



ПЛАЗМЕННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ZrO_2 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ПОДСЛОЯ СПЛАВА $AlCuFe$

А. Л. БОРИСОВА, д-р техн. наук, Л. И. АДЕЕВА, А. Ю. ТУНИК, кандидаты техн. наук,
Т. В. ЦЫМБАЛИСТАЯ, А. П. ГРИЩЕНКО, инженеры
(Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины)

Представлены результаты исследования структуры, фазового состава и микротвердости теплозащитных плазменных покрытий, полученных с использованием в качестве материала подслоя вместо традиционного $MeCrAlY$ -сплава ($Me-Ni, Co, Fe$) квазикристаллического сплава $AlCuFe$ с различным содержанием ψ -фазы. Исследовано формирование фаз в керамическом слое ZrO_2 в зависимости от содержания ψ -фазы в подслое теплозащитного плазменного покрытия.

Ключевые слова: плазменные теплозащитные покрытия, порошки, диоксид циркония, сплав $AlCuFe$, квазикристаллическая фаза, структура, свойства покрытия

Для возрастания мощности двигателей внутреннего сгорания необходимо увеличение температуры и степени сжатия рабочего газа, образующегося при сжигании топлива. Одним из эффективных способов решения данной задачи является применение теплозащитных покрытий (ТЗП), что позволяет либо увеличить рабочую температуру газа, а тем самым и мощность двигателя, либо уменьшить потери его мощности в камере сгорания снижением расхода охлаждающего воздуха. Кроме того, ТЗП позволяют снизить стоимость двигателя путем использования при прочих равных параметрах более дешевых и менее дефицитных материалов.

ТЗП является многослойной системой, которая состоит из металлического подслоя, внешнего керамического и переходного металлокерамического слоев [1–3]. Теплозащитные функции в ТЗП выполняет внешний керамический слой. Наибольшее распространение в качестве теплозащитного слоя получила система на основе частично стабилизированного диоксида циркония. Широкое применение ZrO_2 обусловлено низким значением коэффициента теплопроводности ($1 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) и высокими значениями термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР) $9,5\cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, жаростойкости и вязкости разрушения.

Диоксид циркония имеет склонность к обратному полиморфному превращению, что является негативным фактором при использовании его в качестве материала для покрытия. При нагреве до $1000\text{...}1050 \text{ }^\circ\text{C}$ низкотемпературная моноклинная модификация ZrO_{2M} переходит в тетрагональную

ZrO_{2T} , и это сопровождается объемным сжатием (на $7,7 \%$) [4]. При охлаждении до температуры ниже $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит обратный переход в моноклинную модификацию, а также соответственное увеличение объема и снижение плотности покрытия, что приводит к его разрушению и ухудшению рабочих характеристик. Для подавления полиморфного превращения используют частичную или полную стабилизацию структуры ZrO_2 оксидами, близкими по структуре ($Y_2O_3, MgO, CaO, CeO_2, Yb_2O_3$), которые образуют с ZrO_2 твердые растворы и снижают теплопроводность керамики примерно в 2 раза [5]. Наиболее эффективной стабилизирующей добавкой к диоксиду циркония является оксид иттрия.

Основное назначение подслоя ТПЗ — это пластическая релаксация напряжений в покрытии, возникающих вследствие несогласованного изменения объемов керамических и металлических материалов при нагреве и охлаждении изделия [2, 3]. Поскольку пластичность сплавов катастрофически уменьшается в результате их высокотемпературного окисления, а слой керамики является проницаемым для газов, материал подслоя должен характеризоваться высокой жаростойкостью. В качестве таких подслоев используют сплавы типа металл (никель, кобальт, железо)–хром–алюминий с добавками реактивных элементов (иттрия, иттербия, циркония, гафния и др.). Разрушение этого покрытия происходит при диффузионном взаимодействии с металлом основы, что приводит к уменьшению концентрации легирующих элементов в покрытии и образованию фаз с меньшим сопротивлением окислению [2].

