

Ф. И. Пантелеенко
В. А. Оковитый

ФОРМИРОВАНИЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ
КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Минск
БНТУ
2019

УДК 621.793.74:666.3
ББК 35.41

П 16 Пантелеенко, Ф. И. Формирование многофункциональных плазменных покрытий на основе керамических материалов / Ф. И. Пантелеенко, В. А. Оковитый. – Минск : БНТУ, 2019. – 231 с. – ISBN 978-985-583-493-0.

Обобщены результаты теоретических и фундаментальных исследований авторов в области нанесения плазменных покрытий на основе керамических материалов. Обоснованы составы композиционных порошков для нанесения антиметиоритных, теплозащитных, износостойких и биокерамических плазменных покрытий. Приведены результаты исследований влияния режимов напыления и методов дополнительной обработки на технологические характеристики многофункциональных плазменных покрытий.

Монография предназначена для научных, инженерно-технических работников, аспирантов и студентов, занимающихся проблемами формирования плазменных покрытий.

Рекомендовано к изданию научно-техническим советом
Белорусского национального технического университета
(протокол № 7 от 26.06.2019)

Рецензенты:

член-корреспондент НАН Беларуси, доктор технических наук,
профессор *А. В. Бельй*
доктор технических наук, профессор *О. Г. Девойно*

ISBN 978-985-583-493-0

© Ф. И. Пантелеенко,
В. А. Оковитый, 2019
© Белорусский национальный
технический университет, 2019

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. Композиционные антиметиоритные покрытия	9
1.1. Напыление композиционных многослойных покрытий на модели элементов экранов противометеорной защиты	9
1.2. Выбор оптимизированного по составу композиционного покрытия для изготовления моделей элементов экранов	15
1.3. Оптимизация процесса напыления двухслойных композиционных покрытий – вязкий металлический слой NiAl и твердый слой из ZrO ₂	18
1.4. Оптимизация процесса напыления двухслойных композиционных покрытий – вязкий металлический слой NiCr и твердый слой из ZrO ₂	26
1.5. Оптимизация процесса напыления двухслойных композиционных покрытий – вязкий металлический слой NiCrAlY и твердый слой из ZrO ₂	33
1.6. Разработка технологических принципов формирования двухслойных композиционных покрытий – вязкий металлический слой никель – хром – алюминий – иттрий и твердый комбинированный слой оксида циркония	46
ГЛАВА 2. ИЗНОСОСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ	51
2.1. Анализ известных процессов получения композиционных порошковых покрытий из многофункциональной оксидной керамики	51
2.2. Исследование влияния количества твердой смазки, режимов гранулирования и сфероидизации на кинетику формирования композиционного материала на основе оксидной керамики с включениями твердой смазки	56
2.3. Разработка композиционного материала на основе многофункциональной оксидной керамики с включениями твердой смазки для газотермического напыления методом агломерирования мелкодисперсной шихты с последующим высокотемпературным спеканием	60

2.4. Исследование свойств и структуры композиционного материала на основе оксидной керамики с включениями твердой смазки, полученного методом агломерирования мелкодисперсной шихты с последующим высокотемпературным спеканием	63
2.5. Разработка композиционного материала на основе многофункциональной оксидной керамики с включениями твердой смазки для газотермического напыления методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.....	67
2.6. Оптимизация процесса напыления композиционных порошковых покрытий из многофункциональной оксидной керамики.....	72
2.7. Исследование структуры композиционных порошковых покрытий из многофункциональной оксидной керамики	78
2.8. Исследование параметров прочности и износостойкости плазменных покрытий из материалов на основе оксидной керамики с включениями твердой смазки.....	88

ГЛАВА 3. ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

3.1. Формирование теплозащитных покрыти	103
3.2. Порошки диоксида циркония	114
3.3. Оптимизация процесса нанесения ТЗП	122
3.4. Получение многослойных теплозащитных покрытий	130
3.5. Высокоэнергетическая обработка теплозащитных покрытий	135

ГЛАВА 4. БИОКЕРАМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ

4.1. Современное состояние технологии нанесения плазменных биокерамических покрытий с последующей обработкой высококонцентрированными потоками энергии.....	152
4.2. Композиционные биокерамические порошки на основе гидроксиапатита и диоксида титана	160
4.3. Композиционные биокерамические порошки на основе гидроксиапатита и диоксида циркония	165
4.4. Исследование и оптимизация процесса плазменного напыления биокерамических покрытий
4.5. Структура и свойства биокерамических плазменных покрытий, напыленных при оптимальных режимах.....	171

4.6. Структура и свойства титановой подложки после нанесения на нее биокерамических покрытий	182
4.7. Обработка биокерамических покрытий импульсами компрессионной плазменной струи	191
4.8. Разработка научных основ и технологических принципов модифицирования структуры биокерамических плазменных покрытий при их обработке высококонцентрированными потоками энергии	207
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	214

ВВЕДЕНИЕ

В промышленности Республики Беларусь всё шире применяется технологическое оборудование, узлы и детали которого эксплуатируются при неблагоприятных условиях трения, в агрессивных средах, при повышенных температурных режимах. В результате рабочие поверхности деталей и конструкций разрушаются, что приводит к возрастающим затратам на ремонт, которые обусловлены перерасходом материалов и энергии на изготовление новых изделий для замены вышедших из строя. Актуальность проблемы вызвала интенсивное развитие технологии восстановления и упрочнения рабочих поверхностей изделий. В настоящее время на предприятиях различных отраслей промышленности восстановлению и упрочнению подвергается широкая номенклатура деталей машин и оборудования. Качество восстановленных с применением современных технологий деталей не уступает качеству новых, причем себестоимость таких деталей в среднем на 30–40% ниже. В связи с этим за последнее время в технике значительное развитие получили методы нанесения покрытий, позволяющие создавать на поверхности детали покрытия с заданным комплексом физико-механических и химических свойств, защищающих поверхность детали от внешних факторов. Каждый из методов нанесения защитных покрытий обладает достоинствами и недостатками и имеет свою преимущественную область применения. Целесообразность использования того или иного метода должна определяться в каждом конкретном случае с учетом имеющегося оборудования, распыляемых материалов, расходуемых газов и номенклатуры деталей, их сложности, технической и экономической эффективности. В последние годы все более широко применяются методы газотермического напыления, в которых наносимый материал вводится в высокотемпературную струю, расплавляется и переносится ею на обрабатываемую поверхность, образуя покрытие. Среди методов газотермического нанесения покрытий плазменное нанесение на воздухе, вследствие возможности формирования быстрозакаленных и метастабильных структур, универсальности, доступности и сравнительной дешевизны, представляет наибольший интерес для получения покрытий на различных деталях и оборудовании. Помимо этого, плазменное напыление все

чаще рассматривается в качестве способа формирования аморфных, нанокристаллических, сверхпроводящих и других специальных покрытий. Вследствие применения высокотемпературных газовых струй, использование плазменного напыления наиболее эффективно для нанесения покрытий из тугоплавких материалов и, в частности, из керамических материалов, которые имеют высокую прочность связи в кристаллической решетке и одновременно обладают высокой когезионной прочностью, твердостью, износостойкостью.

Вместе с тем эффективность защитных покрытий может быть существенно повышена путем модифицирования их структуры при последующей высокоэнергетической обработке нанесенных материалов. Высокоэнергетические источники энергии имеют свои особенности и преимущества при обработке плазменных покрытий: высокая концентрация подводимой энергии и локальность позволяют обрабатывать необходимый участок покрытия без нагрева всего объема и нарушения его структуры и свойств; возможность управления параметрами воздействия обеспечивает регулирование структуры обрабатываемого слоя, его твердости, шероховатости, износостойкости, геометрических размеров приводит к значительному уплотнению обрабатываемого слоя покрытия, устраняет пористость, снижает шероховатость. Однако, следует учитывать, что высокоэнергетическая обработка приводит к перераспределению и изменению напряжений в покрытии, тем более существенному, чем выше мощность излучения и меньше толщина покрытия, поэтому требуется серьезная оптимизация режимов обработки. Актуальность высокоэнергетической обработки плазменных покрытий подтверждается большим количеством работ по данной тематике.

В качестве материалов в монографии рассмотрены композиции $ZrO_2 - Y_2O_3$ для нанесения антимиоцитных и теплозащитных покрытий, современные износостойкие композиции типа «связующее – карбидная фаза – твердая смазка», широко применяющаяся для изготовления внутрикостных имплантатов биокерамика на основе гидроксиапатита.

В монографии представлены результаты исследований авторов. Кроме того, проанализированы литературные источники и изобретения стран СНГ и дальнего зарубежья. Предлагается широкий перечень литературных источников для углубленного изучения от-

дельных проблем заинтересованными специалистами. Сведения, приведенные в монографии, могут быть приняты за основу при разработке технологических процессов на предприятиях, занимающихся восстановлением и упрочнением деталей, которые выходят из строя вследствие изнашивания, коррозии, теплового разрушения.

Главы 1 и 3 написаны совместно с научным сотрудником Оковитым В. В., глава 2 написана совместно с научным сотрудником Пантелеенко А. Ф., глава 4 написана совместно с доктором физико-математических наук, профессором, членом-корреспондентом НАН Беларуси Асташинским В. М. и доктором химических наук, профессором, членом-корреспондентом НАН Беларуси Кулаком А. И.

ГЛАВА 1. КОМПОЗИЦИОННЫЕ АНТИМЕТЕОРИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

1.1. Напыление композиционных многослойных покрытий на модели элементов экранов противометеорной защиты

Эффективность защиты объектов от повреждений при высокоэнергетическом воздействии определяется противоударной стойкостью используемых материалов. Применительно к противометеорной защите космических аппаратов высокопрочные материалы должны удовлетворять основным требованиям – минимальная плотность, высокие вязкопластичные свойства, твердость [1–3]. Из общих физических соображений следует, что эффективность защиты определяется уровнем поглощения кинетической энергии метеорных частиц материалом покрытия. Не касаясь всех механизмов поглощения энергии, укажем, что значительная ее часть расходуется на упругую и пластическую деформацию материала покрытий. Высокая пластичность и вязкость является существенным фактором увеличения стойкости. Повышение твердости резко снижает пластичность и вязкость, приводит к хрупкому разрушению. Высокой противоударной стойкостью обладают многослойные структуры с твердым керамическим слоем на основе оксидов и подслоем из вязкого металлического материала. Применение оксидной керамики в ракетно–космической технике для решения целого ряда комплексных материаловедческих проблем обусловлено более высокой температурой плавления этих материалов по сравнению с типичными конструкционными материалами для противометеорных экранов: алюминиевыми сплавами, титаном, сталью, полимерными пластиками и жаропрочными никелевыми сплавами [4]. Вследствие применения высокотемпературных газовых струй, использование газотермического напыления наиболее эффективно для нанесения покрытий из оксидной керамики, которые имеют высокую прочность связи в кристаллической решетке и одновременно обладают высокой когезионной прочностью, твердостью, износостойкостью. Разработка и создание композиционных керамических материалов обусловлено необходимостью улучшения свойств плазменных покрытий для нанесения противометеорной защиты [5]. Наиболее ши-

рокое применение для нанесения керамических покрытий, в том числе из материалов на основе оксидной керамики получил метод плазменного напыления (до 90% разработок) [6–9]. Плазменный метод нанесения покрытий используется в современной технике для упрочнения и восстановления деталей. Плазменным методом наносятся покрытия из металлических проволок, порошковых материалов, керамики и композиционных материалов. Как правило, экономически наиболее целесообразно упрочнение – восстановление этим методом ответственных и дорогостоящих деталей. Этот метод является универсальным, в связи с тем, что на одном оборудовании при соответствующих режимах можно производить напыление широкой гаммы материалов и реализовывать целый ряд технологий [10]. При плазменном напылении оксидов одним из наиболее распространенных дефектом является отслаивание покрытий. Причем этот дефект может проявляться непосредственно в процессе напыления и при эксплуатации покрытия [11]. Отслаивания вызваны, как правило, большей разницей в коэффициентах термического расширения оксидной покрытия и напыляемого изделия. Для частичного сглаживания температурного коэффициента линейного расширения применяют подслои [12–15]. При выборе материала подслоя необходимо стремиться также к образованию на границе раздела высокой адгезионной прочности [16–20]. Основная функция подслоя в плазменных покрытиях – это пластическая релаксация напряжений, возникающих из-за несогласованного изменения объемов керамических и металлических материалов при нагреве и охлаждении покрытия. Так как пластичность сплавов катастрофически уменьшается в результате их высокотемпературного окисления, а слой керамики является проницаемым для газов, материал подслоя должен обладать высокой жаростойкостью [21–24]. Поэтому проблема формирования подслоя сцепления сводится к решению двух основных задач: 1) обеспечение необходимой пластичности подслоя в рабочем интервале температур; 2) обеспечение его жаростойкости. Комплексное решение данных задач затруднено. Необходима жесткая оптимизация химического и фазового состава сплава. Учитывая вышеизложенное и актуальность проблемы, целью предлагаемых исследований является оптимизация технологических режимов напыления многослойных композиционных плазменных покрытий на

модели элементов экранов для противометеорной защиты космических аппаратов. Во многих агрессивных средах, особенно при высоких температурах оксиды значительно более стойки по сравнению с карбидами, боридами и нитридами [11–13]. К специфическим свойствам оксидов следует отнести их низкие теплопроводность и электропроводность. Большинство оксидов, применяемых для напыления покрытий, имеет высокую температуру плавления. Многие из них обладают высокой твердостью и износостойкостью. Оксиды, особенно высшие, являясь конечными продуктами окисления, инертны к окислительным средам. Оксидные покрытия наиболее универсальны в условиях эксплуатации и могут быть использованы как коррозионностойкие и жаростойкие, теплозащитные, электроизоляционные и износостойкие. Благодаря невысокой стоимости ряда промышленных оксидов и их универсальных эксплуатационных свойств оксидная группа материалов получила особенно широкое применение в напыленных плазменных покрытиях [14–16]. Назначение и области применения плазменных покрытий на основе керамики приведены в табл. 1.1. При плазменном напылении оксидов одним из наиболее распространенных дефектом является отслаивание покрытий. Причем этот дефект может проявляться непосредственно в процессе напыления и при эксплуатации покрытия [17].

