легуванням наносять зовнішні покриття. Розроблено спеціальні жаростійкі покриття із сплавів на основі систем Me–Cr–Al–Y (Ni–Cr–Al–Y; Co–Cr–Al–Y;

© В. ЩЕПЕТОВ, С. КОВТУН, С. ХАРЧЕНКО, О. НАЗАРЕНКО, 2022

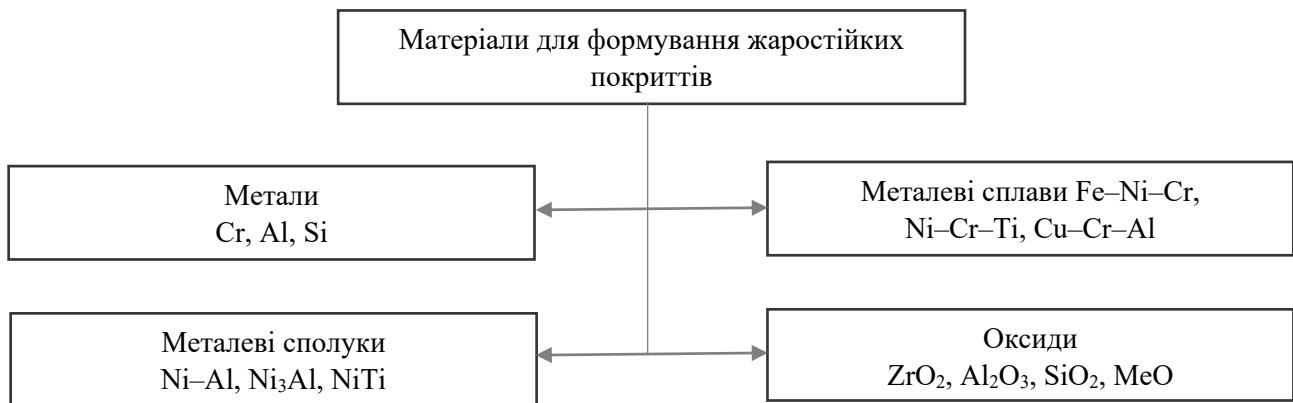


Рис. 1. Групи неорганічних матеріалів для формування жаростійких покриттів

Ni-Co-Cr-Al-Y тощо). Встановлено, що оптимальна концентрація Y залежить від складу сплаву і знаходиться в межах 0,08–0,35%. Позитивний вплив Y в малих концентраціях пов'язано з ефектом збільшення окислостійкості. При цьому з'являється переважна орієнтація в структурі плівки; знижуються внутрішні напруження; збільшується адгезійний зв'язок плівки з металевим покриттям. Більш високі концентрації Y (більше 0,6%) підвищують крихкість покриття за рахунок виділення металідної фази NiY по границі кристалітів.

Ресурс експлуатації жаростійких покриттів значною мірою визначається товщиною захисного шару. При великих товщинах через збільшення загальної кількості Al і Y ресурс зростає, в той же час при певному збільшенні товщини знижується витривалість системи. Наприклад, нанесення атомарних, конденсаційних покриттів електронно-променевим випаровуванням або іонно-плазмовим розпиленням товщиною від 40–60 мкм до 100 мкм і вище призводить до істотного зменшення границь витривалості [5].

Жаростійкі покриття на основі заліза та нікелю, легovanого хромом та іншими елементами, застосовуються у виробках різного призначення з широким діапазоном розмірів та неоднозначними вимогами до жаростійкості та термостійкості. Найвища якість жаростійких покриттів досягається при твердофазній схемі формування. Відомі технології виробництва напівфабрикатів (листів, полос, стрічок та ін.) з карбонових або низьколегованих сталей із жаростійкими покриттями, отриманими при спільному деформуванні (прокатці, пресуванні). Для дрібногабаритних виробів використовують оплавлення металевих порошкових композицій із самофлюсуючих сплавів (Me-Cr-Si-V). Широке застосування отримало порошкове, дрогове та шнурове газотермічне напилення, особливо з використанням високошвидкісних потоків напилюваних частинок.

У якості жаростійких покриттів із високими температурами експлуатації можуть бути використані сплави на основі міді (бронзи), легovanой хромом, алюмінієм, берилієм, кремнієм тощо. При високотемпературній окиснювальній взаємодії на поверхні утворюється міцна оксидна плівка з легуючих елементів, що має найкращі захисні властивості порівняно з оксидами міді CuO, Cu<sub>2</sub>O. Нанесення бронзових покриттів доцільно здійснювати газотермічним напиленням. Тонкі і щільні покриття наносять конденсаційно-вакуумним осаджуванням [7].