В работе вместо традиционного материала подслоя $MeCrAlY$ использовали сплав $AlCuFe$ [6–9], соответствующий по своему химическому сос-



таву области существования квазикристаллической ψ -фазы ($Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$). Указанный сплав отличается высокими твердостью (до 10 ГПа), коррозионной стойкостью и жаростойкостью (до 500 °С), а по значениям ТКЛР (около $1 \cdot 10^{-5} K^{-1}$) и теплопроводности ($1 \dots 2 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$) близок к керамике ZrO_2 . Наличие алюминия как основного элемента в сплаве свидетельствует о перспективности его применения в качестве материала подслоя для защиты от высокотемпературной коррозии легких алюминиевых сплавов, например для изготовления деталей двигателей внутреннего сгорания.

Основным способом нанесения ТЗП из диоксида циркония является плазменное напыление (до 90 % разработок) [9]. При плазменном напылении керамического слоя ZrO_2 –6...8 % Y_2O_3 формируются покрытия, которые могут содержать до 99 мас. % тетрагональной фазы [3] или метастабильную фазу T' также с тетрагональной решеткой [10]. Ее особенностями являются повышенное содержание стабилизатора, низкая степень тетрагональности и «непревращаемость» в моноклинную фазу под воздействием напряжений. Исследовали влияние нового материала подслоя — порошка квазикристаллического сплава $AlCuFe$ и содержания ψ -фазы в нем на структуру и фазовый состав внешнего керамического слоя ZrO_2 .

В качестве исходных материалов для нанесения ТЗП использовали порошок ZrO_2 , стабилизированный 6,2 мас. % Y_2O_3 (внешний керамический слой), и порошок сплава $AlCuFe$ с разным

содержанием квазикристаллической ψ -фазы (металлический подслоя). Порошок сплава $AlCuFe$ получен путем распыления расплава водой высокого давления [11, 12]. Содержание в нем ψ -фазы определяется условиями охлаждения (заковки), оно зависит от размера частиц порошка и может изменяться от 24 (для фракции $-160 + 120$) до 55 мас. % (для фракции $-40 + 25$ мкм). В настоящей работе для напыления подслоя ТЗП использовали порошки трех составов: порошок с содержанием 24 мас. % ψ -фазы был получен путем размолта и выделения нужной фракции ($-63 + 40$) из порошка с размером частиц 120...160 мкм; порошок фракции ($-63+40$) после распыления с содержанием 52 мас. % ψ -фазы; для достижения содержания 80 мас. % ψ -фазы этот же порошок подвергали отжигу в аргоне при температуре 700 °С в течение 2 ч.

Для исследования порошков и покрытий была применена комплексная методика:

металлография (микроскоп «Неофот-32», оснащенный приставкой для цифрового фотографирования);

растровая электронная микроскопия (растровый электронный микроскоп JSM-840);

дюриметрический анализ (твердомер М-400 фирмы «ЛЕСО» с нагрузкой 0,25, 0,50 и 1,00 Н);

рентгеноструктурный фазовый анализ (РСФА) (дифрактометр «ДРОН-УМ1» с монохроматизированным излучением $Cu_K\alpha$).

В качестве монохроматизатора использовали монокристалл графита, установленный на пути дифрагированного пучка. Дифрактограммы снимали методом шаго-