Отслаивания вызваны, как правило, большей разницей в коэффициентах термического расширения оксидной покрытия и напыляемого изделия. Для частичного сглаживания температурного коэффициента линейного расширения применяют подслои. При выборе материала подслоя необходимо стремиться также к образованию на границе раздела высокой адгезионной прочности. По этой причине часто в качестве промежуточного слоя напыляют соединения металлидного типа, например, NiAl, NiCr и др.

Оксид алюминия (Al_2O_3). Применяют для напыления покрытий различного назначения. Необходимые фракции порошка отсеивают из электрокорунда ($\alpha-Al_2O_3$) или глинозема ($\gamma-Al_2O_3$), выпускаемых промышленностью для многоцелевого использования. Материал имеет невысокую стоимость и доступен в приобретении. Используется и чистый безводный оксид алюминия класса “ч.д.а.”.

Таблица 1.1

Назначение и области применения плазменных покрытий
на основе керамики

Область применения изделия	Назначение покрытий	Материал покрытия
Авиация		
Лопатки газовых турбин, цапфы, шасси	Термостойкость	Al-Ni; Al; Al ₂ O ₃ ; ZrO ₂
Ракетная техника		
Головки и сопла ракет	Жаростойкость, жаропрочность, эрозийная стойкость	Оксид алюминия, оксид циркония, тугоплавкие металлы с пропиткой
Сопла ракет	То же	Слой оксида алюминия – слой Мо (5–6 чередующихся слоев)
Теплоизоляция	Терморегулирование	Оксиды, карбиды
Космическая техника		
Обтекатели, экраны	Жаропрочность, жаростокость	Оксид циркония, W, Мо
Теплоизоляция ракет-носителей	Жаростойкость	Оксид циркония, W, Мо
Аппараты для космических исследований	Жаропрочность, жаростойкость, терморегулирование	Оксиды, карбиды, силициды, WC
Энергетика, в том числе атомная		
Канал и детали МГД-генераторов	Электроизоляция, жаростойкость	Al ₂ O ₃ ; MgAl ₂ O ₄
Электроды МГД-генераторов	Жаростойкость, электропроводность при высоких температурах	ZrO ₂ стабилизированная
Топливные элементы	Жаростойкость	Al ₂ O ₃ ; ZrO ₂
Транспорт		
Днища поршней и поверхность камер сгорания	Теплоизоляция, жаростойкость (каталитическое действие)	Al ₂ O ₃ ; Al-Ni; ZrO ₂ ; Мо; CeO-LaO; керметы

Наиболее устойчивыми модификациями оксида алюминия являются α -Al₂O₃ (высокотемпературная) и γ -Al₂O₃ (низкотемпературная) [18]. При газотермическом напылении в зависимости от метода и режима процесса в покрытие формируется как γ -Al₂O₃, так и α -Al₂O₃. Например, в процессе плазменного напыления при высоком градиенте температуры контактного

взаимодействия покрытие формируется, в основном, из модификации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. С ростом толщины покрытия в его составе в значительных количествах может формироваться и высокотемпературная $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ модификация.

Система $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$. Эта система оксидов получила большое распространение при плазменном напылении покрытий. Применяют механические смеси порошков, а также спеченные композиции. Добавки TiO_2 выбирают, в зависимости от назначения покрытий, в широком диапазоне концентраций. При этом повышаются многие показатели эффективности процесса напыления и эксплуатационные характеристики покрытия. В частности, снижается пористость, величина остаточных напряжений, повышается пластичность. В системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ возможны две эвтектики: на основе Al_2O_3 $T_{\text{пл}} = 1840$ °С и на основе TiO_2 с $T_{\text{пл}} = 1705$ °С. Таким образом, по сравнению с Al_2O_3 граница плавления может быть снижена на 300–350 °С. Введение TiO_2 улучшает смачиваемость расплавленными частицами поверхности напыления [19]. В конгломерированных порошках лучшие результаты получены на композиции $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}13\% \text{TiO}_2$. Для приготовления смесей используется технический рутил или TiO_2 класса “ч.д.а.” Исходное состояние композиции $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ содержит $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 в форме рутила и соединение $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$. В плазменном покрытии фазовый состав несколько изменяется: появляются следы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; обнаруживается твердый раствор на основе Al_2O_3 . Поверхность зерен покрыта мелкозернистой эвтектикой, в которой выявляется соединение $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$.

Оксид циркония (ZrO_2). В качестве материалов оксидной керамики в ракетно–космической технике наибольшее применение в настоящее время получили композиции на основе диоксида циркония частичного стабилизированного оксидами редкоземельных металлов (ЧСЦД) [6–11]. Это обусловлено рядом его свойств: низким коэффициентом теплопроводности λ (0,6–1,3 Втм⁻¹К⁻¹) и сравнительно высоким коэффициентом линейного термического расширения α (6–13·10⁻⁶ град⁻¹), соизмеримым с коэффициентами для жаропрочных сплавов на основе Ni и Co (15–17·10⁻⁶ град⁻¹), возможностью обеспечения высоких механических свойств упрочненной керамики [20–23]. В частности, циркон и цирконаты щелочноземельных металлов имеют близкие с ЧСЦД физические свойства, однако их применение ограничено недостаточно

высокими механическими свойствами. Основным методом, используемым для нанесения покрытий из диоксида циркония, является плазменное напыление. Положительные результаты получены также при использовании электронно–лучевого, ионно–плазменного напыления, магнетронного распыления. Тем не менее, преимущественное распространение плазменного напыления сохраняется, прежде всего, вследствие его высокой производительности и универсальности, позволяющей наносить металлические и керамические материалы заданного химического и фазового состава. В общем случае антиметиоритные покрытия представляет собой многослойную систему, включающую металлический подслоя и внешний керамический слой [7–9]. Основной причиной разрушения плазменных покрытий является термомеханические напряжения, вследствие рассогласования термического расширения металла основы и керамического слоя, а также неравномерности распределения температурного поля в покрытии. Термомеханические напряжения усугубляются действием остаточных напряжений, возникающих в покрытии при напылении, и ослабляются эффектами пластичности и ползучести, реализующимися в металлическом подслое. Значительная структурная чувствительность свойств покрытий на основе диоксида циркония требует строгой воспроизводимости результатов. Это накладывает особо жесткие ограничения на качество используемых материалов и точность поддержания технологических режимов нанесения покрытия.

Основная функция подслоя в плазменных покрытиях – это пластическая релаксация напряжений, возникающих из-за несогласованного изменения объемов керамических и металлических материалов при нагреве и охлаждении покрытия. Так как пластичность сплавов катастрофически уменьшается в результате их высокотемпературного окисления, а слой керамики является проницаемым для газов, материал подслоя должен обладать высокой жаростойкостью [24, 25]. Поэтому проблема формирования подслоя сцепления сводится к решению двух основных задач: 1) обеспечение необходимой пластичности подслоя в рабочем интервале температур; 2) обеспечение его жаростойкости.

Комплексное решение данных задач затруднено, поскольку увеличение жаростойкости сплавов на основе никеля путем повышения концентрации образующих защитные пленки элементов: алюминия, хрома, неизбежно сопровождается резким снижением

пластичности сплава. Необходима жесткая оптимизация химического и фазового состава сплава [26, 27]. Современные сплавы на основе никеля, используемые для нанесения жаростойких и стойких к высокотемпературной коррозии покрытий, содержат 6–12% Al, 20–30% Cr. Содержание алюминия всегда больше, чем в покрываемом сплаве-подложке, для увеличения жаростойкости материала. Однако, по этой же причине, сплав покрытия оказывается более хрупким, чем материал подложки. Хрупкое покрытие является источником зарождения усталостных трещин, и, если усталостное разрушение изделия не является прямым следствием высокотемпературной коррозии либо окисления, то всегда приводит к уменьшению циклической прочности сплавов. Хром значительно слабее снижает пластичность сплавов, поэтому увеличение его содержания свыше 20% позволило снизить концентрацию алюминия, сохранив необходимые жаростойкость и пластичность материала [22–29].

1.2. Выбор оптимизированного по составу многослойного композиционного покрытия для изготовления моделей элементов экранов

В качестве материалов для плазменного напыления твердого керамического слоя антиметиоритных покрытий за время наших исследований мы применяли 3 оксидных композиции: оксид алюминия (Al_2O_3); оксид алюминия – оксид титана ($Al_2O_3 - TiO_2$); оксид циркония, частично стабилизированный оксидом иттрия ($ZrO_2 - Y_2O_3$).

На оптимальных режимах для Al_2O_3 , $Al_2O_3 - TiO_2$ и $ZrO_2 - Y_2O_3$ коэффициенты использования порошка (КИП) практически одинаковы – 61%; 61% и 58% соответственно. Тем не менее, порошок $ZrO_2 - Y_2O_3$, обладая более высокими технологическими характеристиками (температура плавления, плотность, коэффициент линейного термического расширения), позволяет формировать из него противометеорное покрытие с высокими механическими свойствами – повышенной эрозионной и термостойкостью, с высокими вязкопластичными свойствами, с низким уровнем остаточных напряжений по сравнению с Al_2O_3 и $Al_2O_3 - TiO_2$.

Параметры плазменного напыления в значительной мере влияют на фазовый состав покрытия из ЧСДЦ, его пористость, а также уровень остаточных напряжений в покрытии. Анализ известных разработок [14, 15] показывает, что технологические параметры напыления следует разделить на группы, определяющие:

- 1) степень проплавления порошка в плазменной струе;
- 2) скорость напыляемых частиц;
- 3) интенсивность охлаждения покрытия и основы при напылении.

Установлено, что температура напыляемых частиц значительно влияет на отношение количества образующихся кубической и тетрагональной фаз ZrO_2 [4, 5, 10]. В частности, существует определенный уровень силы тока дуги плазмотрона, превышение которого приводит к скачкообразному увеличению долговечности $ZrO_2-7\%Y_2O_3$ -покрытия, обусловленного полным проплавлением напыляемых частиц [16]. Дальнейший рост силы тока мало влияет на свойства покрытия. Данный эффект, очевидно, связан с тем, что покрытия из непроплавленных частиц ЧСДЦ содержат повышенное количество моноклинной фазы ZrO_2 [17]. В общем случае увеличение мощности плазмотрона, приводящее к повышению температуры и скорости частиц, применение специальных насадок и т. д. приводит к увеличению плотности и прочности покрытий [19]. Интенсивность охлаждения покрытия и подложки при напылении, определяемая скоростью и характером охлаждения формирующегося слоя, влияет: 1) на размер и, следовательно, долговечность фазовых включений; 2) на прочность межчастичных контактов в покрытии; 3) определяет вид и уровень остаточных напряжений в покрытии [20].

В качестве материалов для плазменного напыления вязкого металлического слоя (подслоя) использовали 2 композиции: никель – алюминий (NiAl) и никельхром (NiCr). На последнем этапе работ, в связи с неудовлетворительными результатами по прочности сцепления покрытия с основой и КИП мы применили вязкий металлический слой на основе NiCrAlY.

Сравнительные результаты формирования двухслойных композиционных покрытий с твердым комбинированным слоем ZrO_2 и вязкими металлическими слоями на основе NiCr, NiAl и NiCrAlY показывают преимущество NiCrAlY. В случае применения

NiCrAlY прочность сцепления возрастает в 1,3–1,5 раза и максимальный КИП увеличивается с 58% до 68%, что существенно, поскольку стоимость 1 кг порошка $ZrO_2-Y_2O_3$ около 60–100 долларов США. На рис. 1.1 и 1.2 представлены результаты по влиянию различных вязких металлических слоев на коэффициент использования порошка и прочность сцепления напыленных антиметаллитных покрытий.

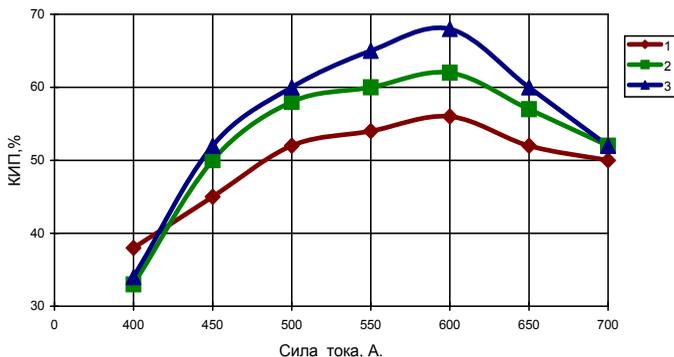


Рис. 1.1. Зависимость КИП, % от силы тока электрической дуги I, А для порошков ZrO_2 :
 1 – подслоя NiCr ($R_N=55$ л/мин, $L=100$ мм); 2 – NiAl ($R_N=50$ л/мин, $L=110$ мм);
 3 – NiAl ($R_N=50$ л/мин, $L=110$ мм)

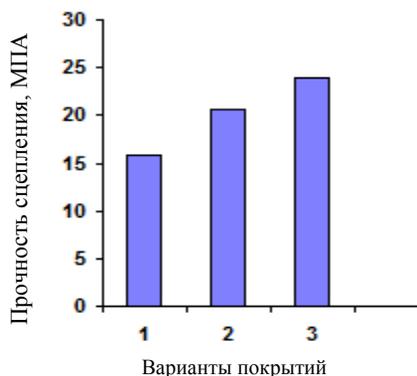


Рис. 1.2. Влияние различных вязких металлических слоев антиметиоритных покрытий на основе $ZrO_2-Y_2O_3$ на прочность сцепления покрытий с основой:
 1 – $ZrO_2-Y_2O_3-NiCr$; 2 – $ZrO_2-Y_2O_3-NiAl$; 3 – $ZrO_2-Y_2O_3-NiCrAlY$

Как видно из рисунков антиметиоритные покрытия с вязким металлическим слоем на основе $NiCrAlY$ показали прочность сцепления в 1,3–1,5 выше, чем при напылении $NiCr$ и $NiAl$. Одними из наиболее важных факторов, влияющих на прочность сцепления плазменных покрытий после напыления, являются остаточные напряжения. У плазменных покрытий из-за большой разницы коэффициентов термического расширения алюминиевой основы и вязких металлических слоев на основе $NiCr$ и $NiAl$, остаточные напряжения в покрытии достаточно высоки и присутствует выраженная граница раздела, все это приводит к невысокой прочности сцепления по сравнению с $NiCrAlY$. В связи с полученными результатами мы хотим более подробно рассмотреть вязкий металлический слой на основе $NiCrAlY$.

