

СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ ZrB_2 -SiC-AlN НА ПОВЕРХНОСТИ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА C/C-SiC

Ю.С. Борисов¹, А.Л. Борисова¹, А.П. Грищенко¹, Н.В. Вигилянская¹,
М.В. Коломыцев¹, М.А. Васильковская²

¹ИЭС им. Е.О. Патона НАН Украины. 03150, г. Киев, ул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

²ИПМ им. И.Н. Францевича НАН Украины. 03142, г. Киев, ул. Кржижановского, 3

Исследован процесс формирования на поверхности композиционного материала C/C-SiC защитного плазменного покрытия ZrB_2 -SiC-AlN. Нанесение покрытия было проведено с использованием дозвуковой Ar/N₂-плазменной струи и сверхзвуковой струи воздушно-газового плазматрона. Установлена роль межфазных явлений, протекающих в процессе плазменного напыления в объеме частиц композиционного порошка ZrB_2 -SiC-AlN, в формировании слоя покрытия. Показано, что состав и скорость напыляющей плазменной струи оказывают влияние на структуру и фазовый состав образующегося ZrB_2 -SiC-AlN-покрытия. Проведено испытание стойкости полученных покрытий к термоциклическому нагреву струей пламени кислород-пропан-бутановой горелки. Покрытие толщиной 400 мкм показало сохранение защитных свойств после 15 термоциклов. Изучено влияние термоциклического нагрева на формирование в результате процесса окисления в защитном покрытии трехзонной структуры, строение и фазовый состав которой были исследованы методами РСФА и РСМА. Установлено, что поверхностный слой покрытия после термоциклического нагрева состоит из матрицы на основе Al₂SiO₅ с субмикронными включениями ZrO₂. Библиогр. 25, табл. 3, рис. 9.

Ключевые слова: плазменное напыление, защитное покрытие, композиционный материал, ультравысокотемпературная керамика, микроструктура, фазовый состав, межфазное взаимодействие, оксидные микровключения

Композиционные материалы (КМ), состоящие из углеродной матрицы, упрочненной волокнами углерода или карбида кремния (C/C, C/SiC, C/C-SiC), обладают целым рядом высоких эксплуатационных характеристик благодаря сочетанию высокотемпературной прочности, высокой теплопроводности, низким значениям КТР, сопротивлением термоударам и абляционному изнашиванию. Это обусловило интерес к практическому применению их, в том числе в аэрокосмической промышленности при изготовлении деталей ракет и космических аппаратов [1–5]. Недостаток этих материалов состоит в невысоких значениях жаростойкости, которая ограничивает их использование при температурах выше 500 °С, и сопротивления эрозионному износу при высоких температурах.

В связи с этим актуальным является разработка составов и технологий нанесения на КМ C/C и C/C-SiC покрытий, обеспечивающих надежную работу изделий и узлов авиакосмической техники в экстремальных условиях ее эксплуатации.

Эффективность службы и долговечность защитных покрытий на КМ C/C и C/C-SiC определяется степенью удовлетворения комплекса следующих требований:

- сопротивление коррозии в окислительной среде при нагреве до 2000 °С, в том числе в условиях циклических нагревов;

- стойкость к переменным термическим нагрузкам в режиме термоусталости и термошока;

- наличие термобарьерных свойств для защиты основы из КМ;

- стойкость к эрозионному изнашиванию (абляции) под действием высокотемпературной газовой струи;

- обеспечение необходимого уровня механических характеристик материала основы из КМ.

При реализации вышеуказанных требований способ и технология формирования защитных покрытий определённого состава должны обеспечивать управление как прочностью сцепления покрытия с основой из КМ (на границе раздела основа – покрытие), так и когезионной прочностью слоёв сформированного покрытия и продуктов его взаимодействия с окружающей средой, образующихся в условиях его эксплуатации.

В ряде обзорных статей рассмотрен накопленный в последнее время в РФ, Западной Европе, США и КНР опыт разработки как составов покрытий такого назначения, так и технологий их нанесения. Анализ данных обзоров показывает многообразие составов исследованных покрытий, охватывающее тугоплавкие оксиды (ZrO₂, HfO₂), карбиды (TiC, TaC, ZrC, HfC), бориды (ZrB₂, HfB₂, TiB₂, B₄C), силициды (MoSi₂, TiSi₂), нитриды (Si₃N₄, BN), включая их комбинации, относящиеся к классу

ультравысокотемпературной керамики (УВТК) — ZrB_2-SiC , HfB_2-SiC и т. п. [6–10].

Перечень представленных способов и технологий нанесения покрытий для защиты КМ на основе углерода и результаты их применения включает:

- нанесение суспензий порошков компонентов покрытия с последующим отжигом;
- нанесение методом CVD слоев SiC , $SiC-ZrC-SiC$ и т. п.;
- плазменное напыление;
- пропитка полимером с последующим процессом пиролиза (PIP);
- золь-гель метод;
- термодиффузионное нанесение (например, силицирование C/C),

а также процессы, состоящие из комбинации этих технологий. Например, формирование на поверхности КМ C/C подслоя из SiC методом силицирования, с последующим нанесением слоя суспензии из ZrB_2-SiC и отжигом в инертной среде и получением верхнего слоя из SiC методом CVD. Однако применение комбинированных технологий CVD и нанесение суспензий связано с длительными (2...10 ч) процедурами термообработки в вакууме или защитной среде при 1000...1150 °C.

Метод плазменного напыления отличается от других отсутствием этапов высокотемпературной и длительной термической обработки, необходимых для формирования сил сцепления с поверхностью основы и внутренней когезионной прочности слоя покрытия. Немаловажным является возможность формирования при плазменном напылении слоев толщиной несколько миллиметров, что позволяет использовать ее для изготовления из напыляемых материалов отдельностоящих изделий.

Наиболее обширный комплекс исследований в области плазменного напыления покрытий на основе ZrB_2-SiC в камере с использованием вакуума, повышенного давления, инертной среды, был выполнен в Италии сотрудниками Rome University «La Sapienza» и Centro Sviluppo Materiali S.p.A [11–16]. Проведено исследование влияния отжига покрытий на воздухе при 1200, 1400, 1600 и 1800 °C в течение 10 ч на фазовый состав и окисление покрытий, влияние термообработки покрытий при 1800 °C в течение 160 и 1800 с на структуру и фазовый состав ZrB_2-SiC с изменением соотношения ZrB_2-SiC [11–17]. Одним из существенных результатов их исследований является установление эффективности проведения этапа «пассивирующего» отжига покрытия ZrB_2-SiC при 1100 °C в течение 6 ч, что позволяет повысить

стойкость покрытий к окислению при последующем нагреве до 1600 °C [13].

Эксперименты по нанесению покрытий на поверхность КМ C/C-SiC с использованием плазменного напыления в открытой среде (воздуха) были проведены в КНР с формированием двухслойных покрытий $Er_2SiO_8/LaMgAl_{11}O_{19}$ и $Yb_2SiO_5/LaMgAl_{11}O_{19}$, характеризующихся высокой стойкостью к окислению [18, 19].

Задача настоящей работы состояла в исследовании влияния термоциклического нагрева в среде воздуха на фазовое и структурное состояние плазменного покрытия из композиционного порошка (КП) $60ZrB_2-20SiC-20AlN$ (мас. %), напыленного на основу из КМ C/C-SiC методом атмосферного плазменного напыления.

Композиционная керамика на основе ZrB_2 указанного состава была разработана сотрудниками ИПМ НАНУ и был изучен процесс высокотемпературного окисления ее горячепрессованных образцов при температурах до 1650 °C в течение 5 ч [20].

Методы и материалы. Состав КП и технология его получения из механической смеси компонентов ZrB_2 , SiC , AlN методом гранулирования на связке из поливинилового спирта были разработаны ИПМ НАН Украины.