Жаростійкість ряду металевих сполук досить висока, і для деяких з них не менше, ніж у сплавів на залізних і нікелевих основах. Широкого застосування знайшли жаростійкі покриття з алюмінієм типу Ni<sub>3</sub>Al, NiAl та сплави на їх основі. Жаростійкість таких покриттів може забезпечити температуру експлуатації виробів до 1200 °C. Захисні властивості утворює щільна оксидна плівка Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для газотермічного нанесення алюмінієвих покриттів розроблено ряд сплавів, зокрема ПН70Ю30, ПН85Ю15 та ін. Набагато менша температура оксидної взаємодії характерна для металідів систем Al-Ti (NiTi, Ni<sub>3</sub>Ti, NiTi<sub>2</sub>) і Ti-Ni та сплавів на їх основі. Найбільш високу якість покриттів отримують конденсаційно-вакуумним осадженням з парової фази за допомогою іонного або дугового розпилення компактних мішеней. Для газотермічного напилення, в основному плазмового, застосовують стандартні порошки дисперсністю 50–100 мкм [6].

Покриття безкисневих неметалевих сполук представляють собою загальний клас неорганічних неметалічних матеріалів. До них відносяться нітриди, карбіди, бориди, силіциди, сульфідні і т.п. Найбільше застосування для жаростійких покриттів отримали металопоподібні силіциди перехідних металів. Висока стійкість до окиснення обумовлена утворенням на поверхні покриття оксидних

плівок, здатних до самозаліковування дефектів, викликаних умовами експлуатації. Жаростійкість силіцидних покриттів вища, ніж у розглянутих раніше неорганічних матеріалів.

Наприклад, покриття з дисиліциду молібдену  $\text{MoSi}_2$  витримують температуру до  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ . Це дозволяє здійснювати захист від високотемпературного окиснення тугоплавких металів (W, Mo, Ta, Nb та ін.), графіту та вуглепластиків. Найбільш поширеним технологічним процесом є силіціювання – поверхневе насичення матеріалу кремнієм з парової фази. З цією метою використовуються різні способи: безпосереднє випарювання твердого порошкового кремнію; відновлення кремнію з хлорсиланів за реакцією:  $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 4\text{HCl}$ ; осаджування парів кремнію концентрованими джерелами тепла в вакуумних камерах. У результаті взаємодії парів кремнію з матеріалом поверхні відбувається синтезування жаростійких силіцидів. Наряду з вищими силіцидами ( $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{WSi}_2$ ,  $\text{NbSi}_2$  та ін.) можливо утворення і низьких силіцидів за загальною схемою металів:  $\text{MeSi}_2 > \text{MeSi} > \text{Me}_2\text{Si}$  [8].

Широко застосовується поверхневе силіціювання графіту та інших вуглеподібних матеріалів. Пари кремнію, осідаючи в поверхнях графіту, створюють внутрішнє газонепроникне покриття з температурою експлуатації в газових окисних середовищах, що досягає  $1750\text{ }^\circ\text{C}$  і вище.

Зовнішні силіцидні покриття можуть бути отримані конденсаційно-вакуумними методами нанесення та газотермічним порошковим напиленням. При використанні диборидів кремнію втрати одного з елементів приведуть до утворення низьких боридів.

Жаростійкі поверхні з досить високою температурою експлуатації виробів можуть бути отримані при нанесенні деяких карбідних покриттів типу КХП-30Н та подвійних карбідів хрому та титану КХТП-30Н. Випробування на жаростійкість показало високу ефективність напилених покриттів. Так, для КТН-35Н (карбід титану з нікелевою оболонкою – 35% Ni) після витримки при температурі  $500\text{ }^\circ\text{C}$  оксидний шар практично відсутній та істотно зростає при  $700\text{ }^\circ\text{C}$  і особливо при  $900\text{ }^\circ\text{C}$  [9].

Нітриди мало придатні для жаростійких покриттів у зв'язку з їх термічною нестабільністю. Інтерес представляє нітрид кремнію  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Однак нанесення покриттів із цією сполукою пов'язано з великими труднощами через високу леткість азоту.

По своїй природі оксиди і сплави на основі оксидів найбільш ефективні для створення жаростійких покриттів. Це відноситься до оксидів, що мають високотемпературну стабільність. Мало придатні оксиди, що схильні до сублімації або істотної втрати кисню при нагріві. При створенні жаростійких поверхонь з оксидів, в основному,

застосовують наступні схеми формування покриттів: порошкову – газотермічними методами напилення; атомарну – конденсаційно-вакуумним осадженням; опалвленням попередньо закріплених порошкових композицій.

Жаростійкі покриття з індивідуальних оксидів ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  та ін.) задовольняють тільки деяким вимогам, наприклад, температурою експлуатації або складом газового середовища. У зв'язку з цим при виборі оксидного жаростійкого покриття необхідно орієнтуватися на складні оксидні сполуки або багатокомпонентні оксидні сплави. Для практичного використання в довідкових джерелах [10] приводяться дані про фізико-хімічні властивості індивідуальних оксидів і сполук з них, а також багаточисленних багатокомпонентних сплавів.