1.3. Оптимизация процесса напыления двухслойных композиционных покрытий – вязкий металлический слой $NiAl$ и твердый слой из ZrO_2

Оптимизация проводилась по методике, описанной в источниках [5, 21]. На первом этапе проводилась оптимизация на основании

получения максимального коэффициента использования материала. Вначале КИМ определяли при различных значениях тока (400 А; 500 А; 600 А; 700 А) и расходах плазмообразующего газа R_{N_2} (40; 45; 50; 55) л/мин, но с постоянной дистанцией напыления $L=120$ мм (рис. 1.3).

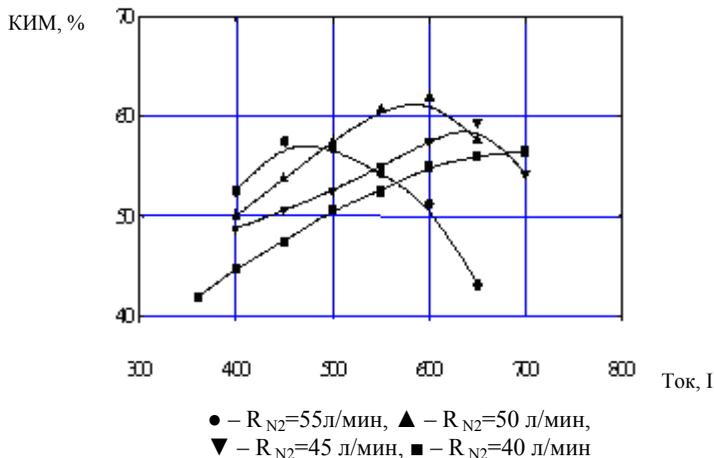


Рис. 1.3. Влияние тока и расхода плазмообразующего газа (N_2) на КИМ при напылении покрытий на основе ZrO_2 при $L=120$ мм (размер порошка менее 50 мкм)

На следующем этапе оптимальные значения дистанции напыления определялись с постоянными значениями тока и величины расхода плазмообразующего газа ($I=600$ А; $R_{N_2}=50$ л/мин) (рис. 1.4) и наконец, для оптимальной дистанции напыления и постоянном значении R_{N_2} изменялся ток ($L=110$ мм, $R_{N_2}=50$ л/мин) (рис. 1.4).

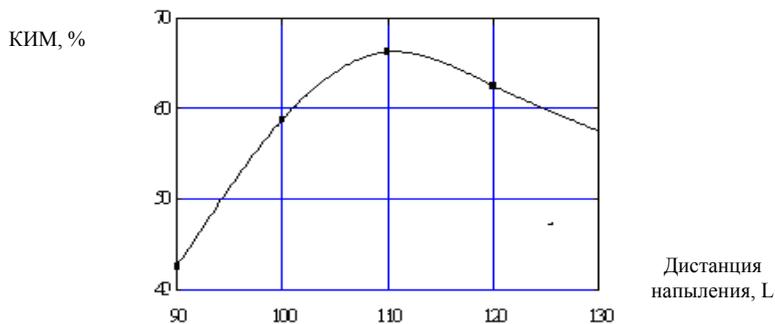
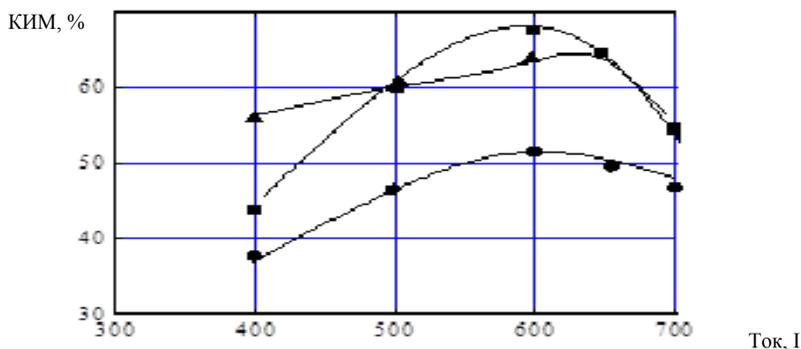


Рис. 1.4. Влияние дистанции напыления на величину КИМ при напылении покрытий на основе ZrO_2 при $R_{N_2}=50$ л/мин, $I=500$ А (размер порошка менее 50 мкм)

Покрyтия напылялись с и без охлаждения порошком фракционного состава < 50 мкм. Увеличение тока и расхода плазмообразующего газа (рис. 1.3) до определенных значений приводят к увеличению КИМ, т.к. эти параметры влияют на степень проплавления порошка [1–4]. Дальнейшее их увеличение приводит к тому, что частицы перегреваются и при ударе о подложку разбрызгиваются, следовательно, КИМ уменьшается. При увеличении расхода N_2 , происходит уменьшение значений тока для максимального КИМ. Для $R_{N_2}=55$ л/мин максимальный КИМ=56% соответствует $I=450$ А, для $R_{N_2}=50$ л/мин максимальный КИМ=62% соответствует $I=600$ А, для $R_{N_2}=45$ л/мин максимальный КИМ=57% соответствует $I=650$ А. Похожая тенденция сохраняется и при изменении дистанции напыления (рис. 1.5) при оптимизации значения расхода N_2 и тока (в нашем случае $R_{N_2}=50$ л/мин, $I=600$ А).



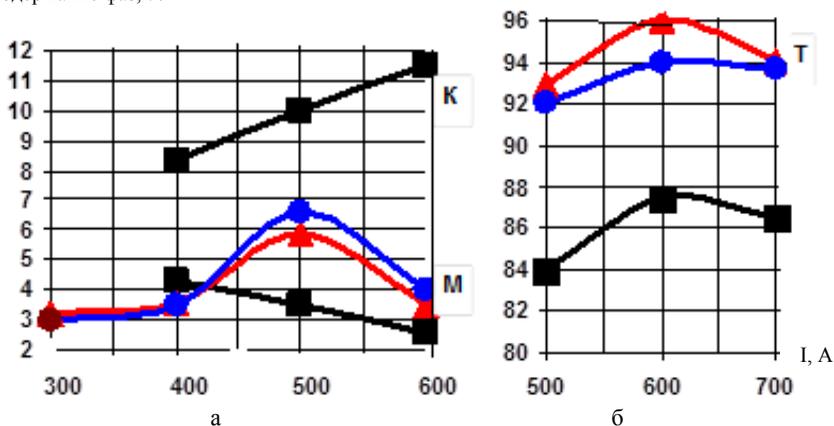
- – расход сжатого воздуха 1,5 м³/мин р=6 атм; ▲ – расход сжатого воздуха 1 м³/мин р=4 атм; ■ – без охлаждения

Рис. 1.5. Влияние тока на величину КИМ при напылении покрытия на основе ZrO_2 при $L=110$ мм, $R_{N_2}=50$ л/мин (размер порошка менее 50 мкм)

При малых дистанциях напыления частица не успевает достаточно нагреться и достигает подложки температурой $<t_{пл}$. В нашем случае возрастание КИМ идет до $L=110$ мм, дальнейшее увеличение дистанции напыления приводит к тому, что частица из-за длительного нахождения в струе переплавляется и при ударе о подложку разбрызгивается, соответственно КИМ падает [5].

При напылении антимиоритного покрытия на оптимальных режимах с охлаждением происходит уменьшение КИМ с 65 до 62% при расходе сжатого воздуха 1 м³/мин и давлении р=4 атм, и до 52% при 1,5 м³/мин и р=6 атм (рис. 1.5), что существенно, поскольку стоимость 1 кг порошка ZrO₂-Y₂O₃ около 60–100 долларов США. Тем не менее при напылении с охлаждением и увеличении тока до 600 А увеличивается содержание тетрагональной фазы (рис. 1.6, б) и уменьшается содержание моноклинной (рис. 1.6, а), что обеспечивает высокую ударную вязкость антимиоритного покрытия на основе ЧСДЦ.

Содержание фаз, %



- – расход сжатого воздуха 1,5 м³/мин р=6 атм; ▲ – расход сжатого воздуха 1 м³/мин р=4 атм; ■ – без охлаждения

Рис. 1.6. Влияние величины тока дуги плазмотрона и степени охлаждения на фазовый состав ZrO₂-Y₂O₃ покрытия (М – моноклинная, Т – тетрагональная, К – кубическая) при L=110 мм, R_{h2}=8 л/мин (размер частиц менее 50 мкм)

Влияние скорости подачи порошка на КИМ показано на рис. 1.7. Так как в формировании покрытия принимают участие все частицы в плазменной струе, то наилучшими свойствами будут обладать покрытия, отвечающие плазменным режимам, где доля расплавленных частиц в струе и их концентрация максимальны. Для определенных выше оптимальных режимов максимальный КИМ соответствует расходу порошка 2 кг/ч, при дальнейшем увеличении

расхода КИМ уменьшается, поскольку тепловой энергии плазменной струи не хватает для расплавления всех подаваемых в струю частиц. С увеличением степени охлаждения при одинаковых скоростях подачи порошка КИМ уменьшается [1–5].

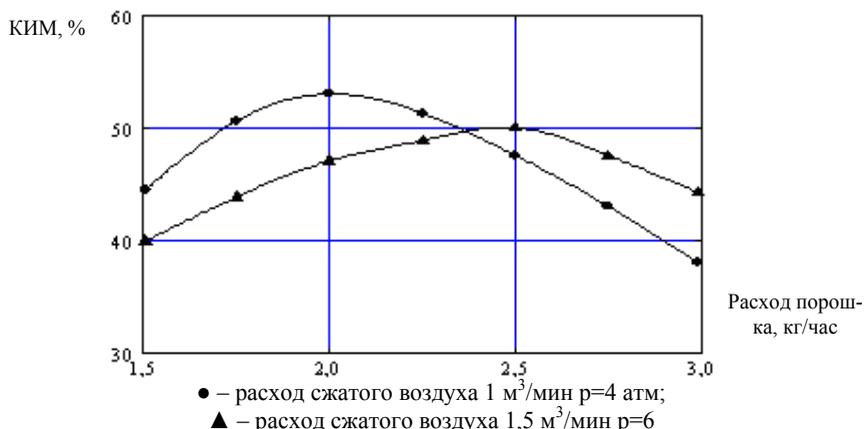


Рис. 1.7. Влияние скорости подачи порошка на КИМ при напылении покрытий на основе ZrO_2 при $R_{N_2}=50$ л/мин, $I=600$ А, $L=110$ мм (размер частиц порошка менее 50 мкм)

При увеличении толщины керамического слоя его долговечность определяется двумя противоположными факторами: 1) с ростом толщины керамического слоя уменьшается его проницаемость для газов и снижается температура подслоя, что увеличивает долговечность покрытия; 2) с ростом толщины керамического слоя резко возрастают напряжения в покрытии (как остаточные, так и возникающие в процессе нагрева–охлаждения), что снижает долговечность. Для различных фракций порошка $ZrO_2-7,1\%Y_2O_3$ (<50 мкм, 50–63 мкм, 63–100 мкм, 100–160 мкм) при различных токах дуги I (400 А, 500 А, 600 А) были измерены КИМ и процентное содержание фаз в порошке. Влияние размера частиц на КИМ показано на рис. 1.8, а. С увеличением тока дуги для фракций порошка ZrO_2 (<50 мкм и 50–63 мкм) КИМ растет до 650 А, на более жестких режимах частицы переплавляются и КИМ уменьшается [5]. Для крупных фракций (63–100 мкм, 100–160 мкм) КИМ постоянно растет даже при 700 А частицы недостаточно проплавлены и КИМ не вы-

сок порядка 35 %. При увеличении размера фракции с <50 мкм до 100–160 мкм в покрытии уменьшится количество тетрагональной фазы (рис. 1.8, б), приводящее к ухудшению ударной вязкости.