Исходные порошки ZrB_2 , SiC , AlN для получения КП имели чистоту около 99,5 % и размер

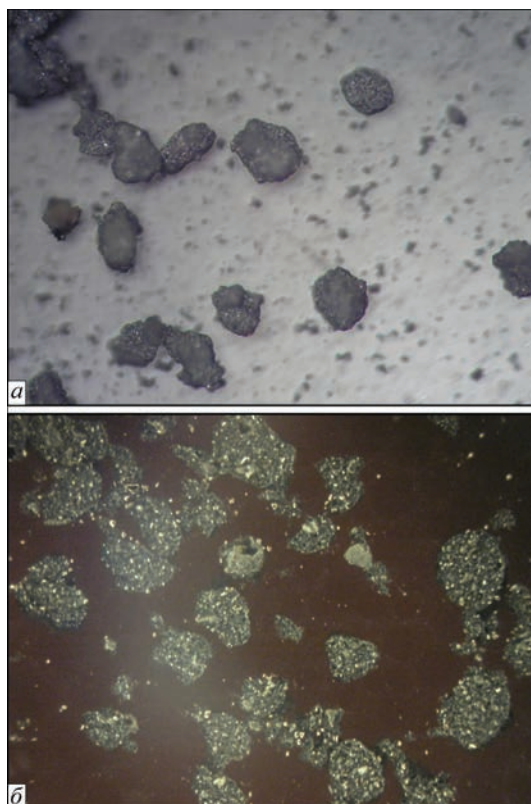


Рис. 1. Внешний вид порошка $60ZrB_2+20SiC+20AlN$ (мас. %) (а) и структура частиц в поляризованном свете (б)

частиц 0,5...1,0 мкм. Внешний вид и структура частиц порошка показаны на рис. 1, гистограмма распределения его гранулометрического состава на рис. 2.

В качестве подложки для напыления использовали пластину КМ С/С-SiC размером 20×20×5,7 мм. Перед операцией напыления проводили струйно-абразивную обработку ее поверхности.

Для нанесения покрытия в данной работе были использованы два метода плазменного напыления в открытой атмосфере (в среде воздуха), отличающиеся составом плазмообразующего газа (смесь Ar/N₂, воздух), мощностью плазмотрона (24 и 82 кВт, соответственно) и скоростями истечения плазменной струи (до- и сверхзвуковая), (ПН — дозвуковое Ar/N₂ плазменное напыление; СВГПН — сверхзвуковое воздушно-газовое плазменное напыление).

Использование программы компьютерного моделирования процесса плазменного напыления CASPSP [21] и имеющихся экспериментальных данных о скоростях частиц в условиях плазменного напыления при использовании аналогичных плазмообразующих газов [22] позволило произвести оценку скоростей частиц КП ZrB₂-SiC-AlN выбранного состава и продолжительности времени их пребывания в плазменной струе — τ_ч с учетом их диаметра — d и дистанции напыления — h.

Ускорение и нагрев напыляемой частицы под воздействием плазменной струи зависит от ее размеров и плотности. При переводе состава 60ZrB₂-20SiC-20AlN мас. % в об. % получаем КП 43ZrB₂-28,5SiC-28,5AlN (об. %) и объемная плотность такой композиции — 4,4 г/см³ (без учета наличия связующего).

В результате проведенных расчетов был установлен комплекс характеристик условий атмосферного плазменного напыления при дозвуковом и сверхзвуковом режиме истечения плазменной струи, использованных для нанесения покрытий:

– дозвуковой: плазмообразующий газ — Ar/N₂, T_{пл.} ~ 10000 °К, W_{пл.} ~ 600 м/с, W_ч ~ 100...130 м/с, τ_ч (d = 60 мкм, h = 100 мм) ~ 1,5 мс;

– сверхзвуковой: плазмообразующий газ — воздух, T_{пл.} ~ 6000 °К, W_{пл.} ~ 2500 м/с, W_ч ~ 300...350 м/с, τ_ч (d = 60 мкм, h = 180 мм) ~ 0,5 мс.

Расчетное время полного пребывания в объеме плазменной струи частиц КП ZrB₂-SiC-AlN с размером частиц 40...80 мкм в условиях дозвукового напыления составляет 0,5...3,0 мс, при сверхзвуковом — 0,2...1,5 мс.

Стойкость защитного покрытия на поверхности КП С/С-SiC к высокотемпературным циклическим нагрузкам является одним из наиболее важных его функциональных характеристик.

Термоциклический нагрев образца с покрытием толщиной 400 мкм проводили с помощью струи кислород-пропан-бутанового пламени горелки ГН-2. Температура пламени составляла порядка 2000 °С, расстояние от мундштука горелки до поверхности образца — 70...80 мм. В режиме циклического нагрева образец нагревался в течение 2 мин, достигая состояния красного свечения в течение 10 с, с последующим охлаждением на воздухе в течение около 10 мин перед очередным нагревом.

Внешний вид поверхности и сечение образца с покрытием ZrB₂-SiC-AlN, полученным методом СВГПН, после 15 циклов нагрева (рис. 3), свиде-

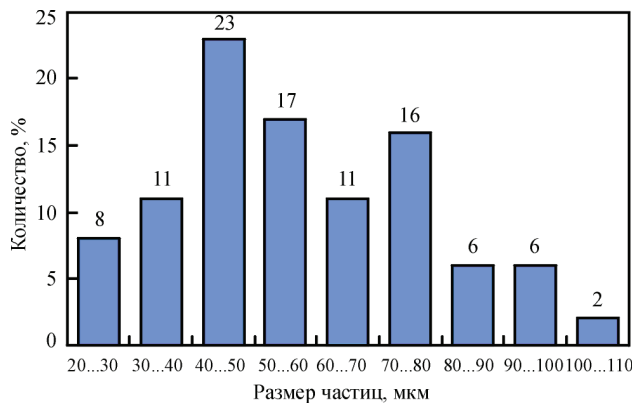


Рис. 2. Гистограмма распределения гранулометрического состава порошка 60ZrB₂+20SiC+20AlN (мас. %)

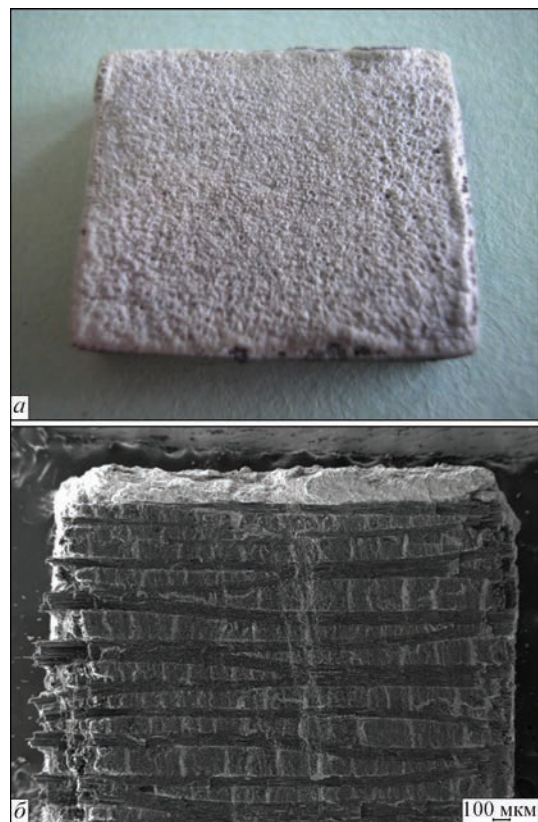


Рис. 3. Внешний вид поверхности (а) и сечение (б) образца с плазменным покрытием ZrB₂-SiC-AlN после 15 циклов нагрева

тельствуют об отсутствии признаков разрушения покрытия и сохранении его защитных свойств в условиях использованного режима испытания его термостойкости.

Результаты исследования. Микроструктура покрытия из КП $ZrB_2-SiC-AlN$, напыленного на КМ C/C-SiC (рис. 4), характеризуется гетерогенностью, высокой плотностью, отсутствием дефектов и отслоений на границе с основой.

В структуре покрытий можно различить чередующиеся участки светлой и более темной фаз (возможно смеси нескольких фаз), при этом на отдельных участках покрытий наблюдается ламелеобразная структура. Различие в структуре покрытий, полученных методами дозвукового и сверхзвукового плазменного напыления, установлено при металлографическом исследовании, состоит в соотношении видимой площади светлой и темной фаз. В случае сверхзвукового напыления превалирует доля светлой фазы. Структура темной фазы носит стекловидный характер.