Температура експлуатації  $1000\text{--}1700\text{ }^\circ\text{C}$  досягається при нанесенні жаростійких покриттів із чистих оксидів ( $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$  тощо). Для цих цілей використовують газотермічне, в основному плазмове, напилення з порошкових оксидів. Основним недоліком, властивим цим покриттям, є підвищена пористість. Для видалення нещільностей, за якими на границі розділу діє активне газове середовище, призводять до збільшення товщини покриття до  $300\text{--}500\text{ }\mu\text{m}$  і більше. При таких товщинах неможливо створити захисні поверхні з достатньою термостійкістю [11].

Кращі результати отримують, застосовуючи модифіковані оксиди або оксидні сполуки. Наприклад, діоксид цирконію модифікують невеликими добавками оксиду Y або іншими оксидами. У системі  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$  для газотермічного напилення застосовують сполуки  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ; у системі  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$  – магнезіальну шпінель  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ; у системі  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CaO}$  – сполуки  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  та ін. Для зменшення дефектів структури рекомендується застосовувати проміжні шари різного складу. Такі жаростійкі покриття з оксидів несуть конденсаційно-вакуумним осадженням. Парова фаза створюється різними джерелами тепла. Найбільш ефективне електронно-променеве випаровування твердих мішеней. Втрата стехіометрії в оксидах компенсується наступним відпалом виробів із захисним покриттям [12].

Оксидні газотермічні покриття з добавками металевої складової розглянуті в роботі [13]. Ефективні у використанні покриття утворені при нанесенні оксидних жаростійких покриттів газотермічним напиленням за допомогою порошкових проволоч з металевою оболонкою або гнучких шнурів з органічною оболонкою.

У нинішній час виробництво жаростійких оксидних покриттів зосереджено в технологічних процесах, які реалізують опалвлення порошкових

композицій надзвичайно складного складу. За кордоном широке розповсюдження здобули покриття із емалей. Розроблені десятки жаростійких емалей для високотемпературного захисту поверхонь виробів із сталей, хромонікелевих, титанових та інших сплавів. Більшість жаростійких емалей має силікатну основу  $\text{SiO}_2$  і багатокомпонентність за складом ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaF}$  та ін.), завдяки чому досягається висока температура розм'якшення покриття при високотемпературному нагріві. Склоподібні жаростійкі емалі забезпечують температуру експлуатації в газових середовищах при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  і вище. Склокристалічні ситалові сполуки відрізняються більш високою температурою розм'якшення і, відповідно, більш жаростійкі (на  $200\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$ ) порівняно зі склоподібними емаллями. Крім того, ситалові емалі мають кращу теплостійкість при змінних температурних умовах експлуатації. Ситалові покриття представляють собою кристалізовані силікатні емалі з великим вмістом (30% і більше) тонкодисперсної рівномірно розподіленої кристалічної фази. При нанесенні емалевих жаростійких покриттів відсутні ці недоліки, які наявні при газотермічному напиленні. Зокрема, реалізується висока адгезійна і когезійна міцність покриття, мінімальна кількість дефектів і менший рівень напруги. До недоліків емалевих покриттів відносяться високі температурні умови при їх виробництві і значно більш низька температура експлуатації. Нанесенню жаростійких покриттів з оксидних оплавлених композицій присвячено безліч публікацій [14].

У роботах [13–15] розглянуто отримання жаростійких захисних покриттів на карбоновмісних матеріалах, які використовуються в якості конструкційних матеріалів. Покриття наносили методом вакуумного активованого насичення з використанням рідинної фази і процесу самопоширювального високотемпературного синтезу (СВС). Склад покриття визначається за допомогою термодинамічного аналізу та рентгенографії.

Боросиліцидні покриття зменшують пористість карбоновмісних матеріалів, а також збільшують їх жаро- та корозійну стійкість. Для створення працездатних жаростійких покриттів на карбоновмісних матеріалах застосовують метод вакуумного дифузійного насичення і СВС-процесу. Покриття формується на поверхні карбоновмісного матеріалу (графіт АРВ, МПГ) за допомогою конденсації з газової фази.

Сучасний вибір складових та розробка якісного матеріалу для отримання наногетерогенних покриттів з підвищеними показниками жаростійкості потребує попередніх досліджень та обґрунтування асортименту компонентів для їх композиції, яка не повинна містити дефіцитних і дорогих

елементів та відповідає їх оптимальній наявності в мінерально-сировинній базі України, крім того важливою умовою залишається урахування техніко-економічних факторів виробництва.