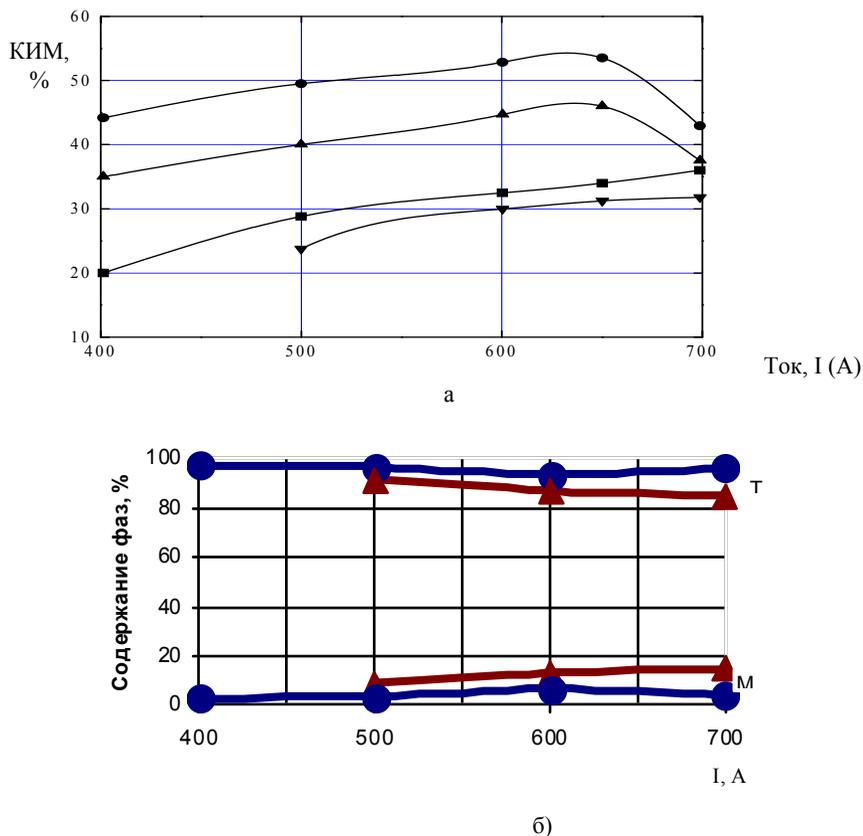


Рис. 1.8. Влияние тока и размеров частиц порошка на величину КИМ (а) и фазовый состав (б) при напылении покрытий на основе ZrO_2 ($R_{N_2}=50$ л/мин, $L=110$ мм, $R_{ПОР}=2$ кг/ч)

На основании полученных результатов была сформулирована цель дальнейших исследований: определение оптимальных режимов напыления, позволяющих формировать покрытия на основе $ZrO_2-Y_2O_3$ с минимальной пористостью, способствующей формированию антимиооритных покрытий с максимальной ударной вяз-

костью. Известно, что пористость покрытий можно регулировать путем изменения размера напыляемых частиц, степени их проплавления и скоростью в плазменной струе. Проведены исследования влияния параметров плазменной струи (ток, дистанция напыления, расход плазмообразующего газа азота) и фракционного состава исходного порошка на пористость антиметиоритных покрытий [5]. Влияние тока электрической дуги и фракционного состава исходного порошка на величину общей пористости керамического слоя показано на рис. 1.9. Как видно из графиков – с увеличением тока дуги и уменьшением размера частиц происходит уменьшение пористости.

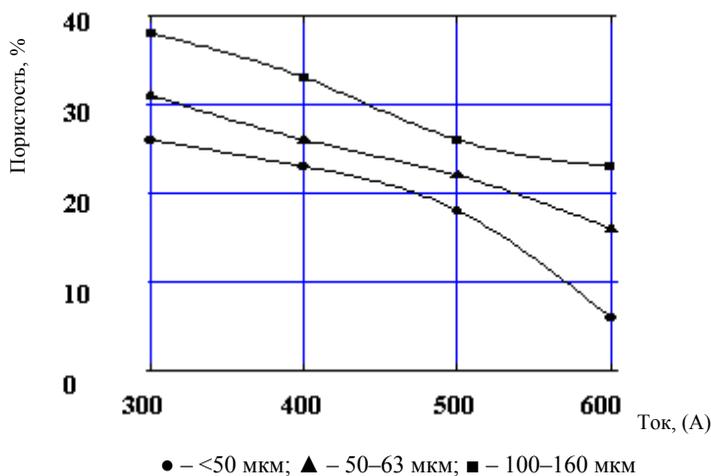


Рис. 1.9. Влияние тока и фракционного состава порошка $ZrO_2-Y_2O_3$ на величину пористости ($R_{N_2}=50$ л/мин, $L=110$ мм)

Такая зависимость объясняется тем, что увеличение значений тока и уменьшение размеров частиц приводит к более полному проплавлению порошка. Покрытие формируется из расплавленных частиц и, следовательно, пористость уменьшается. Минимальную общую пористость – 6% можно получить при $I=600$ А, размер частиц <50 мкм. Влияние дистанции напыления на общую пористость окрытия иллюстрирует рис. 1.10. Увеличение дистанции напыления приводит к уменьшению пористости, что связано с более длительным нахождением частицы в плазменной струе и соответственно их лучшим проплавлением. Оптимальной величине пористости соответствует дистанция напыления 110 мм. На пористость оказывают

заметное влияние расходы плазмообразующего газа. Пористость уменьшается при увеличении расхода N_2 (рис. 1.11). Увеличение расхода N_2 приводит к увеличению энтальпии струи и соответственно к более полному проплавлению частиц. Минимальную пористость можно получить при $R_{N_2}=50$ л/мин.

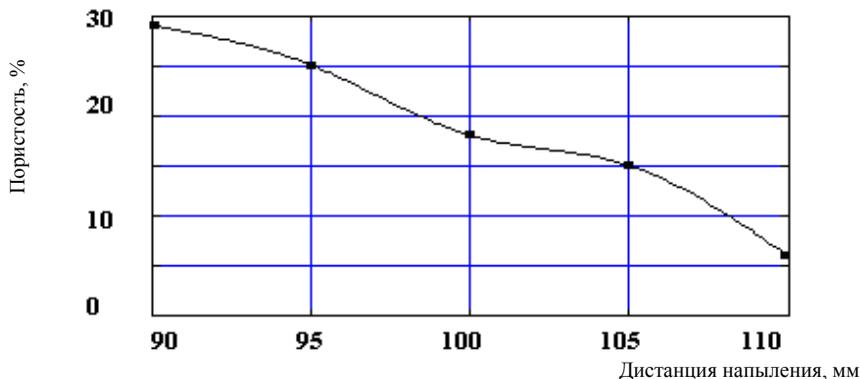
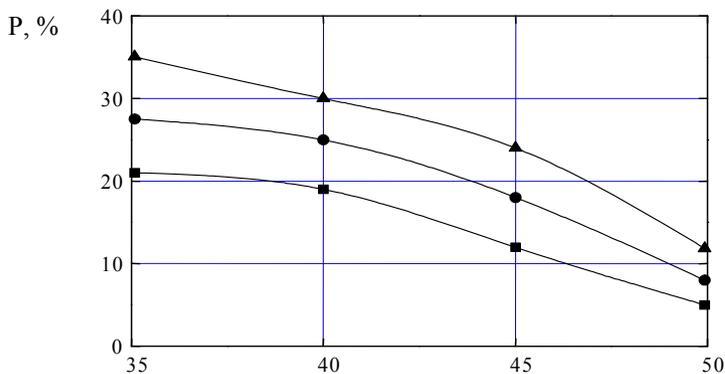


Рис. 1.10. Влияние дистанции напыления на пористость покрытия ($I=600$ А, $R_{N_2}=50$ л/мин)



фракционный состав порошка ■ – <50 мкм; ● – 50–63 мкм; ▲ – 100–160 мкм
Рис. 1. 11. Влияние расхода плазмообразующих газов N_2 на пористость покрытия ($I=600$ А, $L=110$ мм)

На рис. 1.12 приведено РЭМ-изображение поперечного шлифа покрытия на основе $ZrO_2-Y_2O_3$, напыленного при оптимальных режимах.

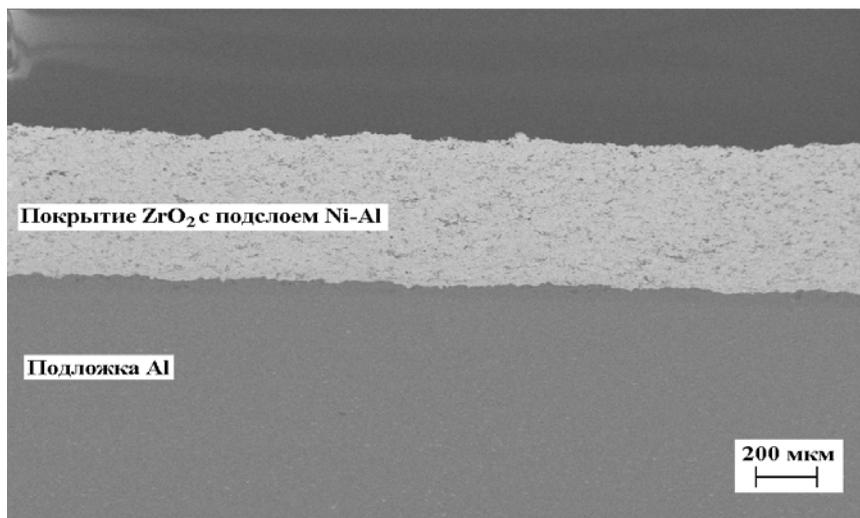


Рис. 1.12. РЭМ-изображение поперечного шлифа покрытия на основе $ZrO_2-Y_2O_3$, напыленного при оптимальных режимах

1.4. Оптимизация процесса напыления двухслойных композиционных покрытий – вязкий металлический слой NiCr и твердый слой из ZrO_2

Оптимизация напыления NiCr проводилась по методике, описанной в источниках [12]. На первом этапе проводилась оптимизация на основании получения максимального коэффициента использования материала. Вначале КИП определяли при различных значениях тока (300–650 А, с интервалом 50 А) и расходах плазмообразующего газа R_{N_2} (45; 50; 55) л/мин, но с постоянной дистанцией напыления $L=110$ мм (рис. 1. 13).

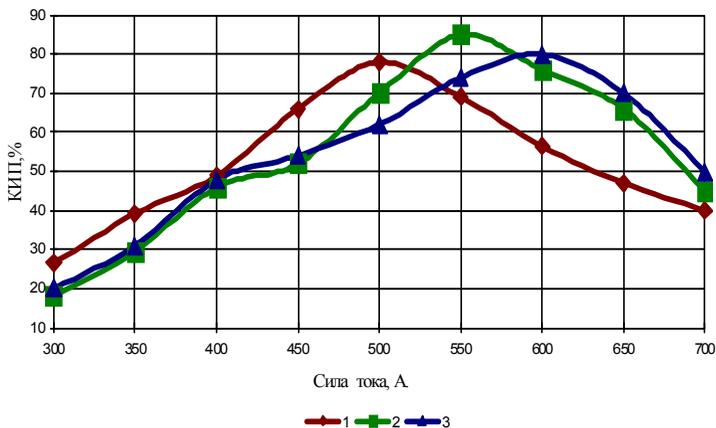


Рис. 1.13. Зависимость КИП, % от силы тока электрической дуги I , А для порошков NiCr с различными расходами плазмообразующего газа R_{N_2} :
 1 – 55 л/мин; 2 – 50 л/мин; 3 – 45 л/мин; ($L=110$ мм, $R_{\text{пор.}}=4,5$ кг/час, фракция порошка 40...63 мкм)

На следующем этапе оптимальные значения дистанции напыления определялись с постоянными значениями тока и величины расхода плазмообразующего газа ($I=550$ А; $R_{N_2}=50$ л/мин) для различных фракций порошка (рис. 1.14).

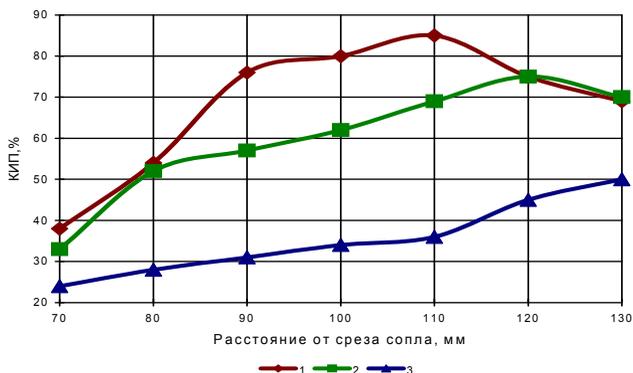


Рис. 1.14. Зависимость КИП, % от дистанции напыления L , мм для порошков NiCr:
 1 – с фракцией 40...63 мкм; 2 – с фракцией 63...100 мкм; 3 – с фракцией 100...160 мкм; ($I=550$ А, $R_N=50$ л/мин, $R_{\text{пор.}}=4,5$ кг/час)

Увеличение тока и расхода плазмообразующего газа (рис. 1.13) до определенных значений приводят к увеличению КИП, т.к. эти параметры влияют на степень проплавления порошка [1–4]. Дальнейшее их увеличение приводит к тому, что частицы перегреваются и при ударе о подложку разбрызгиваются, следовательно, КИП уменьшается. При увеличении расхода N_2 происходит уменьшение значений тока для максимального КИП. Для $R_{N_2}=55$ л/мин максимальный КИП=78% соответствует $I=500$ А, для $R_{N_2}=50$ л/мин максимальный КИП=85% соответствует $I=550$ А, для $R_{N_2}=45$ л/мин максимальный КИП=80% соответствует $I=600$ А. Похожая тенденция сохраняется и при изменении дистанции напыления (рис.1. 14) при оптимизации значения расхода N_2 и тока (в нашем случае $R_{N_2}=50$ л/мин, $I=550$ А). При малых дистанциях напыления частица не успевает достаточно нагреться и достигает подложки с температурой $<t_{пл}$. В нашем случае возрастание КИП идет до $L=110$ мм, дальнейшее увеличение дистанции напыления приводит к тому, что частица из-за длительного нахождения в струе переплавляется и при ударе о подложку разбрызгивается, соответственно КИП падает [5]. На оптимальных режимах для NiCr (расход плазмообразующего газа азота – 50 л/мин, ток – 550А, дистанция напыления – 110 мм, фракция порошка 40–63 мкм, расход порошка 4,5 кг/час) получены покрытия с КИП – 85%. На рис. 1.15 приведен сравнительный анализ зависимости КИП NiCr и NiAl от дистанции напыления.