Результаты рентгеноструктурного фазового анализа (РСФА) напыленных покрытий (рис. 5) показали, что в процессе плазменного напыления происходит взаимодействие компонентов исходного порошка (рис. 5, а) с окружающей средой (воздухом) и между собой, в связи с чем в напыляемом материале образуются оксидные фазы. Так, в покрытии, полученном методом дозвукового плазменного напыления (рис. 5, б), это $ZrSiO_4$, Al_2SiO_5 и ZrO_2 (рис. 5, б). В случае использова-

ния метода сверхзвукового напыления (рис. 5, в) фаза $ZrSiO_4$ в напыленном исходном покрытии не обнаружена, однако на рентгенограмме в интервале углов $24...29^\circ$ наблюдается «гало», свидетельствующее о наличии в покрытии аморфной фазы (рис. 5, в), предположительно SiO_2 как продукта распада $ZrSiO_4$.

Сравнение интенсивности рентгеновских отражений ZrB_2 , SiC, AlN исходного порошка и покрытий свидетельствует о существенном снижении содержания ZrB_2 в результате его окисления при напылении.

Совместное рассмотрение результатов металлографии и РСФА исходных покрытий (рис. 4, 5), полученных с использованием различных методов плазменного напыления, позволяет сделать заключение о том, что количество оксидных фаз, наблюдаемых в покрытиях, полученных с применением дозвуковой плазменной струи, более значительно. Причиной этого по всей вероятности является меньшая скорость движения частиц и соответственно большее время пребывания частиц в зоне окисления.

По всей вероятности на шлифе оксидные фазы (ZrO_2 , Al_2SiO_5) выглядят окрашенными в темный цвет, а металлоподобные (ZrB_2 , SiC, AlN) — в светлый.

При рентгеноструктурном фазовом анализе покрытий после термоциклирования в поверхностном слое в обоих случаях (рис. 6, а, б) обнаружены только оксидные фазы: ZrO_2 (в виде те-

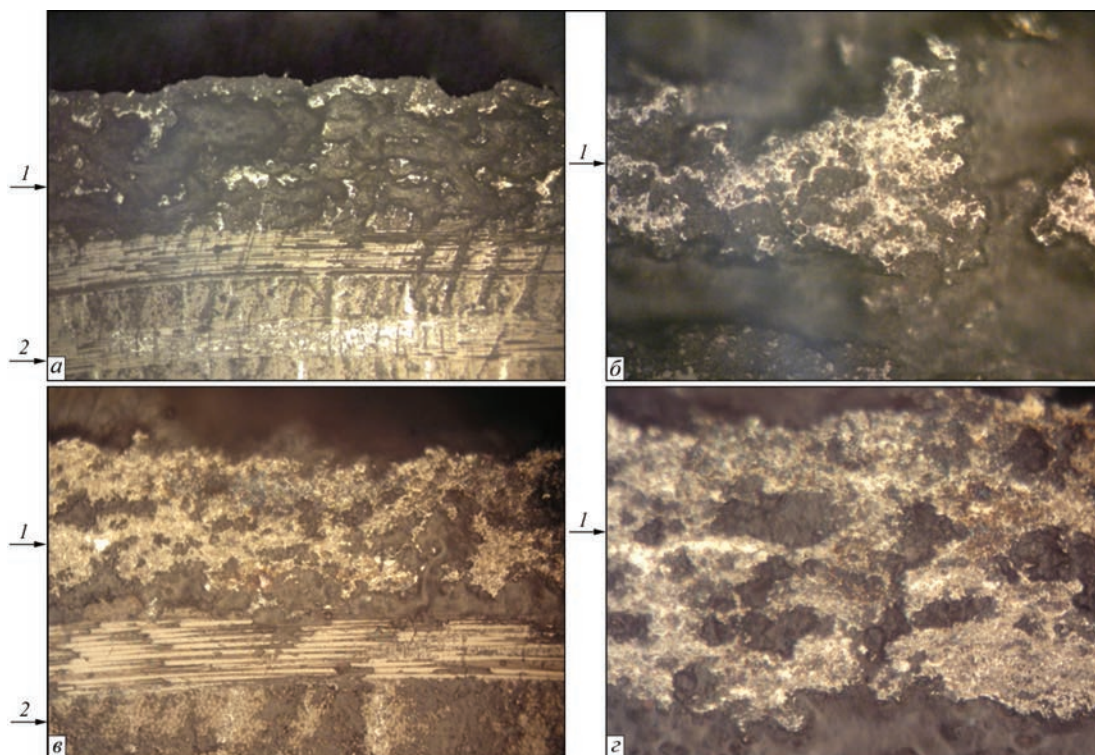


Рис. 4. Микроструктура плазменных покрытий из КП $60ZrB_2-20SiC-20AlN$ (мас. %), полученных методами дозвукового (а, б) и сверхзвукового (в, г) напыления: 1 — покрытие, 2 — основа C/C-SiC (а — $\times 100$; в — $\times 200$; б, г — $\times 400$)

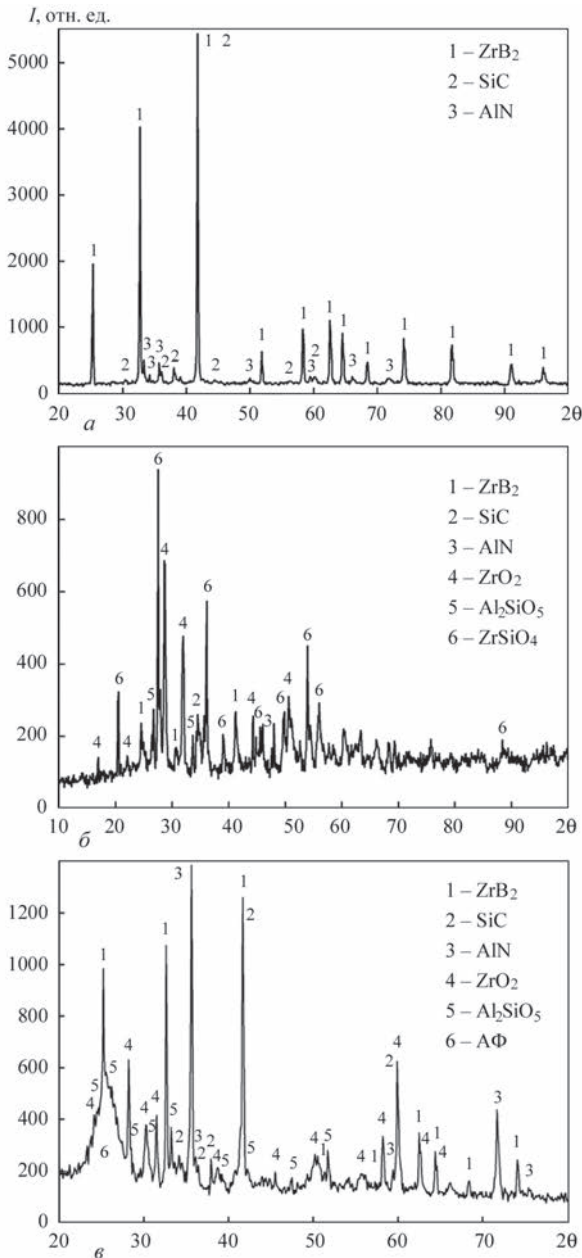


Рис. 5. Рентгенограммы исходного порошка (а) и покрытий, полученных методами дозвукового (ПН) (б) и сверхзвукового (СВГПН) (в) плазменного напыления

трагональной и моноклинной модификаций) и Al_2SiO_5 . Аморфная фаза, которая была обнаружена в исходном покрытии при СВГПН, в данном случае отсутствует.

Поскольку в поверхностном слое этих покрытий не были обнаружены компоненты исходного порошка (ZrB_2 , SiC, AlN), был проведен анализ отделенного от основы и измельченного СВГПН-покрытия (рис. 6, в), в котором все три фазы были обнаружены, хотя и в меньшем количестве, чем в исходном покрытии (рис. 5, в).