Незважаючи на виключну роль, яку відіграють наногетерогенні покриття, до теперішнього часу наукові основи вибору їх компонентів і легування розроблені недостатньо. Більшість застосовуваних марок наногетерогенних покриттів було встановлено емпіричним шляхом і часто впроваджувались в практику після позитивних поодиноких досліджень, на відміну від результатів систематично проведених науково-дослідницьких робіт.

Критичний аналіз широко досліджених марок покриттів з позиції сучасного матеріалознавства показує, що багато з застосовуваних гетерогенних наноструктурних захисних покриттів не можуть бути визнані ні раціональними за складом, ні найкращими за властивостями. Із відомих груп матеріалів зі спеціальними фізичними і хімічними властивостями найменш вивчені наноструктурні наногетерогенні покриття, що пояснюється відсутністю строгої теорії і наявністю критеріїв, які обираються для її оцінки. У зв'язку з викладеним, проблема вибору раціональної композиції наногетерогенних покриттів з підвищеними показниками жаростійкості дуже складна.

Успіхи інженерії матеріалів зокрема, триботехнічного матеріалознавства, настільки значні, що є можливим, незважаючи на складність проблеми, намітити загальні принципи отримання раціональних композицій наногетерогенних покриттів з підвищеними показниками жаростійкості, що і є метою даної роботи.

## 2. Матеріали та методи

Для детонаційно-газового напилення жаростійких покриттів ( $\text{Ni-Al-Ti-C-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ) використовувались наногетерогенні порошкові матеріали. При їх отриманні в умовах високоенергетичного механохімічного синтезу реалізовувалась методика додаткової обробки ультразвуком, з метою мінімізації налипання отриманих матеріалів на стінках барабану.

Напилення досліджуваних покриттів проводили відповідно до розробленої методики керування технологічними процесами напилення, реалізованих за рахунок наявності декількох дозаторів. Товщина покриттів після обробки складала  $0,30\text{--}0,35\text{ мм}$  при  $R_a \approx 0,63\text{--}0,32$ .

Стійкість покриттів оцінювали при терті кільцевих зразків по торцевій схемі в умовах розподіленого контакту, швидкість ковзання складала  $0,8\text{ м/с}$ . Діапазон навантажень, реалізованих при випробуваннях, обраний так, щоб максимально приблизити процеси фізико-хімічної механіки тертя до реальних умов фрикційного контакту.

Програма випробувань включає також порівняння їх характеристик зносостійкості з характеристиками аналогічних покриттів, отриманими при тих же режимах випробувань.

Для визначення показників жаростійкості використана методика прискорених випробувань матеріалів з жаростійкими покриттями на повітрі в умовах термоциклічної повзучості. В Україні ця методика стандартизована [16]. Методика реалізована в лабораторній установці «Щелкунчик» [17]. Відмінна особливість установки полягає в нагріванні і охолодженні зразка фокусуванням променевої енергії в оптично замкнутій порожнині з холодними дзеркальними стінками. Промісний нагрів на відміну від методів нагріву безпосереднім пропусканням електричного струму через зразок і нагрівання струмами високої частоти (СВЧ) виключає дію електропластичного і магнітопластичного ефектів.

### 3. Результати та обговорення

Структура матеріалу являє собою якісну характеристику взаєморозташування і взаємозв'язків його складових частин. При цьому, неорганічні матеріали покриттів є логічно упорядкованою системою взаємопов'язаних аксіоматичних доведень, які відображають суттєві співвідношення між структурою, складом, їх властивостями, та величиною внеску в підвищення якості їх експлуатації і забезпечення високого рівня надійності, в умовах підвищених температур.

Значний вплив на експлуатаційні характеристики покриттів має дисперсність, зольність, наявність домішок та ін. Так, твердість, міцність, схильність до коагуляції і до утворення тріщин, інтенсивність дифузійних процесів і перетворення в тверду фазу можуть бути різними не тільки для різних структурних складових, але й для однакових композицій в залежності від розмірів зерна. Чим дрібніше зерно, тим більшу площу займає зміцнена поверхня пограничних шарів і тим вищий повинен бути опір матеріалу.

В якості основи гетерогенного покриття було обрано нікель (таблиця). При температурі плавлення  $\approx 1455$  °С він утворює ряд твердих розчинів, для яких характерна поява практично всіх видів твердорозчинного зміцнення. Нікель знаходить широке застосування в сплавах з особливими властивостями, особливо в жаростійких, на яких не одне десятиліття тримається високий рівень авіаційної техніки. Підвищення жаростійкості захисного покриття забезпечується введенням до складу алюмінію і титану, утворюючих з нікелем і між собою тугоплавкі та стабільні зміцнюючі фази, що забезпечує покриттю необхідні експлуатаційні властивості.