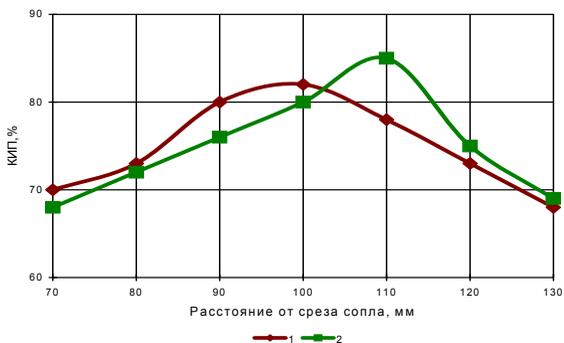


Рис. 1.15. Зависимость КИП, % от дистанции напыления L, мм для порошков с фракцией 40...63 мкм и расходом порошка 4,5 кг/час:
 1 – NiAl расход плазмообразующего газа азота – 45 л/мин, ток – 500А; 2 – NiCr расход плазмообразующего газа азота – 50 л/мин, ток – 550А

Сравнительный анализ зависимости КИП NiCr и NiAl от дистанции напыления показывает, что при аналогичном характере кривых представленных зависимостей по абсолютной величине значения КИП выше при оптимальных режимах для порошка NiCr, что можно объяснить более высокой пластичностью последнего и соответственно меньшим отскоком соударяющихся с подложкой частиц [2]. В процессе плазменного напыления действует большое число факторов, оказывающих влияние на свойства получаемых покрытий.

Важнейшими из них при прочих равных условиях являются: расход плазмообразующего и транспортирующего газов, расход распыляемого порошка, ток электрической дуги (подводимая мощность), дистанция напыления, скорость перемещения подложки [20]. В качестве примера на рис. 1.16–1.20 представлен характер зависимостей эффективности плазменного напыления твердого комбинированного слоя на основе диоксида циркония на подслое из никельхрома, характеризовать которые можно с помощью коэффициента использования распыляемого материала (порошка) КИП, % от перечисленных условий напыления. Зависимость КИП, % от дистанции напыления показана на рис. 1.16. При малых дистанциях напыления частица не успевает достаточно нагреться и достигает подложки с температурой $<t_{пл}$.

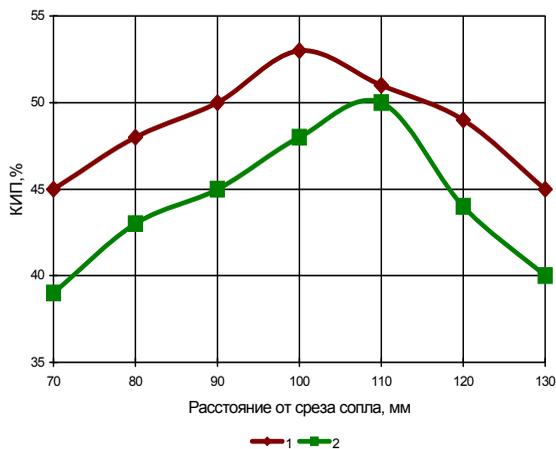


Рис. 1.16. Зависимость КИП, % от дистанции напыления L , мм для порошков ZrO_2 :
 1 – с фракцией < 50 мкм; 2 – с фракцией 50–63 мкм; ($I=500$ А, $R_N=50$ л/мин,
 $R_{пор.}=4,5$ кг/час)

В нашем случае возрастание КИП идет до $L=100$ мм для порошков ZrO_2 с фракцией < 50 мкм и до $L=110$ мм с фракцией 50–63 мкм, дальнейшее увеличение дистанции напыления приводит к тому, что частица из-за длительного нахождения в струе переплавляется и при ударе о подложку разбрызгивается, соответственно КИП падает [5]. Увеличение тока и расхода плазмообразующего газа (рис. 1.17 и 1.18) до определенных значений приводят к увеличению КИП, т.к. эти параметры влияют на степень проплавления порошка [1–4]. Дальнейшее их увеличение приводит к тому, что частицы перегреваются и при ударе о подложку разбрызгиваются, следовательно, КИП уменьшается. При увеличении расхода N_2 происходит уменьшение значений тока для максимального КИП. Для $R_{N_2}=55$ л/мин максимальный КИП=56% соответствует $I=600$ А, для $R_{N_2}=50$ л/мин максимальный КИП=54% соответствует $I=650$ А.

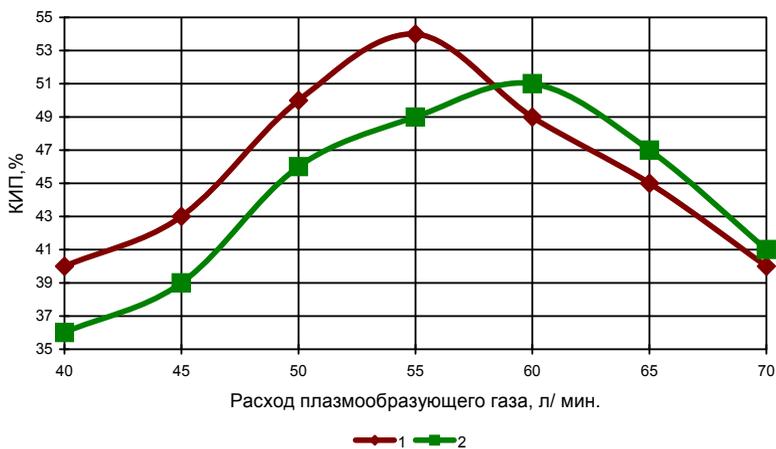


Рис. 1.17. Зависимость КИП, % от расхода плазмообразующего газа N_2 для порошков ZrO_2 :
 1 – с фракцией < 50 мкм; 2 – с фракцией 50–63 мкм; ($L=100$ мм; $I=500$ А;
 $R_{пор.}=4,5$ кг/час)

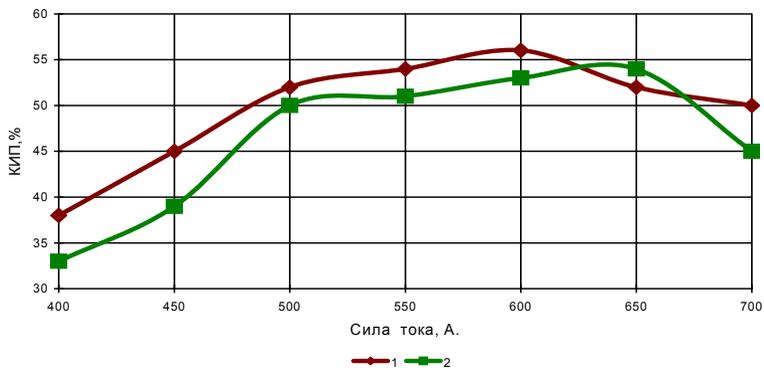


Рис. 1.18. Зависимость КИП, % от силы тока электрической дуги I, А для порошков ZrO_2 :
 1 – с расходом плазмообразующего газа N_2 $R_N=55$ л/мин; 2 – с $R_N=50$ л/мин;
 ($L=100$ мм, $R_{пор.}=4,5$ кг/час, с фракцией < 50 мкм)

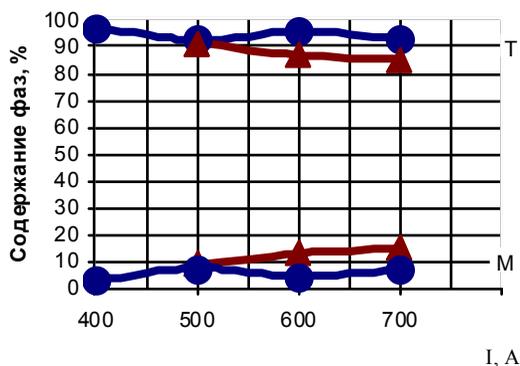


Рис. 1.19. Влияние тока и размеров частиц порошка на фазовый состав при напылении покрытий на основе ZrO_2 ($R_{N_2}=55$ л/мин, $L=110$ мм, $R_{пор.}=2$ кг/ч)

Для различных фракций порошка ZrO_2 (<50 мкм, 50–63 мкм) при различных токах дуги I (400 А, 500 А, 600 А, 700А) было измерено процентное содержание фаз в порошке. При увеличении размера фракции с <50 мкм до 50–63 мкм в покрытии уменьшится количество тетрагональной фазы (рис. 1.19), приводящее к ухудшению удар-

ной вязкости. Влияние расхода подачи порошка на КИП показано на рис. 1.20. Так как в формировании покрытия принимают участие все частицы в плазменной струе, то наилучшими свойствами будут обладать покрытия, отвечающие плазменным режимам, где доля расплавленных частиц в струе и их концентрация максимальны. Для определенных выше оптимальных режимов максимальный КИП соответствует расходу порошка 4 кг/ч, при дальнейшем увеличении расхода КИП уменьшается, поскольку тепловой энергии плазменной струи не хватает для расплавления всех подаваемых в струю частиц. С увеличением степени охлаждения при одинаковых скоростях подачи порошка КИП уменьшается [1–5].

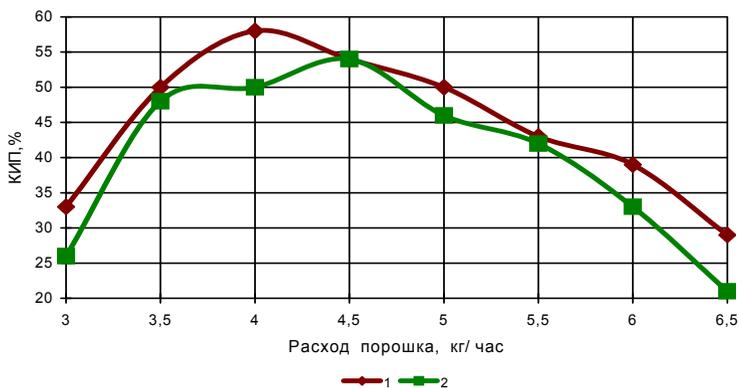


Рис. 1.20. Зависимость КИП, % от расхода порошка $R_{\text{пор}}$, кг/час для порошков ZrO_2 : 1 – с фракцией < 50 мкм; 2 – с фракцией 50–63 мкм ($L=100$ мм; $I=600$ А; $R_{N_2}=55$ л/мин)

В результате проведенной оптимизации отработаны режимы напыления APS (плазменное напыление на воздухе) процесса для материалов ZrO_2 . Оптимизация параметров напыления проводилась на основании получения максимального коэффициента использования материала. На оптимальных режимах для ZrO_2 (расход плазмообразующего газа азота – 55 л/мин, ток – 600А, дистанция напыления–100 мм, фракция порошка <50 мкм, расход порошка 4,0 кг/час) получены покрытия с КИП – 58%. На рис. 1.21 приведено РЭМ-изображение поперечного сечения покрытия, полученного при напылении на оптимальных режимах.

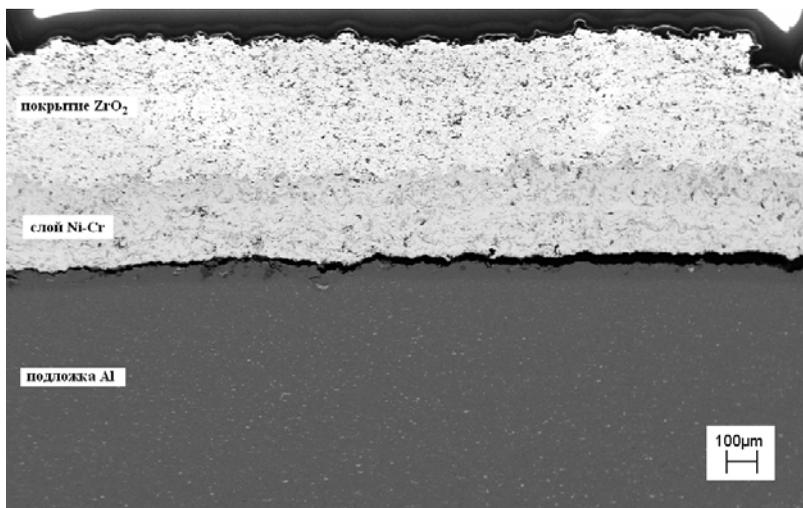


Рис. 1.21. РЭМ-изображение поперечного сечения покрытия, полученного при напылении на оптимальных режимах

1.5. Оптимизация процесса напыления двухслойных композиционных покрытий – вязкий металлический слой Ni-CrAlY и твердый слой из ZrO₂

Основная функция подслоя в антимиоритных покрытиях – это пластическая релаксация напряжений, возникающих из-за несогласованного изменения объемов керамических и металлических материалов при нагреве и охлаждении изделия [15–18]. Так как пластичность сплавов катастрофически уменьшается в результате их высокотемпературного окисления, а слой керамики является проницаемым для газов, материал подслоя должен обладать высокой жаростойкостью и ударной вязкостью. Для элементов экранной противометеорной защиты уменьшение пластичности подслоя вследствие окисления является основным зависящим от времени фактором, который уменьшает работоспособность покрытия. Более того, образование на границе раздела металл-керамика оксидной пленки, вязкость разрушения

которой заметно меньше, чем у ЧСДЦ, служат основным источником появления очагов зарождения трещин в покрытии [19].

Таким образом, проблема формирования подслоя сцепления для антимиоритных сводится к решению двух основных задач:

1) обеспечение необходимой пластичности подслоя в рабочем интервале температур;

2) обеспечение его жаростойкости.