Исследование химического состава отдельных структурных составляющих покрытий в исходном состоянии и после термоциклирования проведено с привлечением метода сканирующей электрон-

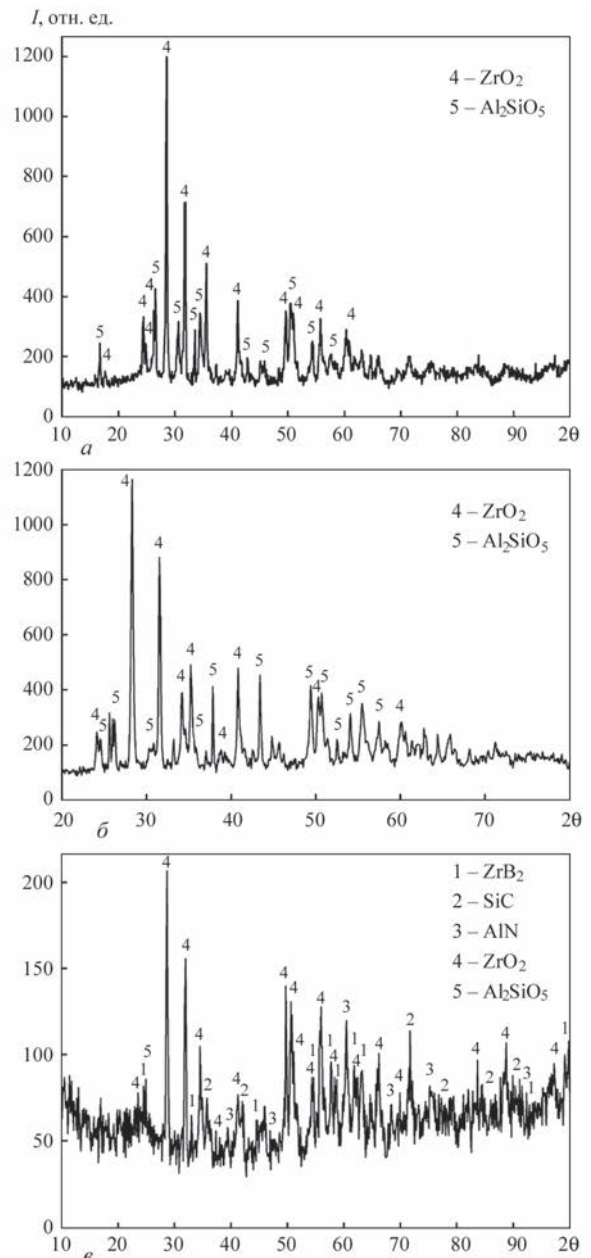


Рис. 6. Рентгенограммы плазменных покрытий из КП $60ZrB_2-20SiC-20AlN$ (мас. %) на поверхности КМ C/C-SiC после термоциклирования: а — ПН-покрытие, поверхностный слой; б — СВГПН-покрытие, поверхностный слой; в — СВГПН-покрытие, состав, усредненный по всей толщине

ной микроскопии совместно с рентгеноспектральным микроанализом (РСМА) (рис. 7, 8). При этом анализировали как поверхностный слой покрытий, так и поперечный срез по всей его толщине. Содержание элементов, входящих в состав КП (В, С, N, Al, Si, Zr) и кислорода, было получено путем сканирования пяти-семи участков размером 50×50 мкм и усреднения по всей площади (рис. 8, б) поверхностного слоя покрытия или его сечения (рис. 7, б, табл. 1). Анализ состава структурных составляющих осуществляли локально с помощью электронного зонда размером 1, 5 мкм (табл. 2, 3).

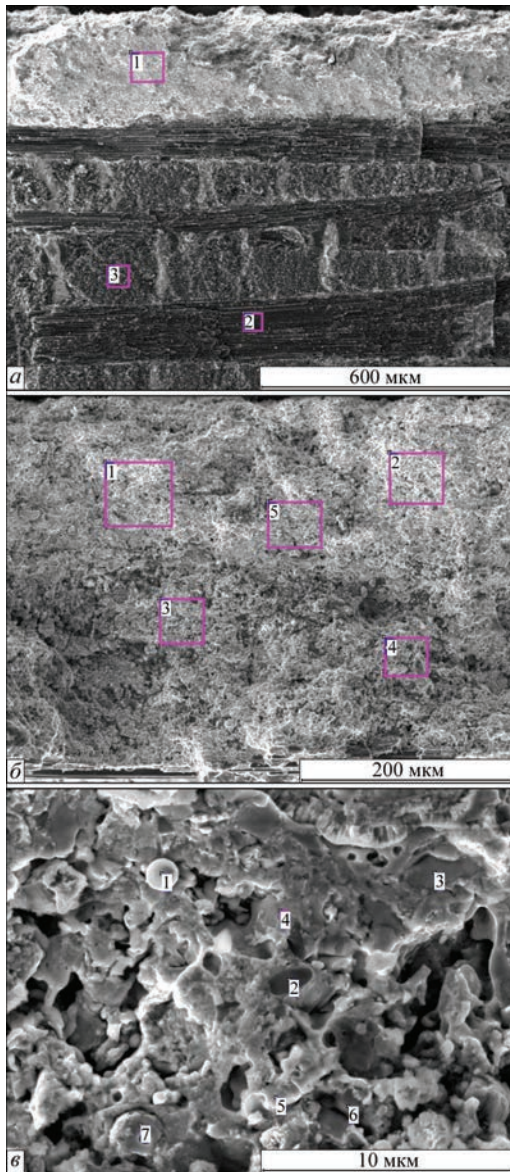


Рис. 7. Электронная микрофотография исходного плазменного СВГПН-покрытия из КП $ZrB_2-SiC-AlN$ на поверхности КМ C/C-SiC: а — сечение образца с плазменным покрытием (1 — покрытие; 2 — углеродное волокно; 3 — КМ C/C-SiC); б — сечение покрытия, общий вид; в — структурные элементы на изломе покрытия (расшифровка химического состава по спектрам 1, 2 и т. д. на рис. 7, б, в представлена в табл. 1, 2)

Таким образом установлено, что в процессе плазменного напыления в результате окисления частиц КП $ZrB_2-SiC-AlN$ относительное содержание Al, Si и Zr по сравнению с исходным

Таблица 1. Общее содержание элементов СВГПН-покрытия, мас. %

Элемент	Порошок	Покрытие в исходном состоянии ¹⁾	Покрытие после термоциклирования ²⁾
B	11,55	21,58±4,71	2,01
C	5,99	16,77±3,95	2,02
N	6,84	1,90±1,33	0,00
O	0,20	33,16±6,98	47,73
Al	15,16	6,25±1,36	19,28
Si	14,01	7,26±0,89	9,39
Zr	48,75	12,34±2,54	17,40

¹⁾ Усредненный состав по всей толщине (рис. 7, б, точки 1, 2–5).

²⁾ Состав поверхностного слоя, усредненный по площади 600×600 мкм (рис. 8, б, спектр 1).

порошком снижается, а содержание кислорода достигает порядка 30 мас. %. В результате термоциклирования фазы, содержащие B, C и N, на поверхности покрытия отсутствуют, а количество кислорода в поверхностном слое возрастает до 48 % (табл. 1). Локальный анализ химического состава плазменного покрытия после термоциклирования по его глубине показывает снижение содержания кислорода от 48 до 30 мас. % (спектры 1–4, рис. 8, а). Результаты РСМА (табл. 2, 3) с одной стороны полностью подтверждают результаты РСФА, а именно наличие в покрытиях оксидных фаз ZrO_2 , Al_2SiO_5 и $ZrSiO_4$, с другой позволяют предположить наличие также аморфизированных боросиликатных ($B_2O_3 \times SiO_2$) фаз. Установлено, что процесс термоциклирования вызывает структурные изменения поверхностного слоя на глубину (рис. 3, б и 8, а), размеры которой определяются температурным режимом, установившимся в объеме покрытия при его термоциклических нагревах.