Додавання карбону при взаємодії з титаном утворює стійкий і високотемпературний карбід. Таким чином, структура гетерогенного жаростійкого покриття складається із основи ( $\gamma$ -фази), що є складнолегованим твердим розчином на основі нікелю, і  $\gamma'$ -фази – твердого розчину на основі інтерметалідного сполучення типу  $Ni_3Al$ . Основною зміцнюючою фазою в даному сплаві є  $\gamma'$ -фаза. Наявність у  $\gamma'$ -фази і  $\gamma$ -матриці (основи) сполучених кристалографічних решіток і близькість їх періодів, обумовлюють значне високотемпературне зміцнення. Крім того, має місце утворення термодинамічних фаз типу  $Ni_3(Al,Ti)$ ,  $NiAl$ , а також  $Ti_3Al$ ,  $TiAl$ ,  $TiAl_3$ . Також структура гетерогенного покриття містить як зміцнюючу фазу карбід титану, що має високу температуру плавлення ( $\approx 3257$  °С) і початкову твердість ( $\approx 32$  ГПа).

Крім того, додано значний вміст склофази, у вигляді алюмосилікату скла ( $SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3$ ), наявність якої забезпечує значне підвищення суцільності, безпористості матеріалу, сприяє покращенню міцності, твердості та корозійній стійкості, що в комплексі значно впливає на підвищення показників жаростійкості. Необхідно зауважити, що склоутворюючі фази забезпечують в процесі експлуатації утворення нових тугоплавких і хімічно стійких сполучень, наприклад, утворення муліту із  $Al_2O_3$  і  $SiO_2$  ( $Al_2SiO_5$ ) і високотемпературної складової – титаліту ( $Al_2TiO_5$ ). На рис. 2. представлені попередні дослідження порівнянь кінетики окиснення підложки з нержавіючої сталі, при температурі 700 °С, без покриттів (крива 2) та при тих же умовах із запропонованим захисним наногетерогенним покриттям системи  $Ni-Al-Ti-C-SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3$  (крива 1).

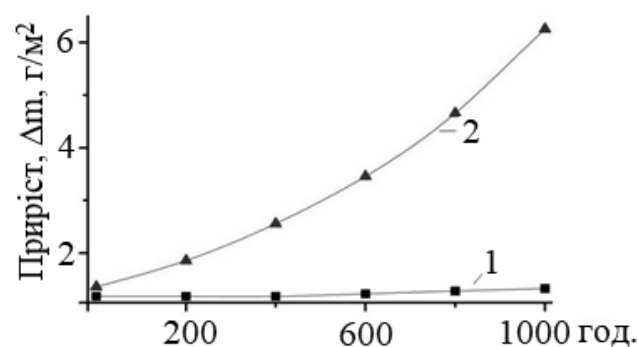
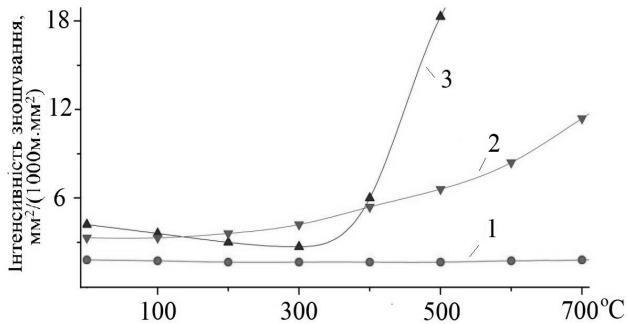


Рис. 2. Кінетика окиснення нержавіючої сталі при температурі 700 °С без покриття (2), з покриттям  $Ni-Al-Ti-C-SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3$  (1)

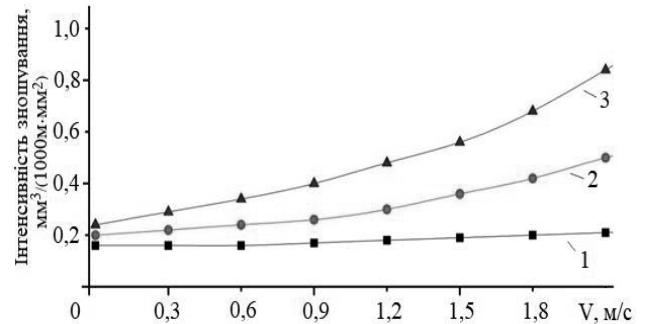
Залежність інтенсивності зношування від температури матеріалу паликових пристроїв із захисними наногетерогенними покриттями у порів-

**Таблиця.** Компонентний склад пропонованого покриття

№ п/п	Склад матеріалу, % (мас.)				
	Ni	Al	Ti	C	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	36	10	30	4	20
2	40	9	26	3	22
3	46	8	20	2	24



**Рис. 3.** Залежність інтенсивності зношування від температури: 1 – Ni–Al–Ti–C–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2 – SiC–B<sub>4</sub>C–CrSi–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3 – WC15 (V = 1,0 м/с; P = 2,5 МПа)



**Рис. 4.** Залежність інтенсивності зношування від швидкості ковзання: 1 – Ni–Al–Ti–C–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2 – WC15; 3 – Ni–Cr–Al–B (T = 450 °C, P = 6 МПа)

нанні з широковідомими матеріалами на онові карбїду вольфраму та карбїдів представлені на рис. 3.