Комплексное решение данных задач затруднено рядом обстоятельств. Во-первых, увеличение жаростойкости сплавов на основе никеля путем повышения концентрации образующих защитные пленки элементов: алюминия, хрома неизбежно сопровождается резким снижением пластичности сплава. Налицо необходимость жесткой оптимизации химического и фазового состава сплава, а также технологии нанесения подслоя. Во-вторых, такая оптимизация не имеет общего решения. Конкретные материалы подложки и внешнего керамического слоя, характерные геометрические размеры изделия и покрытия, требования по долговечности и надежности изделия делают необходимым специальные разработки для характерных групп деталей или даже отдельно взятого изделия.

Высокая жаростойкость рассматриваемых сплавов и покрытий обусловлена формированием на их поверхности сплошной оксидной пленки, препятствующей взаимодействию агрессивной среды с материалом. Для большинства жаростойких сплавов такой защитной пленкой является пленка оксида алюминия Al_2O_3 , модифицированная в той или иной степени оксидами других компонентов сплава [14, 18]. Пленка оксида хрома Cr_2O_3 , имеющая более высокую вязкость разрушения [19], по сравнению с Al_2O_3 , имеет ряд недостатков – склонность к испарению оксида хрома в окислительной среде при температурах более 1370 К; меньшую скорость образования из-за невысокой диффузионной подвижности хрома по сравнению с алюминием. Наиболее важным является то, что хром способствует образованию оксида Al_2O_3 в никель-алюминиевом покрытии, в значительной мере увеличивая активность алюминия. Наконец, хром может подвергаться внутреннему окислению и стимулировать образование оксидов Al_2O_3 [20].

С точки зрения оптимизации содержания алюминия и хрома в антимиоритном покрытии важным является тот факт, что суще-

ствует предельная концентрация алюминия в сплаве, которая необходима для образования сплошного защитного слоя оксида Al_2O_3 . Величина предельной концентрации алюминия увеличивается с ростом температуры испытаний и снижается при увеличении концентрации хрома [21]. При содержании в сплаве алюминия меньше предельного формируется пористый многослойный оксид, внутренний слой которого обогащен Al_2O_3 . Внешний слой представляет собой оксид никеля NiO либо шпинели, обогащенной алюминием и хромом, который легко отслаивается от подложки и не является препятствием для окисления сплава. Более того, недостаточное количество алюминия может привести к ускорению окисления сплава за счет увеличения концентрации дефектов в пленке, создаваемого ионами Al^{3+} , и соответствующего увеличения скорости диффузии в ней ионов Ni^{2+} [22].

Современные сплавы на основе никеля используемые для нанесения антиметиоритных покрытий, обычно содержат 6–12% Al, 20–30% Cr, а также 0,15–1,0% реактивного элемента (иттрия, иттербия, гафния, церия, лантана и др.). Содержание алюминия всегда больше, чем в покрываемом сплаве–подложке, что обеспечивает увеличение жаростойкости материала. Однако, по этой же причине, сплав покрытия оказывается более хрупким, чем материал подложки. Хрупкое покрытие является источником зарождения усталостных трещин, и, если усталостное разрушение изделия не является прямым следствием окисления, то всегда приводит к уменьшению циклической прочности сплавов. Хром значительно слабее снижает пластичность сплавов, поэтому увеличение его содержания свыше 20% позволило снизить концентрацию алюминия, сохранив необходимые жаростойкость и пластичность материала. В соответствии с диаграммой состояния NiCrAlY–покрытие представляет собой матрицу из γ –твердого раствора на основе Ni выделений β –фазы (NiAl), а также раствора никеля в хrome (α –Cr). При высокотемпературной выдержке (>1270 K) в γ –матрице происходят выделения дисперсной γ' –фазы (Ni_3Al) по реакции ($\gamma + \beta \xrightarrow{\leftarrow} \gamma' + \alpha$) [25]. Где γ' –фаза обладает жаростойкостью, средней между β –фазой и γ –Ni [24], однако ее дисперсные выделения значительно снижают диффузионную подвижность элементов в сплаве,

что благоприятно сказывается на общей жаростойкости материала. Влияние реактивных элементов (иттрия, иттербия, гафния, циркония, лантаноидов и др.) на жаростойкость рассматриваемых сплавов обусловлено модифицирующим их воздействием на защитную оксидную пленку, а также изменением диффузионной подвижности атомов в сплаве. Для реализации защитных свойств оксидная пленка должна иметь: 1) низкую проницаемость для компонентов среды и сплава, что обеспечивает медленный рост ее толщины; 2) высокие физико-механические свойства, согласованные со свойствами металла-подложки, что необходимо для сохранения адгезии пленки в условиях частых теплосмен. Характерной особенностью окисления сплавов металл– хром–алюминий является встречная диффузия через оксидную пленку алюминия по направлению к внешней границе пленки и кислорода в сплав [25, 26]. В результате образование новых зерен оксидов происходит как на поверхности пленки, так и внутри нее, т.е. на границах зерен уже существующих оксидов и на границе пленка–сплав. Уменьшение размеров зерен приводит к большему увеличению скорости диффузии кислорода, чем алюминия, что связано с диффузией междоузельных атомов по границам зерен, однако данные величины скорости диффузии остаются соизмеримыми и механизм формирования оксидной пленки принципиально не меняется, по-прежнему присутствует внутреннее окисление [17]. При этом над богатой алюминием β -фазой сплава образуется преимущественно пленка из γ - Al_2O_3 , над γ -фазой – оксидная пленка шпинельного типа [18]. Наиболее значительным следствием внутреннего окисления в рассматриваемой пленке на жаростойких сплавах является увеличение ее объема, которое приводит к образованию сжимающих напряжений, главным образом, на границе раздела пленка–сплав и образованию несплошностей на границе раздела. Считают, что именно эти несплошности инициируют отслаивание пленки при последующих теплосменах [17]. Увеличение жаростойкости сплавов при введении небольших добавок реактивных элементов – иттрия, циркония, гафния и др. связывают, в первую очередь, с резким ростом адгезионной прочности оксидной пленки при термочиклировании. Полагают, что причиной является резкое снижение скорости диффузии в пленке, в результате чего внутреннее окис-

ление переходит во внешнее [19–21]. В этом случае оксидная пленка растет главным образом за счет диффузии кислорода. Поэтому пленка имеет мелкозернистую структуру столбчатых кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и лишь близ ее внешней границы формируются равноосные кристаллы. С увеличением концентрации реактивного элемента образование новых зерен оксидов внутри пленки замедляется и при содержании иттрия более 0,82% прекращается полностью, однако одновременно увеличивается скорость диффузии кислорода [17]. Последнее вызвано измельчением зерна сплава и оксидной пленки, а также образованием богатых иттрием фаз типа Ni_5Y , Ni_9Y , $\text{Ni}_3\text{Al}_2\text{Y}$, $(\text{NiCo})_{4,25}\text{Al}_{0,15}\text{Y}$, которые обладают низкой стойкостью к высокотемпературному окислению. Это должно учитываться при оптимизации содержания редкоземельных металлов (РЗМ) в сплаве. Таким образом, следствием введения реактивных элементов в антиметиоритный сплав является отсутствие напряжений в пленке, вызываемых внутренним окислением.

Введение в сплавы в качестве реактивных элементов РЗМ приводит к стабилизации в оксидной пленке $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, который обладает лучшими защитными свойствами, чем $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, так как более стоек к перепадам температур [20]. Ряд исследователей считают, что увеличение адгезионной прочности оксидной пленки на жаростойких сплавах при введении реактивных элементов обусловлено увеличением их механических свойств за счет формирования более мелкого зерна оксида. С одной стороны, это вызвано мелкозернистой структурой сплава, формируемой при выделении иттрия (при содержании более 0,3%) на границах зерен сплава с образованием субзеренной структуры сплава [21]. С другой стороны, резкое увеличение скорости диффузии алюминия и хрома в сплаве по границам, образованным выделениями реактивных элементов, а также высокая реакционная способность самих добавок приводит к увеличению центров окисления на поверхности сплава, что сопровождается быстрым образованием мелкозернистой пленки оксида [19]. Внутренний слой такой пленки, прилегающий к сплаву, обычно обогащен иттрием, что, согласно теоретическим расчетам, заметно увеличивает адгезию оксидной пленки к сплаву. Для большинства рассмотренных ранее механизмов влияния реактивных элементов на жаростойкость сплавов именно металлические

добавки, а не их оксиды, ответственны за улучшение свойств сплавов.

Однако увеличение концентрации реактивного элемента ограничено процессами охрупчивания сплава и ростом скорости диффузии кислорода. Поэтому большинство MCrAlY сплавов имеют ограничения по содержанию кислорода до 0,05% и в качестве основных методов нанесения покрытий представляется целесообразным использовать напыление в динамическом вакууме (VPS), а при отсутствии такой возможности использование насадок для плазмотронов с контролируемой атмосферой.

Диффузионное взаимодействие покрытия с металлом основы приводит к уменьшению концентрации легирующих элементов в покрытии и образованию фаз с меньшим сопротивлением окислению. В некоторых случаях такое взаимодействие приводит к возникновению пор (эффект Киркендалла) и снижению адгезии покрытия [15]. Оказанные процессы приводят к снижению его срока службы, поэтому диффузионное взаимодействие с основой рассматривается как один из механизмов разрушения покрытия. Диффузионное взаимодействие покрытия с основой сопровождается образованием двух, в некоторой степени условных, зон: зоны покрытия вблизи основы (внешней диффузионной зоны) и зоны основы вблизи покрытия (внутренней диффузионной зоны) [13]. При этом внешняя диффузионная зона наиболее интенсивно обедняется алюминием [14]. Содержание алюминия в сплаве–основе в значительной мере определяет скорость его диффузии и может влиять даже на саму возможность применения покрытия NiCrAl . С другой стороны, на диффузионную подвижность атомов алюминия влияет фазовый состав покрытия. Так, диффузия алюминия затруднена в системах NiCrAl ввиду высокой термодинамической стабильности β -фаз NiAl . С другой стороны, даже в отсутствие диффузии более жаростойкое, но всегда более хрупкое покрытие приводит к появлению дополнительного источника трещин на поверхности изделия. Тем не менее, возможность их распространения в основу, в значительной мере зависит от степени диффузионного взаимодействия с ней покрытия. Для уменьшения диффузионного взаимодействия покрытия с основой при высоких

температурах необходимо оптимизировать структуры покрытия и режимы плазменного напыления.

Итак, из всего вышесказанного следует, что качественные антиметаллитные покрытия на основе частичного стабилизированного диоксида циркония и никель–хром–алюминий–итриевого сплава необходимо формировать из материалов с равномерным химическим и фазовым составом по сечению исходных порошков, с максимальным количеством тетрагональной фазы и минимальным размером зерна фазовых включений, со строго определенным размером и морфологией частиц исходного порошка.

Оптимизация напыления NiCrAl проводилась по методике, описанной в источниках [25]. На первом этапе проводилась оптимизация на основании получения максимального коэффициента использования материала. Вначале КИП определяли при различных значениях тока (300–650 А, с интервалом 50 А) и расходах плазмообразующего газа R_{N_2} (45; 50) л/мин, но с постоянной дистанцией напыления $L=110$ мм (рис. 1.22).

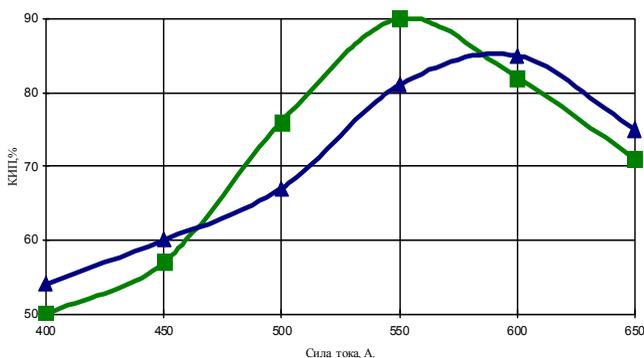


Рис. 1.22. Зависимость КИП, % от силы тока электрической дуги I , А для порошков NiCrAl с различными расходами плазмообразующего газа R_{N_2} (50 л/мин; 45 л/мин; ($L=110$ мм, $R_{пор.}=4,5$ кг/час, фракция порошка 40...63 мкм)

Увеличение тока и расхода плазмообразующего газа (рис. 1.22) до определенных значений приводят к увеличению КИП, т.к. эти параметры влияют на степень проплавления порошка [26]. Дальнейшее их увеличение приводит к тому, что частицы перегреваются и при ударе о подложку разбрызгиваются, следовательно, КИП уменьшается. При увеличении расхода N_2 происходит

уменьшение значений тока для максимального КИП. Для $R_{N_2}=50$ л/мин максимальный КИМ=90% соответствует $I=550$ А, для $R_{N_2}=45$ л/мин максимальный КИП=85% соответствует $I=600$ А.

Похожая тенденция сохраняется и при изменении дистанции напыления (рис. 1. 23) при оптимизации значения расхода N_2 и тока (в нашем случае $R_{N_2}=50$ л/мин, $I=550$ А).