Анализ полученных результатов. Формирование слоя защитного покрытия на поверхности КМ C/C-SiC происходит в условиях атмосферного плазменного напыления КП $60ZrB_2-20SiC-20AlN$ (мас. %).

Особенностью процесса плазменного напыления покрытий из КП $ZrB_2-SiC-AlN$ является формирование при нагреве в струе плазмы напыляемых частиц, состоящих из смеси расплавов ZrB_2 ,

Таблица 2. Содержание элементов (ат. %) в структурных составляющих исходного плазменного СВГПН-покрытия

Элемент	Номера спектра (рис. 7, в)						
	1	2	3	4	5	6	7
B	4,8	0,0	55,4	0,0	0,0	0,0	52,5
C	7,1	42,0	6,4	0,6	0,0	2,2	5,1
N	2,9	1,1	1,1	0,0	0,0	46,7	0,6
O	60,4	2,4	10,3	76,9	71,4	10,6	13,6
Al	0,5	0,9	0,1	2,7	14,8	38,8	0,3
Si	0,2	51,6	0,2	7,4	7,2	0,9	0,6
Zr	30,0	2,0	26,5	8,9	0,3	0,8	27,3
Основная фаза	ZrO_2	SiC	ZrB_2	$ZrSiO_4$	Al_2SiO_5	AlN	ZrB_2

Таблица 3. Содержание элементов (ат. %) в структурных составляющих СВГПН-покрытия после термоциклирования

Элемент	Номера спектра (рис. 8, з)								Номера спектра (рис. 8, в)			
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4
B	1,2	1,5	1,8	0,0	1,7	0,9	3,2	0,0	0,0	0,0	0,0	2,6
C	0,7	0,7	0,5	0,4	1,8	2,8	2,1	0,9	1,6	0,6	4,3	3,7
N	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
O	69,6	61,1	65,4	67,7	71,9	71,1	51,6	72,4	62,1	61,3	73,0	62,0
Al	21,7	24,4	26,6	26,6	3,7	3,6	21,0	10,6	27,0	21,6	0,2	0,6
Si	6,5	6,7	5,1	4,6	3,0	2,0	16,0	12,5	13,2	16,2	0,1	0,0
Zr	0,1	0,3	0,2	0,2	17,3	18,9	4,2	2,4	2,6	0,1	34,0	30,2
Основная фаза	Al ₂ SiO ₅				ZrO ₂		Смесь Al ₂ SiO ₅ и Al ₂ O ₃		Al ₂ SiO ₅		ZrO ₂	

SiC, AlN. Орданьян С.С. с сотрудниками, исследуя фазовую диаграмму ZrB₂-SiC, проводили нагрев смеси ZrB₂ и SiC до стадии совместного плавления при 2900 °С и не обнаружили при этом взаимодействия этих расплавов. С другой стороны в системе ZrB₂-SiC ими было установлено существование при 2270 °С эвтектик — 77 мол. % SiC [23]. Полагают, что ее наличие препятствует

явлению разложения SiC при нагреве, что обеспечивает совместное плавление ZrB₂ и SiC при плазменном напылении [15].

Факт перехода КП ZrB₂-SiC в условиях плазменного напыления в стадию плавления экспериментально установлен сотрудниками Rome University «La Sapienza» и Centro Sviluppo Materiali S.p.A [12]. Об этом свидетельствует вид полученных деформи-

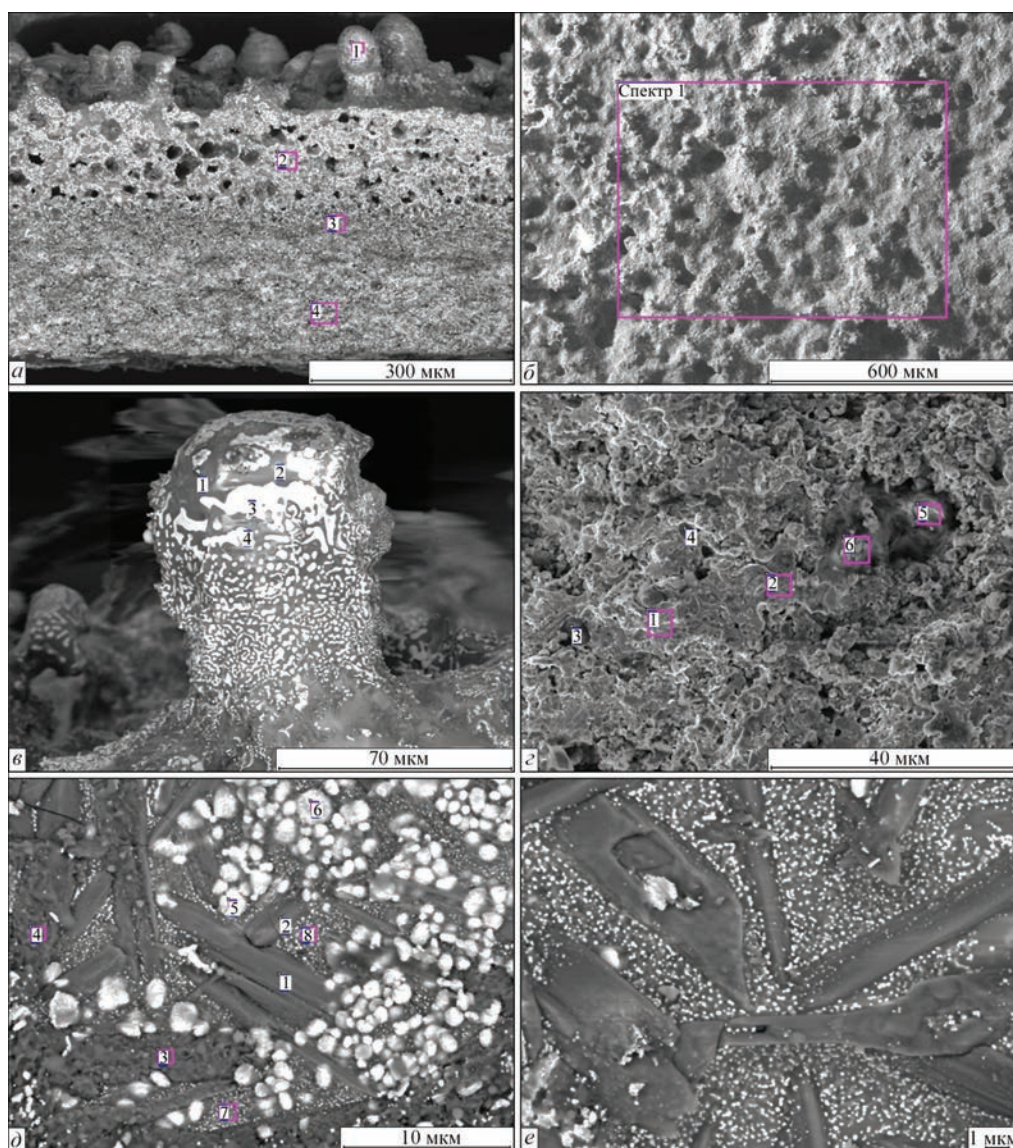


Рис. 8. Электронная микрофотография плазменных СВГПН-покрытий из КП ZrB₂-SiC-AlN на поверхности КМ С/С-SiC после термоциклирования: а — сечение образца с плазменным покрытием; б — общий вид поверхности покрытия; в — вырост на поверхности; г — сечение покрытия, общий вид; д, е — структурные элементы на поверхности покрытия

рованных частиц расплава — сплетов и влияние на них режимов плазменного напыления.

В связи с этим возможно утверждать, что формирование слоя покрытия из КП $ZrB_2-SiC-AlN$ при использованных условиях плазменного напыления осуществляется путем охлаждения и затвердевания на поверхности КМ С/С-SiC частиц расплава смеси компонентов КП ZrB_2 , SiC, AlN, прошедших стадии плавления и межфазного взаимодействия, в том числе с образованием продуктов окисления (ZrO_2 , SiO_2 , Al_2O_3).

Степень развития этого процесса в дисперсной среде плазменной струи зависит от размеров частиц напыляемого порошка, определяющих положение траектории их полета в объеме струи.