Рис. 4 відповідає функціональній залежності інтенсивності зношування від швидкості ковзання для випробуваних покриттів з наногетерогенного матеріалу (крива 1) та міцних покриттів з дефіцитних матеріалів (криві 2, 3). Від отриманих результатів випробування зазначених покриттів можливо зробити наступні висновки:

- стійкість до окиснення вище стійкості нержавіючої сталі більше ніж на порядок;
- інтенсивність зношування не змінюється в усьому досліджуваному діапазоні температур і є суттєво нижчою у порівнянні з традиційно застосовуваними зносостійкими матеріалами;
- інтенсивність зношування практично не залежить від швидкості ковзання при підвищених навантаженнях (P = 6 МПа) і вдвічі менша порівняно із WC15.

Таким чином, наногетерогенне покриття з підвищеними параметрами жаростійкості найбільш ефективні при такому компонентному складі % (мас.): 40 нікелю, 9 алюмінію, 26 титану, 3 карбону, 22 склофазі.

Отримання наногетерогенної структури покриття відбувається в планетарному млині шляхом механохімічного синтезу, основна фракція складає 60–90 нм.

Створення наногетерогенних покриттів з підвищеними показниками жаростійкості вирішує актуальну проблему в галузі загальної енергетики, зокрема ремонт, відновлення та

підвищення надійності температуро-навантажених вузлів енергетичного обладнання.

#### 4. Висновки

Встановлено, що існуючі жаростійкі покриття містять, головним чином, дорогі та дефіцитні складові, які істотно впливають на загальну вартість обладнання. Серед сучасних жаростійких покриттів найбільш поширеними є покриття із неорганічних матеріалів, що утворюють щільні оксиди (оксидні плівки). Для формування таких покриттів застосовують газотермічні методи напилення; конденсаційно-вакуумне осадження та оплавлення попередньо закріплених порошкових композицій. Однак, сформовані таким чином покриття мають, зокрема, значну пористість, що знижує їхні теплофізичні та експлуатаційні характеристики. Авторами запропоновано композиції наногетерогенних покриттів з підвищеними показниками жаростійкості, в основі якого було обрано нікель. Показано, що найбільш ефективні наногетерогенні покриття при такому компонентному складі % (мас.): 40 нікелю, 9 алюмінію, 26 титану, 3 карбону, 22 склофазі. Для формування покриттів обґрунтовано застосування методу детонаційно-газового напилення, як найбільш ефективного і технологічно простого. Результати досліджень експлуатаційних характеристик в умовах термодинамічного навантаження продемонстрували стійкість розроблених покриттів до окиснення вище стійкості нержавіючої сталі більше ніж на порядок, а інтенсивність зношування залишалася незмінною

в усьому досліджуваному діапазоні температур і є суттєво нижчою порівняно з традиційно застосовуваними зносостійкими матеріалами.