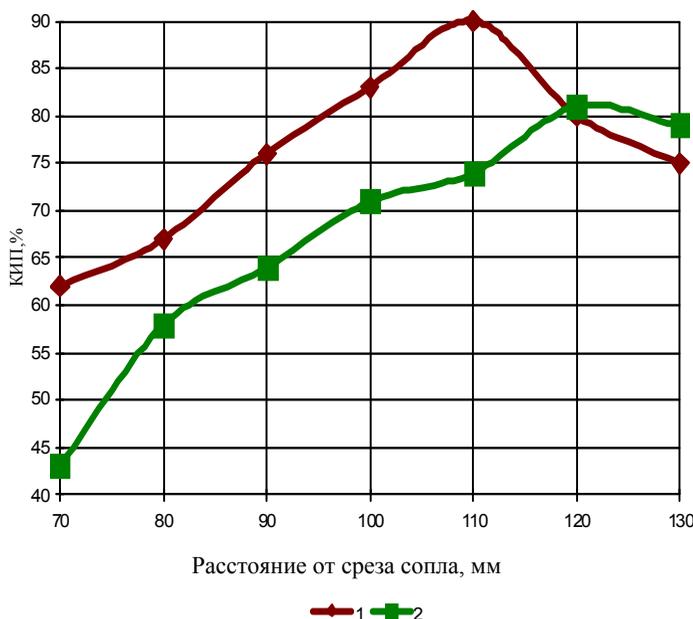


Рис. 1.23. Зависимость КИП, % от дистанции напыления L , мм для порошков NiCrAlI:

1 – с фракцией 40...63 мкм; 2 – с фракцией 63...100 мкм

($I=550$ А, $R_{N_2}=50$ л/мин, $R_{пор.}=4,5$ кг/час)

При малых дистанциях напыления частица не успевает достаточно нагреться и достигает подложки с температурой $<t_{пл}$. В нашем случае возрастание КИП идет до $L=110$ мм, дальнейшее увеличение дистанции напыления приводит к тому, что частица из-за длительного нахождения в струе переплавляется и при ударе о подложку разбрызгивается, соответственно КИП падает [27]. На оптимальных режимах для NiCrAlI (расход плазмообразующего газа азота – 50 л/мин, ток – 550 А,

дистанция напыления – 110 мм, фракция порошка 40–63 мкм, расход порошка 4,5 кг/час) получены покрытия с КИП – 91%.

На рис. 1.24 приведен сравнительный анализ зависимости КИП NiCr, NiAl и NiCrAlI от дистанции напыления. Сравнительный анализ зависимости КИП NiCr, NiAl и NiCrAlI от дистанции напыления показывает, что при аналогичном характере кривых представленных зависимостей по абсолютной величине значения КИП выше при оптимальных режимах для порошка NiCrAlI, что можно объяснить более высокой пластичностью и адгезионной прочностью данного сплава.

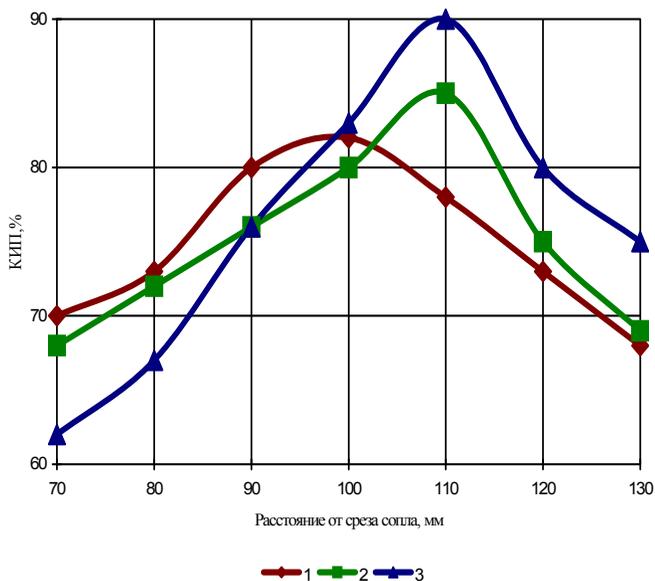


Рис. 1.24. Зависимость КИП, % от дистанции напыления L, мм для порошков, с фракцией 40...63 мкм и расходом порошка 4,5 кг/час:

1 – NiAl расход плазмообразующего газа азота – 45 л/мин, ток – 500А; 2, 3 – NiCr и NiCrAlI расход плазмообразующего газа азота – 50 л/мин, ток – 550А

В процессе плазменного напыления действует большое число факторов, оказывающих влияние на свойства получаемых покрытий. Важнейшими из них при прочих равных условиях являются: расход плазмообразующего и транспортирующего газов, расход распыляемого порошка, ток электрической дуги (подводимая мощность), дистанция напыления, скорость перемещения подложки [28]. В качестве примера на рис. 1.25–1.29 представлен характер

зависимостей эффективности плазменного напыления твердого комбинированного слоя на основе диоксида циркония на подслое из никельхрома, характеризовать которые можно с помощью коэффициента использования распыляемого материала (порошка) КИП, % от перечисленных условий напыления. Зависимость КИП от дистанции напыления показана на рис. 1.25. При малых дистанциях напыления частица не успевает достаточно нагреться и достигает подложки с температурой $< T_{пл}$.

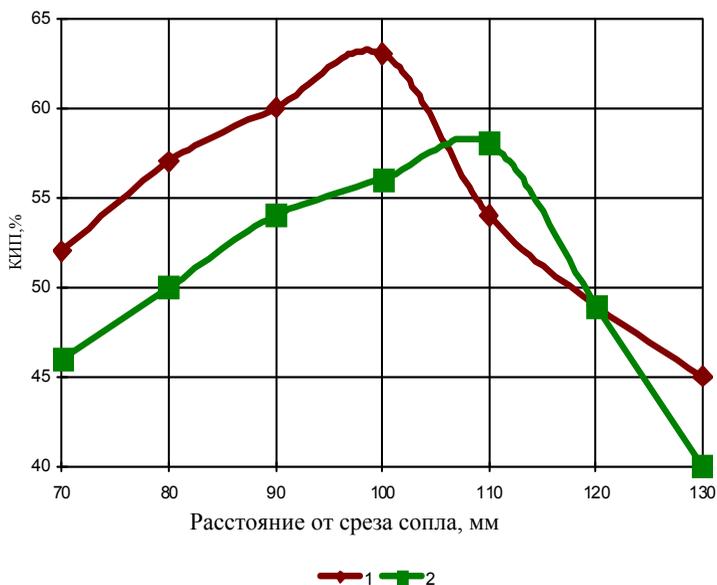


Рис. 1.25. Зависимость КИП, % от дистанции напыления L , мм для порошков ZrO_2 :
 1 – с фракцией < 50 мкм; 2 – с фракцией 50–63 мкм;
 ($I=500$ А, $R_{N_2}=50$ л/мин, $R_{пор.}=4,5$ кг/час)

В нашем случае возрастание КИП идет до $L=100$ мм для порошков ZrO_2 с фракцией < 50 мкм и до $L=110$ мм с фракцией 50–63 мкм, дальнейшее увеличение дистанции напыления приводит к тому, что частица из-за длительного нахождения в струе переплавляется и при ударе о подложку разбрызгивается, соответственно КИП падает [29]. Увеличение тока и расхода плазмообразующего газа (рис. 1. 26 и 1.27) до определенных значений при

водят к увеличению КИП, т.к. эти параметры влияют на степень проплавления порошка [29]. Дальнейшее их увеличение приводит к тому, что частицы перегреваются и при ударе о подложку разбрызгиваются, следовательно, КИП уменьшается. При увеличении расхода N_2 происходит уменьшение значений тока для максимального КИП. Для $R_{N_2}=55$ л/мин максимальный КИП=66% соответствует $I=600$ А, для $R_{N_2}=50$ л/мин максимальный КИП=62% соответствует $I=650$ А.

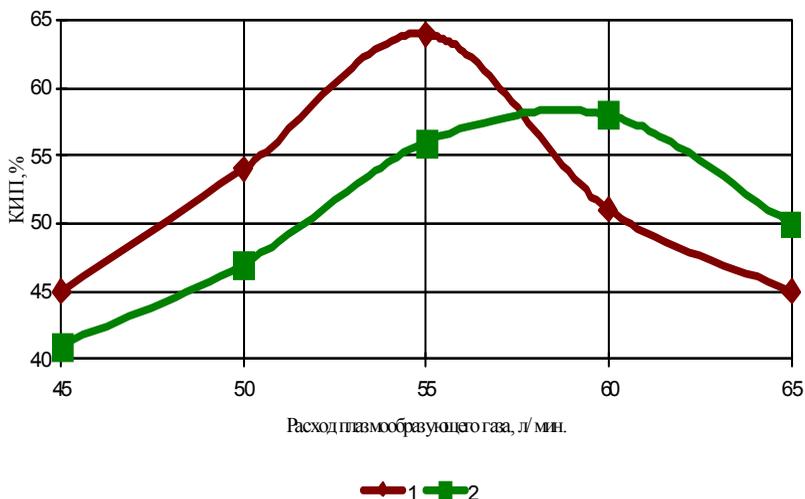


Рис. 1.26. Зависимость КИП, % от расхода плазмобразующего газа N_2 для порошков ZrO_2 :
 1 – с фракцией < 50 мкм; 2 – с фракцией 50–63 мкм;
 ($L=100$ мм; $I=500$ А; $R_{пор.}=4,5$ кг/час)

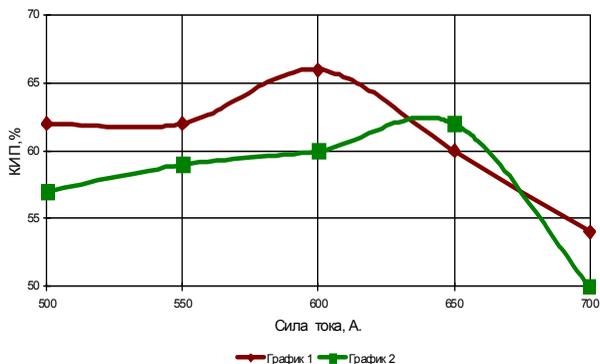


Рис. 1.27. Зависимость КИП, % от силы тока электрической дуги I, А для порошков ZrO_2 :

1 – с расходом плазмообразующего газа N_2 $R_{N_2}=55$ л/мин; 2 – с $R_N=50$ л/мин; ($L=100$ мм, $R_{пор.}=4,5$ кг/час, с фракцией < 50 мкм)

Для различных фракций порошка ZrO_2 (<50 мкм, 50–63 мкм) при различных токах дуги I (400 А, 500 А, 600 А, 700 А) было измерено процентное содержание фаз в порошке. При увеличении размера фракции с <50 мкм до 50–63 мкм в покрытии уменьшится количество тетрагональной фазы (рис. 1.28), приводящее к ухудшению ударной вязкости.

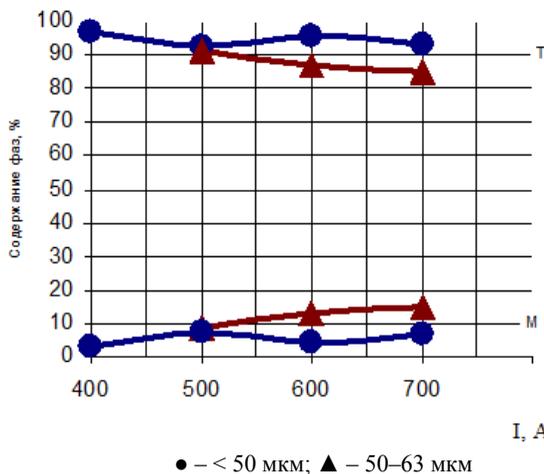


Рис. 1.28. Влияние тока и размеров частиц порошка на фазовый состав при напылении покрытий на основе ZrO_2 ($R_{N_2}=55$ л/мин, $L=110$ мм, $R_{пор.}=2$ кг/ч)

Влияние расхода подачи порошка на КИП показано на рис. 1.29.

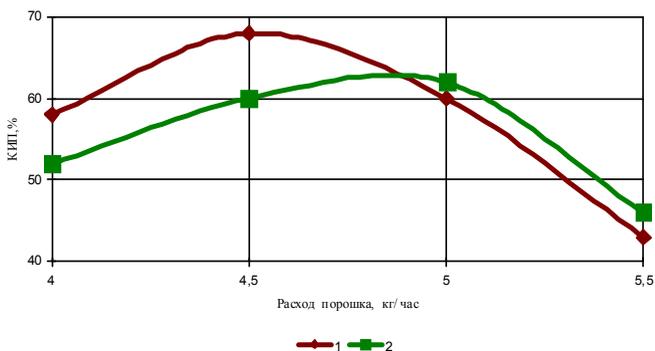


Рис. 1.29. Зависимость КИП, % от расхода порошка $R_{\text{пор}}$, кг/час для порошков ZrO_2 :

1 – с фракцией < 50 мкм; 2 – с фракцией 50–63 мкм ($L=100$ мм; $I=600$ А; $R_{N_2}=55$ л/мин)

Так как в формировании покрытия принимают участие все частицы в плазменной струе, то наилучшими свойствами будут обладать покрытия, отвечающие плазменным режимам, где доля расплавленных частиц в струе и их концентрация максимальны.

Для определенных выше оптимальных режимов максимальный КИП соответствует расходу порошка 4,5 кг/ч, при дальнейшем увеличении расхода КИП уменьшается, поскольку тепловой энергии плазменной струи не хватает для расплавления всех подаваемых в струю частиц. С увеличением степени охлаждения при одинаковых скоростях подачи порошка КИП уменьшается [29].

В результате проведенной оптимизации отработаны режимы напыления APS (плазменное напыление на воздухе) процесса для материалов ZrO_2 . Оптимизация параметров напыления проводилась на основании получения максимального коэффициента использования материала. На оптимальных режимах для ZrO_2 (расход плазмообразующего газа азота – 55 л/мин, ток – 600А, дистанция напыления – 100 мм, фракция порошка < 50 мкм, расход порошка 4,5 кг/час) получены покрытия с КИП – 68 %. На рис. 1.30 приведено РЭМ-изображение поперечного сечения покрытия, полученного при напылении на оптимальных режимах.