В период движения частиц напыляемого материала в условиях атмосферного плазменного напыления неизбежным является их взаимодействие с кислородом окружающей среды и образование продуктов их окисления, что, в частности, установлено и при нанесении покрытия из ZrB_2 [14].

При достижении частицами поверхности основы в результате действия напорного давления происходит деформация напыляемых частиц с образованием сплетов. Одновременно продолжается развитие окисления поверхности частиц, формирующих покрытие.

Размер сплетов, их толщина, определяющая скорость охлаждения их материала, связана с величиной напорного давления, которая определяется скоростью частицы и ее плотностью. Так, в случае использования метода плазменного дозвукового напыления для частиц КП $60ZrB_2-20SiC-20AlN$ размером 60 мкм напорное давление составляет 50...75 МПа, а при сверхзвуковом методе — 400...500 МПа. В обоих случаях это превышает показатели, используемые в технологии горячего прессования УВТК аналогичного состава (48 МПа) [20].

Таким образом, рассмотренные выше обстоятельства формирования покрытия из КП УВТК $ZrB_2-SiC-AlN$ при плазменном напылении в открытой атмосфере с использованием операции предварительного нагрева напыляемой поверхности КМ С/С-SiC показывают, что процесс происходит путем скоростного нагрева частиц на начальном участке плазменной струи до полного плавления материала всех компонентов с образованием частиц из смеси расплавов ZrB_2 , SiC и AlN, не взаимодействующих друг с другом. На этапе движения этих частиц в объеме плазменной струи с переменными значениями ее температур, скоростей и состава среды развиваются процессы межфазного взаимодействия поверхности частицы с окружающей кислородсодержащей средой.

В результате этого происходит образование продуктов окисления, рециркуляция этих продуктов в объеме частицы, что создает возможность их межфазного взаимодействия с образованием сложных соединений. Наличие силикатных фаз Al_2SiO_5 и $ZrSiO_4$ в структуре исходного покрытия свидетельствует о протекании в объеме напыляемых частиц на стадии движения в плазменной струе как процессов окисления при взаимодействии с внешней средой, так и межфазных явлений в объеме с синтезом муллитных фаз и циркона.

Описанная схема процесса формирования состава и структуры исходного плазменного покрытия подтверждается данными РСФА напыляемого порошка и покрытия (рис. 5). Отсутствие борсодержащих фаз по-видимому связано с температурным режимом нагрева частиц, способствующим переходу B_2O_3 в газовую или аморфную фазу. Выявленная аморфная фаза может быть связана также с появлением силикатной Al-Si-O-фазы.

В процессе циклических нагревов поверхности покрытия в его объеме формируется поле температур, связанное с режимом нагревов, мощностью теплового источника, теплофизическими свойствами покрытия и основы, размерами образца и покрытия. Характер распределения температур определяет развитие фазовых превращений по толщине покрытия.

Покрытие, представленное на рис. 8, а, состоит из трех зон. Образование пор в верхней части слоя покрытия (рис. 8, а) связано с температурными полями, сформировавшимися в объеме покрытия при проведении процесса термоциклирования. Причиной возникновения пор является изменение объема материала покрытия, происходящее при окислении ZrB_2 по реакции $ZrB_2 + 2,5O_2 = ZrO_2 + B_2O_3$. При этом переход объема г/моля ZrB_2 18,3 см³ в смесь продуктов реакции окисления ZrO_2 и B_2O_3 с объемами г/моля ZrO_2 22,4 см³ и г/моля B_2O_3 38 см³ приводит к увеличению исходного объема компонента ZrB_2 до 60,4 см³, или в 3,3 раза. В дальнейшем при нагреве покрытия до 1100 °С происходит активное испарение B_2O_3 и образование пористой структуры этого слоя. Толщина пористого участка слоя покрытия составляет приблизительно 150 мкм, что очевидно связано с величиной глубины его прогрева при термоциклировании до порядка 1100 °С. Пары B_2O_3 выходят из покрытия, образуя каналы (рис. 8, в) и увлекая за собой материал алюмосиликатного расплава — Al_2SiO_5 с появлением наростов на поверхности (рис. 8, в).

Исследование тонкой структуры поверхности и сечения покрытия (рис. 8, д, табл. 3) показало наличие высокодисперсных (0,1...2,0 мкм) вклю-

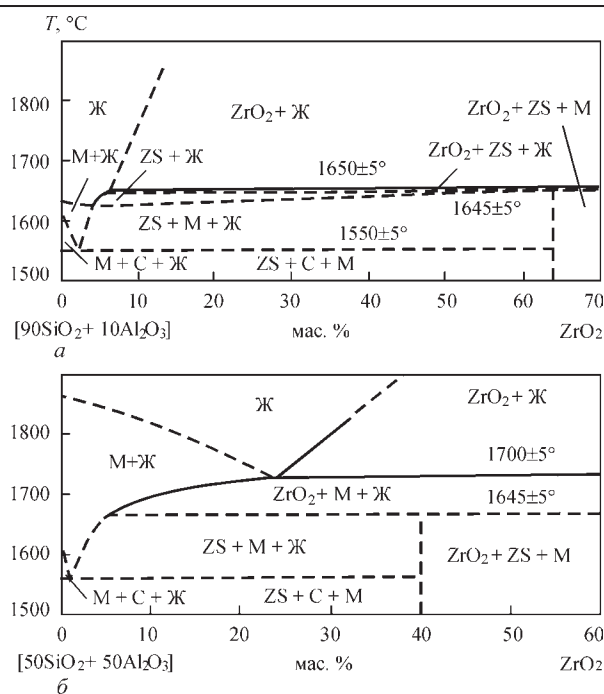


Рис. 9. Диаграммы состояния нескольких сечений частной тройной системы $3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (по Квереси и Бретту) [26]: *a* — сечение $[\text{90SiO}_2+\text{10Al}_2\text{O}_3]\text{-ZrO}_2$; *b* — сечение $[\text{50SiO}_2+\text{50Al}_2\text{O}_3]\text{-ZrO}_2$; С — кристаболит; М — муллит чений фазы ZrO_2 в матричную фазу Al_2SiO_5 . Это может быть объяснено исходя из наличия квазибинарной системы фазового равновесия $\text{Al}_2\text{SiO}_5\text{-ZrO}_2$, где показан переход ZrO_2 в расплав Al_2SiO_5 [25] (рис. 9).

В связи с этим в течение процесса термоциклирования происходит выпадение более тугоплавкой фазы ZrO_2 из матрицы Al_2SiO_5 , имеющей температуру плавления 1850°C .

Наличие пористости и включений ZrO_2 должно способствовать снижению теплопроводности материала покрытия в этой зоне, что позволяет выполнять ему функциональную характеристику теплозащиты от внешнего теплового источника.

Состав второй низлежащей зоны покрытия толщиной около $100\ \mu\text{м}$ согласно результатам анализа содержит ZrO_2 , Al_2SiO_5 и B_2O_3 и имеет плотную структуру, что свидетельствует о формировании его в условиях температур ниже 1100°C . Наличие жидкой фазы B_2O_3 (возможно тройной алюмоборосиликатной фазы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{xSiO}_2\text{x}\text{B}_2\text{O}_3$), пропитывающей слой покрытия, обеспечивает плотность и защитные свойства [24].

Нижняя зона покрытия, прилегающая к поверхности основы — КМ C/C-SiC , толщиной около $150\ \mu\text{м}$ по составу соответствует покрытию в исходном напыленном состоянии, т. е. $\text{ZrB}_2\text{-SiC-AIN}$ с оксидными включениями.

Таким образом, в данных условиях эксперимента с проведением термоциклического нагрева сформировано трехслойное покрытие, состо-

ящее из пористого внешнего слоя $\text{Al}_2\text{SiO}_5\text{-ZrO}_2$; плотного промежуточного, имеющего защитные свойства слоя $\text{Al}_2\text{SiO}_5\text{-ZrO}_2$, содержащего B_2O_3 , и слоя в контакте с основой C/C-SiC , состоящего из компонентов исходного плазменного покрытия — ZrB_2 , SiC , AlN с наличием продуктов их окисления.