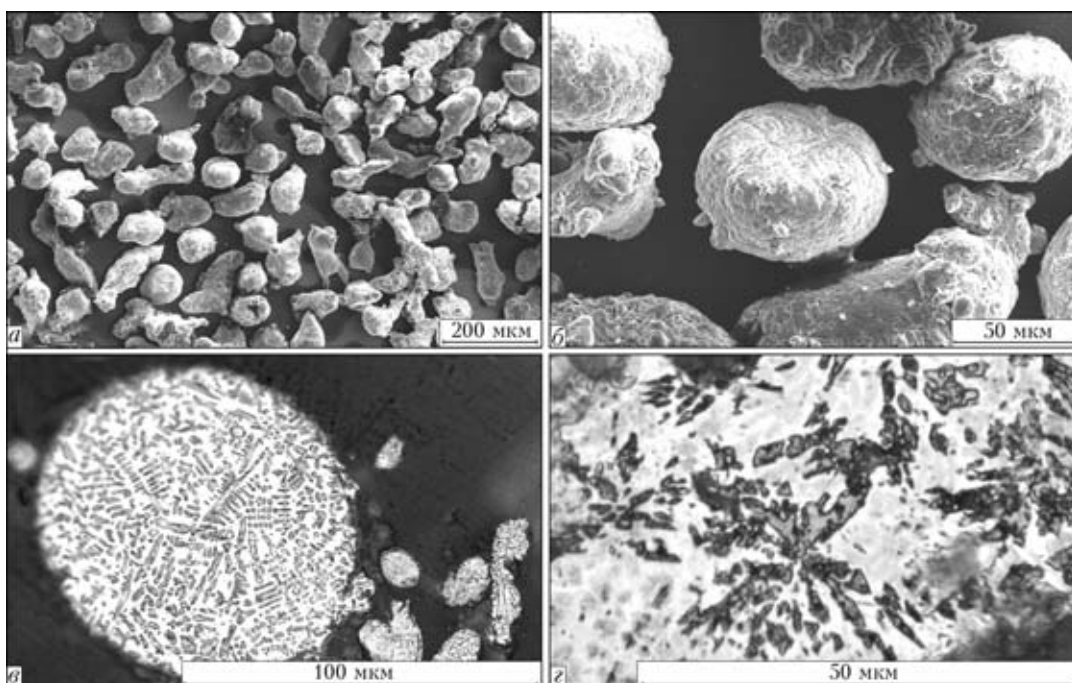


Рис. 1 . Внешний вид (а, б) и типичная микроструктура (в, г) частиц порошка $AlCuFe$, полученного способом распыления расплава водой высокого давления