### Посилання

1. Pakseresht A.H. (Ed.). *Production, Properties, and Applications of High Temperature Coatings*. IGI Global. 2018, 577 p. <https://doi.org/10.4018/978-1-5225-4194-3>
2. Скороход В.В., Уварова І.В., Рагуля А.В. *Фізико-хімічна кінетика в наноструктурних системах*. Київ: Академперіодика, 2001. 180 с.
3. Abbas I.; Wang Y.; Elahi H.; Siddiqui M.A.; Ullah, M.; Qayyum, F. (2020). Effect of MoSi<sub>2</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC Multi-Layer Coating on the Oxidation Resistance of Carbon/Carbon Composites above 1770 K. *Journal of Composites Science*, 4, 86. <https://doi.org/10.3390/jcs4030086>
4. Yu-Lei Zhang, He-Jun Li, Xi-Yuan Yao, et al. Oxidation protection of C/SiC coated carbon/carbon composites with Si-Mo coating at high temperature. *Corrosion Science*, 2011, Vol. 53, P. 2075—2079.
5. Jian-Feng, Bo Wang, He-Jun Li, et al. A MoSi<sub>2</sub>/SiC oxidation protective coating for carbon/carbon composites. *Corrosion Science*. 2011, Vol. 53, P. 834—839.
6. Babak V.P., Shchepetov V.V., Harchenko S.D. Antifriction Nanocomposite Coatings that Contain Magnesium Carbide. *Journal of Friction and Wear*. 2019, 40(6), P. 593—598. <https://doi.org/10.3103/S1068366619060035>
7. Babak V.P., Shchepetov, V.V., Nedaiborshch S.D. Wear resistance of nanocomposite coatings with dry lubricant under vacuum. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*. 2016. No. 1, P. 47—52. URL: [nbuv.gov.ua/UJRN/Nvngu\\_2016\\_1\\_9](http://nbuv.gov.ua/UJRN/Nvngu_2016_1_9)
8. Ткаченко Л.А., Шаулов А.Ю., Берлин А.А. Защитные жаропрочные покрытия углеродных материалов. *Неорганические материалы*. 2012. Т. 48, № 3. С. 261—271.
9. Каблов Е.Н., Мубождян С.А. Жаростойкие и теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД. *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № 5. С. 60—70.
10. Мубождян С.А., Будиновский С.А., Гаямов А.М., Матвеев П.В. Высокотемпературные жаростойкие покрытия и жаростойкие слои для теплозащитных покрытий. *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №1. С. 17—20.
11. Баньковская И.Б., Васильева И.А., Коловертнов Д.В. Процессы окисления композиции кремний-бор-борид циркония в интервале температур 1000–1300 °С. *Физика и химия стекла*. 2012. Т. 38 (3). С. 409—416.
12. Agüero A., Muelas R., Pastor A., Osgerby S. Long exposure steam oxidation testing and mechanical properties of slurry aluminide coatings for steam turbine components. *Surface & Coatings Technology*. 2005, No. 200, P. 1219—1224.
13. Борисов Ю.С., Борисова А.Л., Цымбалиста Т.В., Капорик Н.И., Васильковская М.А. Жаростойкие газотермические покрытия на основе интерметаллида FeAlCr с добавкой CeO<sub>2</sub>. *Автоматическая сварка*. 2019. № 9. С. 31—39.
14. Agüero A., Muelas R., Gutierrez M., Van Vulpen R., Osgerby S., Banks J.P. Cyclic oxidation and mechanical behaviour of slurry aluminide coatings for steam turbine components. *Surface & Coatings Technology*. 2007, No. 201, P. 6253—6260.
15. Пугачева Н.Б. Современные тенденции развития жаростойких покрытий на основе алюминидов железа. *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*. 2015. № 3. С. 51—82.
16. Strength calculation and testing. Methods of accelerated test for thermocyclical creep – ДСТУ 2637–94 (Государственный стандарт Украины, Киев, 1994).
17. Ляшенко Б.А., Соловых Е.К., Мирненко В.И. и др. Оптимизация технологии нанесения покрытий по критериям прочности и износостойкости. Киев: ИПП имени Г.С. Писаренко НАН Украины, 2010, глава 3.2. С. 53—58.

## FORMATION OF NANOGETHEROGENIC MATERIALS WITH INCREASED CHARACTERISTICS OF HEAT RESISTANCE

**Vitalii Shchepetov**, Dr. Sci. (Engin.), Professor, <https://orcid.org/0000-0002-8352-8307>  
**Svitlana Kovtun**, Dr. Sci. (Engin.), Senior Researcher, <https://orcid.org/0000-0002-6596-3460>

**Serhii Kharchenko\***, PhD (Engin.), <https://orcid.org/0000-0001-9808-7607>

**Oleg Nazarenko**, PhD (Engin.), <https://orcid.org/0000-0003-1873-1971>

Institute of General Energy of NAS of Ukraine, 172 Antonovycha Str., Kyiv, 03150, Ukraine;

e-mail: [info@ienergy.kiev.ua](mailto:info@ienergy.kiev.ua)

\* Corresponding author: [nanoavia@ukr.net](mailto:nanoavia@ukr.net)

**Abstract.** *The work performed the researches, aimed at creating compositions - nanoheterogeneous materials with increased characteristics of heat resistance. A critical analysis of widely studied brands of coatings from the standpoint of modern materials science was conducted, at the result of what was shown that many of the applied heterogeneous nanostructured protective coatings can be recognized as neither*

rational in composition nor the best in properties. Of the known groups of materials with special physical and chemical properties, the least studied are nanostructured nanoheterogeneous coatings, due to the lack of a rigorous theory and the presence of criteria selected for its evaluation. Therefore, the aim of the work became a develop general principles for obtaining rational compositions of nanoheterogeneous coatings with increased characteristics of high heat resistance. Nickel was chosen as the basis for the heterogeneous coating. The results of the study of the protective nanoheterogeneous coating of the Ni–Al–Ti–C–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O system are presented. The proposed coatings differ in that they have an order of magnitude higher resistance to oxidation compared to stainless steel. Wear intensity indicators remain virtually unchanged over the entire temperature range and are much lower than traditionally used wear-resistant materials. At the change of speed of sliding in the conditions of the increased loadings intensity of wearing remains practically invariable and is twice less in comparison with coverings of tungsten carbide.