Заключение. Формирование защитного покрытия на поверхности КМ C/C-SiC в условиях атмосферного (в открытой среде) плазменного напыления с использованием композиционного порошка (КП) $60\text{ZrB}_2\text{-}20\text{SiC}\text{-}20\text{AlN}$ (мас. %) происходит путем нагрева частиц КП при движении в объеме плазменной струи до стадии плавления при сопутствующих процессах их взаимодействия с окружающей средой и межфазных явлений в объеме композиционной $\text{ZrB}_2\text{-SiC-AIN}$ -частицы с последующей их деформацией и укладкой на поверхности основы C/C-SiC под действием напорного давления.

Состав напыленного плазменного $\text{ZrB}_2\text{-SiC-AIN}$ -покрытия зависит от степени нагрева частиц КП и развития межфазного взаимодействия их компонентов (ZrB_2 , SiC , AlN) как с высокотемпературной газовой средой (O_2 , N_2 , Ar), так и в объеме частиц между их компонентами. Время пребывания частиц КП в плазменной струе и динамика процессов их нагрева и ускорения обусловлены параметрами процесса плазменного напыления (состав и расход плазмообразующих газов, мощность плазмотрона, дистанция напыления).

Экспериментальная работа по атмосферному плазменному напылению покрытий из КП $60\text{ZrB}_2\text{-}20\text{SiC}\text{-}20\text{AlN}$ на поверхность КМ C/C-SiC была проведена с использованием дозвуковой плазменной струи, полученной при мощности плазмотрона $24\ \text{кВт}$ и плазмообразующем газе Ar/N_2 , и сверхзвуковой плазменной струи, формируемой при работе плазмотрона мощностью $82\ \text{кВт}$ с воздухом в качестве плазмообразующего газа.

Расчетно-теоретическая оценка основных характеристик процесса плазменного напыления покрытия из КП $60\text{ZrB}_2\text{-}20\text{SiC}\text{-}20\text{AlN}$ (мас. %), имеющего расчетную плотность материала частиц $4,4\ \text{г/см}^3$, таких, как температура и скорость плазменной струи, скорость частиц среднего диаметра ($60\ \mu\text{м}$), время их пребывания в плазменной струе была проведена с использованием программы компьютерного моделирования процесса плазменного напыления CASPSP. В случае параметров дозвукового и сверхзвукового плазменного напыления, использованных при проведении экспериментов, приблизительные расчетные значения температуры плазменной струи составляли

10000 и 6000 °С, скорость струи — 600 и 2500 м/с, время пребывания напыляемых частиц в объеме струи — 0,5...3,0 и 0,2...1,5 мс, соответственно.

Расчетная величина напорного давления при ударе частицы об основу составила 45...75 и 400...500 МПа, соответственно.

Данные РСФА покрытий, полученных при атмосферном плазменном напылении, при сравнении с РСФА исходного КП 60ZrB₂-20SiC-20AlN свидетельствуют о появлении в покрытиях новых фаз-продуктов взаимодействия напыленных частиц с кислородом окружающей среды (ZrO₂, Al₂SiO₅, ZrSiO₄). Это явление отсутствовало в случае использования технологии плазменного напыления ZrB₂-SiC-покрытия в закрытых камерах с контролируемой средой [11].

При анализе результатов РСФА и оптической металлографии установлено некоторое отличие фазового состава покрытий, полученных при использовании плазменной струи с дозвуковой и сверхзвуковой скоростью истечения.

Испытание термостойкости ZrB₂-SiC-AlN-покрытий путем циклического нагрева пламенем кислород-пропан-бутановой горелки с последующим воздушным охлаждением провели в течение 15 циклов и без разрушения и отслоения покрытия толщиной около 400 мкм.

Под воздействием термоциклических нагревов формируется трехзонная структура плазменного ZrB₂-SiC-AlN-покрытия с изменением содержания кислорода вглубь покрытия от 50 до 30 мас. %. Верхняя зона состоит из муллита Al₂SiO₅, являющегося матричной составляющей покрытия, с многочисленными включениями ZrO₂ субмикронных размеров, и обладает пористостью, сформированной при испарении первоначально образованных участков фазы В₂О₃. Средняя зона содержит смесь фаз ZrO₂ и силикатов (или боросиликатов) и системы Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃, характеризуется высокой плотностью и сопротивлением диффузии O₂, что определяет ее защитные свойства. Нижняя зона, расположенная в контакте с поверхностью КМ C/C-SiC, соответствует по составу исходному напыленному покрытию ZrB₂-SiC-AlN с включениями оксидных фаз — продуктов окисления.

Испытания плазменного ZrB₂-SiC-AlN-покрытия на термостойкость в условиях циклического нагрева пламенем кислород-пропан-бутановой горелки в течение 2 мин с охлаждением на воздухе показали, что после 15 циклов нагрева покрытие сохранило целостность и свои защитные свойства.

Список литературы/References

1. Сорокин О.Ю., Гращенко Д.В., Солнцев С.Ст., Евдокимов С.А. (2014) Керамические композиционные материалы с высокой окислительной стойкостью для перспективных летательных аппаратов (обзор). *Труды ВИАМ*, 06-08.
Sorokin, O.Yu., Grashchenkov, D.V., Solntsev, S.St., Evdokimov, S.A. (2014) Ceramic composite materials with high oxidation resistance for perspective aircrafts (Review). *Trudy VIAM*, 06-08 [in Russian].
2. Roger R. (2005) Naslain, Fiber-reinforced ceramic matrix composites: state of the art, challenge and perspective. *Composites*, 5, 1, 3–19.
3. Krenkel W., Berndt F. (2005) C/C-SiC composites for space applications and advanced friction systems. *Mat. Sc. and Engng. A*, 4, 177–181.
4. Heidenreich B. (2007) Carbon fibre reinforced SiC materials based on melt infiltration. *Proc. of 6th Int. Conf. on High Temperature Ceramic Matrix Composites (HTCMC 6)*.
5. Kumar S., Chandra R., Kumar A. et al. (2015) C/SiC composites for propulsion application. *Composites and nanostructures*, 7, 4, 225–230.
6. Ткаченко Л.А., Шувалов А.Ю., Берлин А.А. (2012) Защитные жаропрочные покрытия углеродных материалов. *Неорганические материалы*, 48, 3, 261–271.
Tkachenko, L.A., Shuvalov, A.Yu., Berlin, A.A. (2012) High-temperature protective coatings of carbon materials. *Neorganicheskie Materialy*, 48(3), 261–271 [in Russian].
7. Лебедева Ю.Е., Попович Н.В., Орлова Л.А. (2013) Защитные высокотемпературные покрытия для композиционных материалов на основе SiC. *Труды ВИАМ*, 2, 1–7.
Lebedeva, Yu.E., Popovich, N.V., Orlova, L.A. (2013) High-temperature protective coatings for composite materials based on SiC. *Trudy VIAM*, 2, 1-7 [in Russian].
8. Xiang Yang, Chen Zhao-hui, Cao Feng (2014) High-temperature protective coatings for C/SiC composites. *J. of Asian Ceramic Societies*, 2, 4, 305–309.
9. Sufang Tang, Jingyi Deng, Shijun Wang et al. (2007) Ablation behaviours of ultra-high temperature ceramic composites. *Mat. Sc. and Engng. A*, 6, 1–7.
10. Marschall J., Pejakovic D.A., Fahrenholtz W.G. et al. (2009) Oxidation of ZrB₂-SiC Ultrahigh – Temperature Ceramic Composites in Dissociated Air. *J. of Thermophysics and Heat Transfer*, 23, 2, 267–278.
11. Valente T., Bartuli C., Visconti G., Tului M. Plasma sprayed Ultra High Temperature Ceramics for Thermal Protection Systems, *Proc. ITSC'2000*, 837–841.
12. Bartuli C., Valente T., Tului M. (2001) High temperature behavior of plasma sprayed ZrB₂-SiC composite coatings. *Thermal Spray 2001: New Surfaces for a New Millennium*. Ohio, USA, pp. 259–262.
13. Bartuli C., Valente T., Tului M. (2002) Plasma sprayed deposition and high temperature characterization of ZrB₂-SiC protective coatings. *Surfaces and Coating Technology*, 5, 260–273.
14. Tului M., Ruffini F., Arezzo F. et al. (2002) Some properties of atmospheric air and inert gas high-pressure plasma sprayed ZrB₂ coatings. *Ibid*, 5, 3, 483–489.
15. Tului M., Marino G., Valente T. (2006) Plasma spray deposition of ultra high temperature ceramics. *Ibid*, 9, 2103–2108.
16. Tului M., Lionetti S., Pulci G. et al. (2008) Effects of heat treatments on oxidation resistance and mechanical properties of ultra high temperature ceramic coatings. *Ibid*, 10, 4394–4398.
17. Tului M., Lionetti S., Pulci G. et al. (2010) Zirconium diboride based coatings for thermal protection of re-entry vehicles: Effect of MoSi₂ addition. *Ibid*, 10, 1065–1069.
18. Zou B., Khan Z.S., Fan X. et al. (2013) A new double layer oxidation resistant coating based on Er₂SiO₈/LaMgAl₁₁O₁₉ deposited on C/SiC Composites by atmospheric plasma spraying. *Ibid*, 11, 101–108.
19. Zou B., Khan Z.S., Gu L., Fan X. et al. (2012) Microstructure, oxidation protection and failure mechanism of Yb₂SiO₅/