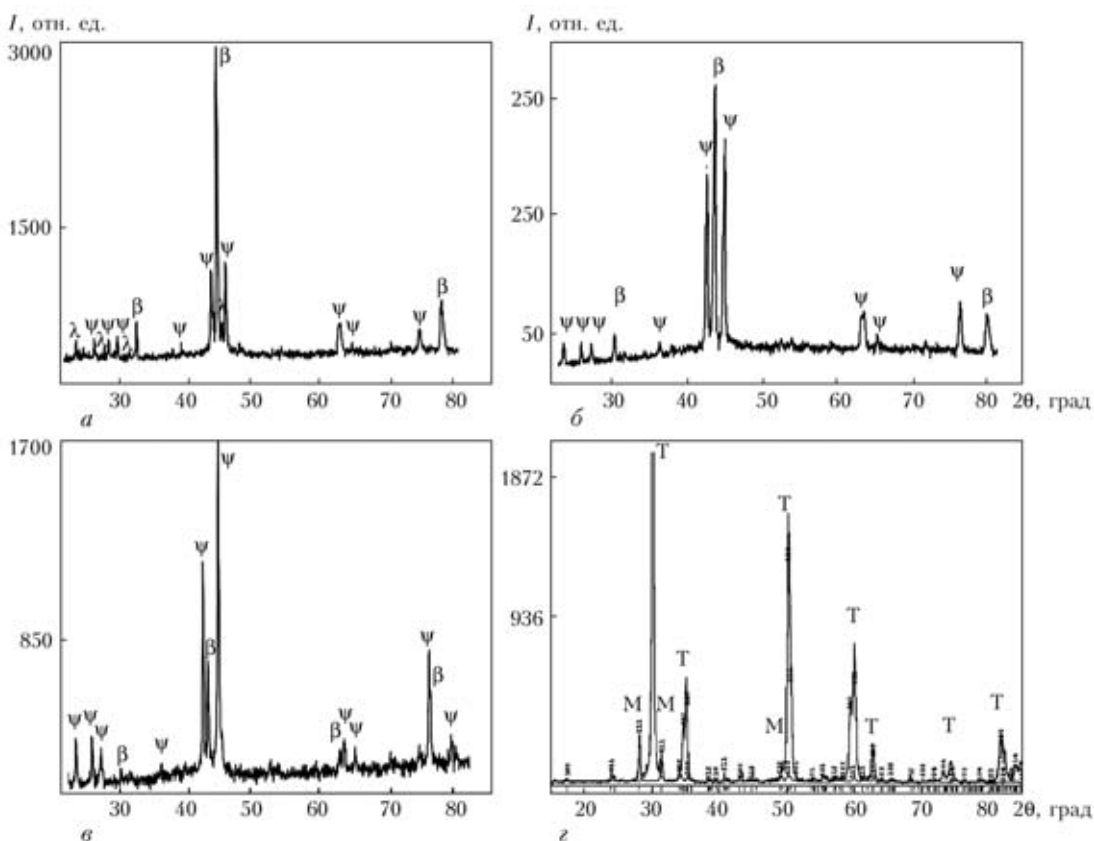


Рис. 2. Дифрактограммы порошков AlCuFe с содержанием ψ -фазы 24 (а); 52 (б), 80 мас. % (в) и $ZrO_2 + 6,2\% Y_2O_3$ (з)

Таблица 1. Режимы напыления плазменных покрытий

Напыляемый порошок	<i>I</i> , А	<i>U</i> , В	Плазмообразующий газ		Дистанция напыления, мм
			Состав	Расход, л/мин	
ZrO_2	500	65	N ₂	25	100
AlCuFe	500	40	Ar + N ₂	25	140

вого сканирования в интервале угла $10 < 2\theta < 120^\circ$. Содержание квазикристаллической ψ -фазы в порошках и покрытиях на основе сплава AlCuFe определяли по методике Сольдерета [13].

При проведении морфологического исследования установлено, что основная масса порошка AlCuFe состоит из частиц неправильной округлой или продолговатой формы с развитой поверхностью (см. рис. 1, а, б). Результаты РСФА (рис. 2, а–в) показали, что порошки содержат смесь двух фаз — металлической β и квазикристаллической ψ .

Микроструктура частиц, выявленная травлением, свидетельствует об их гетерогенном строении и двухфазности. В светлой кристаллической матрице (β -фаза) выделяются полиэдрические кристаллы ψ -фазы в виде дендритов или розеток (см. рис. 1, в, з).

Согласно результатам РСФА (рис. 2, з) порошок ZrO_2 , стабилизированный 6,2 мас. % Y_2O_3 содержал 89,8 мас. % ZrO_{2T} и 10,2 мас. % ZrO_{2M} фаз.

ТЗП из порошков AlCuFe и ZrO_2 с размером частиц 40...63 мкм наносили плазменным методом на установке УПУ-8М на стальную подложку. Режимы плазменного напыления, обеспечивающие формирование плотных покрытий без дефектов и отслоений, представлены в табл. 1.

При исследовании покрытий из порошка AlCuFe с разным содержанием ψ -фазы установлено, что ее содержание в покрытиях уменьшилось до 15, 23, 54 мас. % по сравнению с 24, 52 и 80 мас. % в исходных порошках. Помимо β - и ψ -фаз, в покрытиях обнаружены следы оксидов на основе алюминия α - и γ - Al_2O_3 и $CuAl_2O_4$. Микротвердость металлического подслоя AlCuFe с увеличением содержания ψ -фазы возрастала от (5620 ± 920) до (6820 ± 900) МПа (табл. 2).

В результате металлографических исследований двухслойных покрытий (рис. 3) установлено, что в них отсутствуют трещины, отслоения как на границе с подложкой, так и на границах раздела керамического покрытия с подслоем. Микротвердость внешнего керамического слоя несколько возрастает при напылении на подслоя с более высоким содержанием ψ -фазы (табл. 2).