**Keywords:** heat-resistant coatings, alloy, oxidation resistance, wear intensity, heat resistance.

## References

1. Pakseresht, A.H. (Ed.). (2018). *Production, Properties, and Applications of High Temperature Coatings*. IGI Global. 577 p. <https://doi.org/10.4018/978-1-5225-4194-3>
2. Skorokhod, V.V., Uvariva, I.V., Ragulya, A.V. (2001). Physicochemical kinetics in nanostructured systems. Kyiv: Akadempriodika, 180 p. [in Ukrainian].
3. Abbas, I., Wang, Y., Elahi, H., Siddiqui, M.A., Ullah, M., & Qayyum, F. (2020). Effect of MoSi<sub>2</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC Multi-Layer Coating on the Oxidation Resistance of Carbon/Carbon Composites above 1770 K. *Journal of Composites Science*, 4, 86. <https://doi.org/10.3390/jcs4030086>
4. Yu-Lei Zhang, He-Jun Li, Xi-Yuan Yao, et al. (2011). Oxidation protection of C/SiC coated carbon/carbon composites with Si-Mo coating at high temperature. *Corrosion Science*, 53, 2075–2079.
5. Jian-Feng, Bo Wang, He-Jun Li, et al. (2011). A MoSi<sub>2</sub>/SiC oxidation protective coating for carbon/carbon composites. *Corrosion Science*, 53, 834–839.
6. Babak, V.P., Shchepetov, V.V., & Harchenko, S.D. (2019). Antifriction Nanocomposite Coatings that Contain Magnesium Carbide. *J. Journal of Friction and Wear*, 40(6), 593–598. <https://doi.org/10.3103/S1068366619060035>
7. Babak, V.P., Shchepetov, V.V., & Nedaiborshch, S.D. (2016). Wear resistance of nanocomposite coatings with dry lubricant under vacuum. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*. 1, 47–52. URL: [nbuv.gov.ua/UJRN/Nvngu\\_2016\\_1\\_9](http://nbuv.gov.ua/UJRN/Nvngu_2016_1_9)
8. Tkachenko, L.A., Shaulov, A.Yu., & Berlin, A.A. (2012). Protective heat-resistant coatings of carbon materials. *Inorganic materials*, 48, No. 3, 261–271 [in Russian].
9. Kablov, E.N., Mubojajian, S.A. (2012). Heat-resistant and heat-protective coatings for high-pressure turbine blades of promising gas turbine engines. *Aviation materials and technologies*, 5, 60–70 [in Russian].
10. Mubojajian, S.A., Budinovskiy, S.A., Gayamov, A.M., & Matveev, P.V. (2013). High-temperature heat-resistant coatings and heat-resistant layers for heat-protective coatings. *Aviation materials and technologies*, 1, 17–20 [in Russian].
11. Bankovskaya, I.B., Vasileva, I.A., Kolovertnov, D.V. (2012). Oxidation processes of the silicon-boron-zirconium composition in the temperature range 1000–1300 °C. *Physics and chemistry of glass*, 38 (3), 409–416 [in Russian].
12. Agüero, A., Muelas, R., Pastor, A., & Osgerby, S. (2005). Long exposure steam oxidation testing and mechanical properties of slurry aluminide coatings for steam turbine components. *Surface & Coatings Technology*, 200, 1219–1224.
13. Borisov, Y.S., Borisova, A.L., Tsymbalista, T.V., Kaporik, N.I., & Vasilkovskaya, M.A. (2019). Heat-resistant gas-thermal coatings based on FeAlCr intermetallic with the addition of CeO<sub>2</sub>. *Automatic welding*, 9, 31–39 [in Russian].
14. Agüero, A., Muelas, R., Gutierrez, M., Van Vulpen, R., Osgerby, S., & Banks, J.P. (2007). Cyclic oxidation and mechanical behaviour of slurry aluminide coatings for steam turbine components. *Surface & Coatings Technology*, 201, 6253–6260.
15. Pugacheva, N.B. (2015). Modern trends in the development of heat-resistant coatings based on iron aluminides. *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*, 3, 51–82.
16. Strength calculation and testing. Methods of accelerated test for thermocyclical creep – SSTU 2637-94 (State Standard of Ukraine, Kyiv, 1994).
17. Lyashenko, B.A., Solovykh, E.K., Mirnenko, V.I. et al. (2010). Optimization of coating technology according to the criteria of strength and wear resistance - Kyiv, IPP named after GS Pisarenko NAS of Ukraine, Chapter 3.2. P. 53–58.

Надійшла до редколегії: 28.03.2022