- LaMgAl₁₁O₁₉ coating deposited on C/SiC composites by atmospheric plasma spraying. *Corrosion Science*, **8**, 192–200.
20. Григорьев О.Н., Панасюк А.Д., Подчерняева И.А. и др. (2018) Механизм высокотемпературного окисления композиционной керамики на основе ZrB₂ системы ZrB₂-SiC-AlN. *Порошковая металлургия*, **1/2**, 93–98.
Grigoriev, O.N., Panasyuk, A.D., Podchernyaeva, I.A. et al. (2018) Mechanism of high-temperature oxidation of composite ceramics based on ZrB₂ of ZrB₂-SiC-AlN system. *Poroshk. Metallurgiya*, **1/2**, 93–98 [in Russian].
21. Борисов Ю.С., Кривцун И.В., Эрритт У. (2000) Компьютерное моделирование процесса плазменного напыления. *Автоматическая сварка*, **1**, 42–51.
Borisov, Yu.S., Krivtsun, I.V., Erritt, U. (2000) Computer modelling of plasma spraying process. *The Paton Welding J.*, **1**, 40–50.
22. Петров С.В., Карп И.Н. (1993) *Плазменное газозвдушеное напыление*. Киев, Наукова думка.
Petrov, S.V., Karp, I.N. (1993) *Plasma gas-air spraying*. Kiev, Naukova Dumka [in Russian].
23. Орданьян С.С., Дмитриев А.И., Морошкина Е.С. (1987) Взаимодействие SiC с ZrB₂. *Известия АН СССР. Неорганические материалы*, 1752–1754.
Ordanyan, S.S., Dmitriev, A.I., Moroshkina, E.S. (1987) Interaction of SiC with ZrB₂. *Izv. AN SSSR. Neorganicheskie Materialy*, 1752–1754 [in Russian].
24. Кривошеин Д.А., Маурах М.А., Дергунова В.С. и др. (1980) Механизм формирования стеклообразных пленок на поверхности материала системы ZrB₂-ZrC-SiC-C при его окислении. *Порошковая металлургия*, **8**, 58–62.
Krivoshein, D.A., Maurakh, M.A., Dergunova, V.S. et al. (1980) Mechanism of formation of glass-like films on surface of material of ZrB₂-ZrC-SiC-C system in its oxidation. *Poroshk. Metallurgiya*, **8**, 58–62 [in Russian].
25. Торопов Н.И., Барзаковский В.П., Лапин В.В. и др. (1972) *Диаграммы состояния силикатных систем* (справочник). Вып. 3. Ленинград, Наука, сс. 290–293.
Toropov, N.I., Barzakovsky, V.P., Lapin, V.V. et al. (1972) *State diagrams of silicate systems: Handbook*, Issue 3. Leningrad, Nauka, 290–293 [in Russian].

СТРУКТУРА ТА ФАЗОВИЙ СКЛАД ПЛАЗМОВИХ ПОКРИТТІВ ZrB₂-SiC-AlN НА ПОВЕРХНІ КОМПЗИЦІЙНОГО МАТЕРІАЛУ C/C-SiC

Ю.С. Борисов¹, А.Л. Борисова¹, А.П. Грищенко¹, Н.В. Вігілянська¹, М.В. Коломицев¹, М.А. Васильківська²

¹ІЕЗ ім. С.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

²ІПМ ім. І.М. Францевича НАН України. 03142, м. Київ, вул. Кржижановського, 3

Досліджено процес формування на поверхні композиційного матеріалу C/C-SiC захисного плазмового покриття ZrB₂-SiC-AlN. Нанесення покриття було проведено з використанням дозвукового Ar/N₂-плазмового струменя і надзвукового струменя повітряно-газового плазматрона. Встановлено роль міжфазних явищ, що протікають в процесі плазмового напылення в об'ємі частинок композиційного порошку ZrB₂-SiC-AlN, в формуванні шару покриття. Показано, що склад і швидкість напылюючого плазмового струменя впливають на структуру і фазовий склад ZrB₂-SiC-AlN-покриття, що утворюється. Проведено випробування стійкості отриманих покриттів до термоциклічного нагрівання струменем полум'я кисень-пропан-бутанового пальника. Покриття товщиною 400 мкм показало збереження захисних властивостей після 15 термоциклів. Вивчено вплив термоциклічного нагріву на формування за результатом процесу окислення в захисному покритті трьохзонної структури, будова і фазовий склад якої були досліджені методами РСФА і РСМА. Встановлено, що поверхневий шар покриття після термоциклічного нагріву складається з матриці на основі Al₂SiO₅ з субмікронними включеннями ZrO₂. Бібліогр. 25, табл. 3, рис. 9.

Ключові слова: плазмове напылення, захисне покриття, композиційний матеріал, ультрависокотемпературна кераміка, мікроструктура, фазовий склад, міжфазна взаємодія, оксидні мікрвключення

STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION OF ZrB₂-SiC-AlN PLASMA COATINGS ON THE SURFACE OF C/C-SiC COMPOSITE MATERIALS

Yu.S. Borisov¹, A.L. Borisova¹, A.P. Grishchenko¹, N.V. Vigilianskaya¹, M.V. Kolomiitsev¹, M.A. Vasilkovskaya²

¹E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine. 11 Kazymyr Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine.

E-mail: office@paton.kiev.ua

²I.N. Frantsevich IPM of the NAS of Ukraine. 3 Krzhizhanovskii Str., 03142, Kyiv, Ukraine

The process of formation of protective plasma ZrB₂-SiC-AlN coating on the surface of C/C-SiC composite material was studied. Coating was applied by subsonic Ar/N₂-plasma jet and supersonic jet of air-gas plasmatron. The role of interphase phenomena occurring during plasma spraying in the volume of particles of ZrB₂-SiC-AlN composite powder in formation of the coating layer was established. It is shown that the composition and velocity of the plasma spray jet affects the structure and phase composition of the forming ZrB₂-SiC-AlN coating. Resistance of the produced coatings to thermal cyclic heating by a flame jet of oxygen-propane-butane torch was tested. Coating of 400 μm thickness showed preservation of protective properties after 15 thermal cycles. Effect of thermocyclic heating on formation of a three-zone structure in the protective coating, as a result of oxidation process was studied. Its texture and phase composition was examined by XSPA and RSMA techniques. It is found that the surface layer of the coating after thermocyclic heating consists of Al₂SiO₅-based matrix with submicron ZrO₂ inclusions. 25 Ref., 3 Tabl., 9 Fig.

Keywords: plasma spraying, protective coating, composite material, ultra high temperature ceramics, microstructure, phase composition, interphase interaction, oxide microinclusions

Поступила в редакцію 13.02.2019