Т а б л и ц а 2. Характеристика двухслойных теплозащитных покрытий

№ образца	Слой	Микротвердость HV, МПа	Фазовый состав, мас. %	Степень тетрагональности ZrO ₂
1	Металлический	5620±920	15 ψ, 85 β, следы оксидов α-, γ-Al ₂ O ₃ и CuAl ₂ O ₃	1,0107
	Керамический	11090±1150	94, 98 ZrO _{2Т} , 5,02 ZrO _{2М}	
2	Металлический	5950±930	23 ψ, 77 β, следы оксидов α-, γ-Al ₂ O ₃ и CuAl ₂ O ₄	1,0103
	Керамический	11200±500	95 ZrO _{2Т} , 5 ZrO _{2М}	
3	Металлический	6820±900	54 ψ, 46 β, следы оксидов α-, γ-Al ₂ O ₃ и CuAl ₂ O ₄	1,0104
	Керамический	11990±1400	93, 62 ZrO _{2Т} , 6,38 ZrO _{2М}	

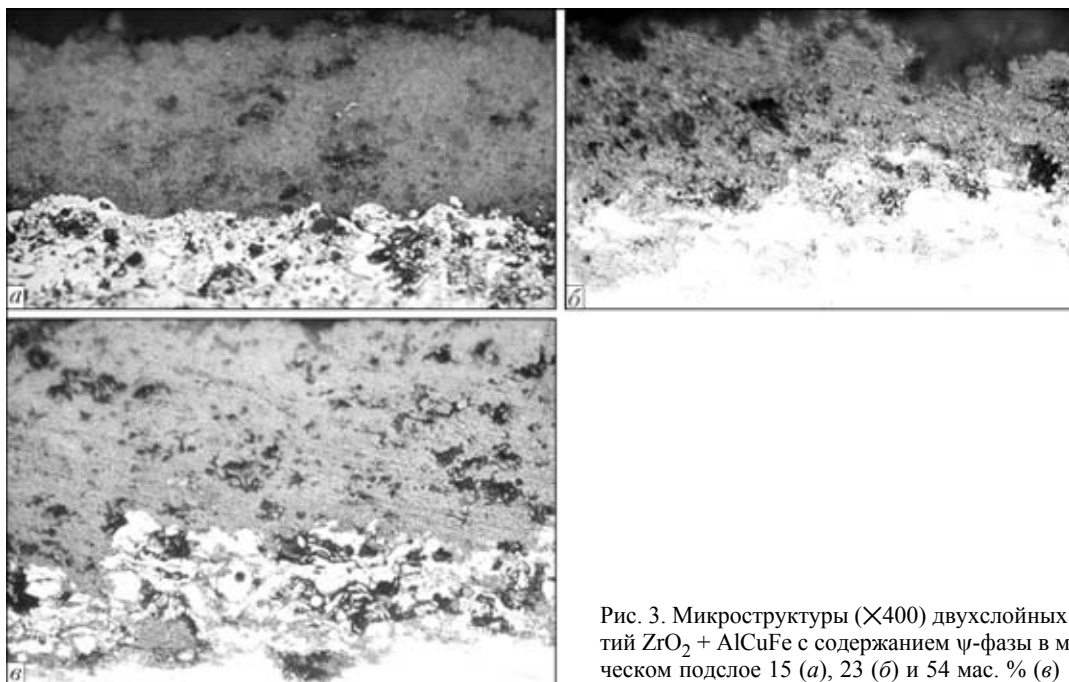


Рис. 3. Микроструктуры (×400) двухслойных покрытий ZrO₂ + AlCuFe с содержанием ψ-фазы в металлическом подслое 15 (а), 23 (б) и 54 мас. % (в)

В результате РСФА (рис. 4) установлено, что содержание моноклинной фазы во внешнем керамическом слое (5,00...6,38 мас. %) ниже по сравнению с исходным порошком (10,2 мас. %). В керамическом слое преобладает тетрагональная фаза ZrO₂. Расчеты показали, что степень тетрагональности c/a (где c, a — параметры кристаллической решетки) также уменьшилась и составляет $c/a = 1,0103...1,0107$ (табл. 2), а в порошке $c/a = 1,0122$.

Следовательно, формирующееся на металлическом подслое из сплава AlCuFe керамическое покрытие ZrO₂ по своей структуре близко к неравновесной Т'-фазе, которая согласно [10] пересыщена стабилизатором и не превращается легко в моноклинную подобно равновесной ZrO_{2Т}. Лишь при высокотемпературном (более 1200 °С) длительном отжиге в результате диффузии стабилизатора Т'-фаза превращается в кубическую и равновесную тетрагональную. Последняя при охлаждении переходит в моноклинную модификацию ZrO₂, что сопровождается деградацией

прочностных свойств керамики и вызывает снижение долговечности ТЗП [3]. Иными словами Т'-фаза играет важную роль при получении покрытий с высоким сопротивлением разрушения при термоциклировании.

Исследования термостойкости двухслойных ТЗП*, напыленных на алюминиевый сплав, показали, что при нагреве пламенем газовой горелки до 400 °С в течение 3 с с последующим охлаждением сжатым воздухом до температуры 70...80 °С они не имеют признаков разрушения на протяжении 600 циклов. При этом анализ циклограмм нагрева образцов с покрытиями свидетельствовал о том, что использование в качестве подслоя сплава AlCuFe позволяет снизить температуру основы на 87 °С, а подслоя NiCrAlY — лишь на 70 °С.

Таким образом, двухслойные покрытия ZrO₂-AlCuFe могут представлять интерес как теплоза-

* В исследовании принимали участие инженеры А. Н. Бурлаченко и Н. В. Вигилянская.

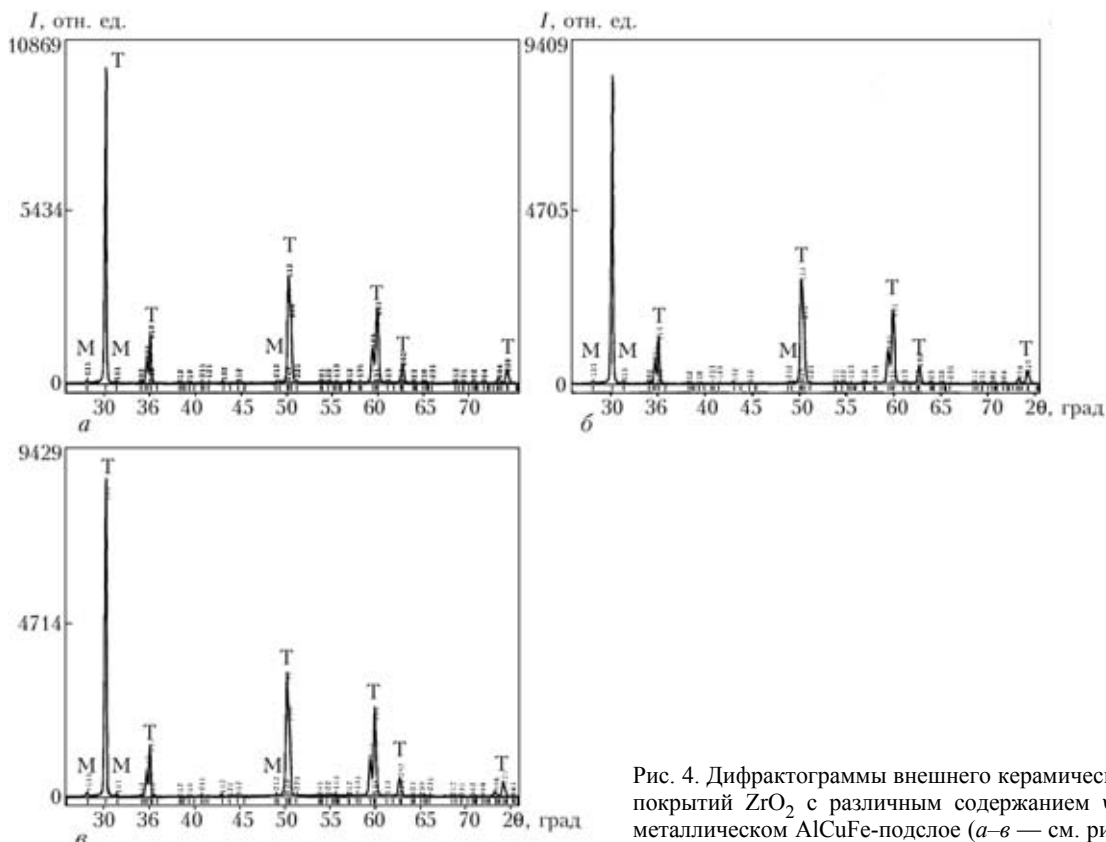


Рис. 4. Дифрактограммы внешнего керамического слоя покрытий ZrO_2 с различным содержанием ψ -фазы в металлическом AlCuFe-подслое (a–v — см. рис. 3)

щитные для изделий из алюминиевых сплавов, например, деталей двигателей внутреннего сгорания.

1. *Ивашко В. С., Ильющенко А. Ф., Оковитый В. А.* Технологические возможности плазменного напыления теплозащитных покрытий // Газотермические и вакуумные покрытия в энергетике и двигателестроении: Сб. науч. тр. — Киев: ИЭС им. Е. О. Патона, 1989. — С. 33–42.
2. *Формирование газотермических покрытий: теория и практика / А. Ф. Ильющенко, В. А. Оковитый, С. П. Кундас, Б. Форманек.* — Минск: Бестпринт, 2002. — 480 с.
3. *Теплозащитные покрытия на основе ZrO_2 / А. Ф. Ильющенко, В. С. Ивашко, В. А. Оковитый, С. Б. Соболевский.* — Минск: НИИ ПМ с ОП, 1998. — 128 с.
4. *Высокоогнеупорные материалы из диоксида циркония / Д. С. Рутман, Ю. С. Торопов, С. Ю. Плинер и др.* — М.: Металлургия, 1985. — 136 с.
5. *Каныгина О. Н., Пак К. М.* Влияние оксидов иттрия, кальция и алюминия на структуру и свойства циркониевой керамики // Вести Киев. гос. нац. ун-та. Сер. естество-техн. наук. — 1996. — Вып. 1. — С. 53–56.
6. *Квазикристаллические фазы в сплавах Al–Mn и Al–Cu–Fe / Н. И. Носкова, В. Г. Пономарева, С. В. Ярцев, Ф. Ф. Прекул // Физ. металлов и металловедения.* — 1995. — 79 (2). — С. 80–86.

7. *Носкова Н. И., Ярцев С. В.* Квазикристаллические фазы // Там же. — 1994. — 78 (6). — С. 34–48.
8. *Преварский А. П.* Исследование системы Fe–Cu–Al // Изв. АН СССР. Металлы. — 1971. — № 4. — С. 220–222.
9. *Газотермічні покриття, що містять квазікристалічну фазу, властивості і застосування (Огляд) / Ю. С. Борисов, А. Л. Борисова, Л. І. Адеєва, А. Ю. Тунік // Фіз. і хімія твердого тіла.* — 2003. — № 3. — С. 456–465.
10. *Плинер С. Ю., Дабижка А. А.* Упрочнение керамики из диоксида циркония за счет тетрагонально-моноклинных превращений // Огнеупоры. — 1987. — № 3. — С. 58–62.
11. *Получение порошков системы Al–Cu–Fe для газотермического напыления покрытий с квазикристаллической структурой / Ю. С. Борисов, М. Т. Панько, Л. И. Адеева, В. Л. Рупчев // Автомат. сварка.* — 2001. — № 1. — С. 45–50.
12. *Борисова А. Л., Тунік А. Ю., Адеєва Л. И.* Структура и свойства порошков AlCuFe-сплава для газотермического напыления квазикристаллических покрытий // Там же. — 2006. — № 12. — С. 23–31.
13. *Sordelet D. J., Besser M. F., Anderson I. E.* Particle size effects on chemistry and structure of Al–Cu–Fe quasicrystalline coatings // J. Thermal Spray Techn. — 1996. — 5, № 2. — P. 161–174.

The paper presents the results of investigation of the structure, phase composition and microhardness of thermal barrier plasma coatings produced using quasi-crystalline AlCuFe alloy with varying content of ψ -phase as the bond coat material (Me–Ni, Co, Fe). Phase formation in ZrO_2 ceramic layer was studied depending on ψ -phase content in the bond coat of thermal barrier plasma coating.

Поступила в редакцию 25.09.2009