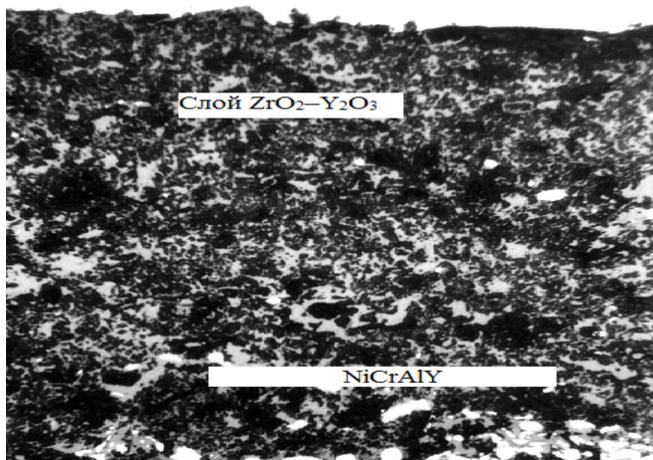


Рис. 1.30. РЭМ-изображение поперечного сечения покрытия, полученного при напылении на оптимальных режимах

1.6. Разработка технологических принципов формирования двухслойных композиционных покрытий – вязкий металлический слой никель – хром – алюминий – иттрий и твердый комбинированный слой оксида циркония

Сравнительные результаты формирования двухслойных композиционных покрытий с твердым комбинированным слоем ZrO_2 и вязкими металлическими слоями на основе NiCr, NiAl и NiCrAlY показывают преимущество NiCrAlY. В случае применения NiCrAlY прочность сцепления возрастает в 1,3–1,5 раза и максимальный КИП увеличивается с 58% до 68%, что существенно, поскольку стоимость 1 кг порошка $ZrO_2-Y_2O_3$ около 60–100 долларов США. На рис. 1.1 и 1.2 представлены результаты по влиянию различных вязких металлических слоев на коэффициент использования порошка и прочность сцепления напыленных антимиооритных покрытий. Как видно из рис. 1.1 и 1.2 антимиооритные покрытия с вязким металлическим слоем на основе NiCrAlY показали прочность сцепления в 1,3–1,5 выше, чем при напылении NiCr и NiAl. Одними из наиболее важных факторов, влияющих на прочность сцепления плазменных покрытий после напыления, являются остаточные на-

пряжения. У плазменных покрытий из-за большой разницы коэффициентов термического расширения алюминиевой основы и вязких металлических слоев на основе NiCr и NiAl, остаточные напряжения в покрытии достаточно высоки и присутствует выраженная граница раздела, все это приводит к невысокой прочности сцепления по сравнению с NiCrAlY.

Для получения качественных покрытий с повышенной прочностью и износостойкостью должно уделять внимание всем этапам нанесения композиций, включая подготовку подложки, порошков и их плазменному распылению. Для очистки и активации поверхности подложки на нее воздействуют струей абразивного материала. При выполнении операции модели элементов экранов размещают в рабочей камере абразивно-пневматической установки. В качестве абразива рекомендуется электрокорунд, позволяющий получать развитый микрорельеф подготавливаемой поверхности и в меньшей степени загрязняющий подложку в сравнении с карбидом кремния. С целью предотвращения образования поверхностных трещин, снижающих усталостные характеристики изделия, не рекомендуется применять чрезмерно высокое давление сжатого воздуха, транспортирующего абразив ($p \leq 0,6$ МПа). После струйно-абразивной подготовки поверхности изделия его обдувают сжатым воздухом. При попадании масла или влаги на подготовленную поверхность ее необходимо очистить смоченной в этиловом спирте салфеткой с повторением струйно-абразивной обработки. Для удаления следов абразива с поверхности применяют ультразвуковую очистку изделия в этиловом спирте. Наряду с упомянутой подготовкой поверхности для увеличения адгезионной прочности покрытий и снижения остаточных напряжений в системе “покрытие – подложка” целесообразно предварительное напыление подслоя. При этом подслоя должен характеризоваться повышенной прочностью сцепления с подложкой, достаточной пластичностью и коэффициентом термического расширения, соответствующим аналогичному коэффициенту основного слоя покрытия ($\alpha_{\text{подслоя}} \approx \alpha_{\text{осн. слоя}}$). Как показали исследования, при нанесении покрытий типа ZrO₂ эффективно напыление подслоя NiCrAlY толщиной 0,1–0,2 мм. Структурные элементы рабочей поверхности нанесенных материалов должны распределяться равномерно. Это обеспечивается при-

менением исходных композиционных материалов в виде порошков, распыляемых высокотемпературной струей плазмы. Каждая частица порошка представляет собой композицию структурных элементов покрытий. Размер частиц распыляемого порошка во многом формирует свойства покрытия, стабильность фракции – пределы изменения свойств. Рассев порошка на фракции осуществляют на приборах ситового анализа или в классификаторах порошка. Предпочтительные размеры частиц порошка для плазменного напыления подслоев NiCrAlY 40–63 мкм, основного слоя ZrO₂ составляют менее 50 мкм. Известно, что защитные свойства многослойных композиционных плазменных покрытий зависят от их толщины. Увеличение этого параметра способствует улучшению защитных свойств. Однако пределы увеличения ограничены возрастающими остаточными напряжениями, вызывающими отрицательный эффект. С учетом международного опыта и наших исследований толщина многослойных композиционных плазменных покрытий на основе ZrO₂ составляет 0,5–0,6 мм. Рекомендации по толщине покрытий связаны с необходимостью предусматривать припуск на механическую обработку деталей. Одним из основных этапов предлагаемой технологии является послойная импульсно-плазменная обработка полученного напылением материала. Указанная операция выполняется на специальном оборудовании, которое представляет собой квазистационарный сильноточный плазменный ускоритель в вакуумной камере. Энергетический уровень импульсных воздействий на слои покрытия регулируется изменением дистанции обработки. Технологический вариант установки должен иметь оснастку, которая обеспечивает минимальные затраты времени на регулировку режимов импульсно-плазменной обработки, снятие и установку обрабатываемых изделий.

Таким образом, из всего выше сказанного следует, что оптимизация параметров напыления антиметиоритных покрытий на основе диоксида циркония проводилась на основании получения максимального коэффициента использования материала, максимальных прочностных характеристик и минимальной пористости. На основе проведенных ранее исследований оптимизирован состав многослойных композиционных покрытий. Подробно рассмотрен процесс формирования вязкого металлического слоя на основеникель–

алюминий, никель–хром, никель– хром–алюминий – иттрий. Проведена оптимизация параметров APS процесса (плазменное напыление на воздухе) этих материалов для формирования вязкого металлического слоя. Проведена оптимизация параметров APS процесса для оксид циркония, частично стабилизированный оксидом иттрия. Проведены исследования влияния параметров плазменной струи (ток, дистанция напыления, расход плазмообразующего газа азота), фракционного состава исходного порошка и степени охлаждения сжатым воздухом на характеристики антиметиоритных покрытий.

На оптимальных режимах формирования двухслойного композиционного покрытия – вязкий металлический слой NiAl и твердый комбинированный слой ZrO₂ (ток дуги – 600 А; дистанция напыления – 110 мм; расход плазмообразующего газа азота –50 л/мин; фракционный состав порошка диоксида циркония <50 мкм; расход сжатого воздуха для охлаждения 1 м³/мин; p=4 атм) мы получаем антиметиоритных покрытий на основе диоксида циркония с коэффициентом использования материала –62%; общая пористость керамического слоя – 6%.

На оптимальных режимах формирования двухслойного композиционного покрытия – вязкий металлический слой NiCr и твердый комбинированный слой ZrO₂ (ток дуги – 600А; дистанция напыления – 100 мм; расход плазмообразующего газа азота – 55 л/мин; фракционный состав порошка диоксида циркония <50 мкм; расход сжатого воздуха для охлаждения 1 м³/мин; p=4 атм) мы получаем антиметиоритных покрытий на основе диоксида циркония с коэффициентом использования материала – 58%. На оптимальных режимах формирования двухслойного композиционного покрытия – вязкий металлический слой NiCrAlY и твердый комбинированный слой ZrO₂ (ток дуги – 600А; дистанция напыления – 100 мм; расход плазмообразующего газа азота – 55 л/мин; фракционный состав порошка оксида циркония <50 мкм; расход сжатого воздуха для охлаждения 1 м³/мин; p=4 атм, расход порошка 4,5 кг/час) мы получаем антиметиоритных покрытий на основе оксида циркония с коэффициентом использования материала – 68%. Разработаны технологические принципы формирования двухслойных композиционных покрытий –

вязкий металлический слой никель–хром–алюминий–итрий и твердый комбинированный слой оксид циркония.

Использование сплавов на основе никель–алюминий–хром–реактивный элемент (М-кролей) в качестве вязкого металлического слоя для напыления композиционных многослойных покрытий по мнению авторов значительно улучшат эксплуатационные характеристики моделей элементов экранов противометеорной защиты.

Разработана технологическая документация (технологическая инструкция и техпроцесс) напыления на модели элементов экранов оптимизированных по составу многослойных композиционных покрытий повышенной стойкости для противометеорной защиты.

ГЛАВА 2. ИЗНОСОСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ

2.1. Анализ известных процессов получения композиционных материалов на основе оксидной керамики с включениями твердой смазки для газотермического напыления износостойких покрытий

Покрытия на основе оксида алюминия–оксида титана с добавками твердых смазок отличаются от покрытий из чистых оксидов лучшей пластичностью и повышенной стойкостью по отношению к ударным нагрузкам, а также обладают меньшими значениями пористости, равномерностью структуры и изотропностью свойств [1, 4, 11–13, 30–33]. Снижение пористости покрытий системы объясняется тем, что при введении в высокотемпературную газовую струю композиционного материала в первую очередь плавится твердая смазка и обволакивает зерна оксида. Так как температура плавления твердых смазок меньше температуры плавления оксидов, то такое распределение компонентов в частице способствует лучшему «заплавлению» пор между частицами оксидов в покрытии, вследствие чего пористость покрытий уменьшается. Физико–механические свойства оксидных двух и более компонентных покрытий существенно зависят от распределения компонентов в исходном порошке и формы частиц порошка. При этом равномерное распределение компонентов в порошке является одним из условий получения однородного по составу покрытия. В настоящее время наиболее распространенными способами приготовления композиционных оксидных порошков для нанесения покрытий являются:

- механическое смешивание компонентов;
- высокотемпературный синтез;
- совместное сплавление компонентов с последующим дроблением и рассеиванием;
- получение композиционных порошков методом «Геля»;
- конгломерирование компонентов с использованием связующих веществ [14].

Наиболее простым и легкодоступным является получение механических смесей, которые могут быть получены как

смешиванием в смешивающих устройствах различных компонентов определенной фракции, так и совместным помолом, в ходе которого одновременно осуществляется измельчение и смешивание компонентов порошка. Недостатком порошковых материалов, полученных данным способом, является низкий коэффициент использования материала при нанесении покрытий и несоответствие химического состава покрытий составу исходного порошка. Такой результат является следствием сегрегации компонентов порошка в плазменной струе [15]. При методе высокотемпературного синтеза исходную шихту, полученную совместным помолом и/или смешиванием исходных компонентов, прессуют в брикеты, а затем подвергают отжигу для удаления связующего вещества и спеканию при температуре 800–1700 °С. Конкретная температура спекания выбирается с учетом температур плавления компонентов порошка. Спеченные брикеты дробят и размалывают до требуемой фракции [10]. В отличие от способа подготовки порошка механическим смешиванием исходных компонентов, метод высокотемпературного синтеза позволяет получать покрытия, мало отличающиеся по химическому составу от исходного порошка. Недостатками способа является осколочная форма частиц, уменьшающая сыпучесть порошкового материала и малая удельная поверхность, что ухудшает прогрев частиц в плазменной струе. Метод получения композиционных оксидных порошковых материалов совместным сплавлением компонентов отличается от метода высокотемпературного синтеза тем, что не проводятся операции прессования и отжига, а вместо операции спекания проводится операция совместного плавления компонентов получаемого материала. Слитки сплавленного материала подвергают дроблению с последующим рассевом для выделения нужной фракции. Преимуществом таких порошков является высокая гомогенность распределения легирующего компонента в объеме частицы [34]. Покрытия, нанесенные из порошков, полученных данным способом, обладают более равномерным распределением компонентов в покрытии, по сравнению с покрытиями из порошков, полученных с использованием высокотемпературного синтеза. Недостатки порошков в данном случае те же, что и при методе высокотемпературного синтеза. При получении композиционных

оксидных порошков из гелиоксидов в водный раствор золя оксида (450–500 г/л) с аммиаком, в молярном отношении к золю оксида (равным 1,0) добавляют водную суспензию легирующего оксида, с размером частиц 1–3 мкм до образования смеси с требуемой плотностью и вязкостью. Полученную смесь в количестве 0,25–0,5 л вводят в 1,5 л инертного по отношению к воде органического растворителя, например – трихлорэтана. Образующиеся капли золя, содержащие легирующий оксид выпадают в осадок. Затем гель фильтруют в вакууме, сушат при 105 °С и прокаливают на воздухе при 900 °С. Покрытия, полученные из таких порошков, имеют высокую плотность и равномерное распределение элементов в покрытии [35]. Сферическая форма частиц улучшает их текучесть. Недостатком частиц порошков является их низкая удельная поверхность, что уменьшает прогрев частиц в плазменной струе. Кроме того, недостатками процесса является высокая стоимость зольей оксидов и сложность технологического процесса. Для получения композиционных порошков методом конгломерирования на связках в предварительно подготовленную шихту из компонентов материала вводят связующее вещество, например, натриево–силикатное стекло, полихлорвиниловый спирт и т.д. Затем шихту вместе со связующим веществом обрабатывают в специальных смесителях, например в шнековом смесителе [36]. Полученные конгломераты подвергают сушке и рассеву и/или протирке на ситах до получения конгломератов нужной фракции. Недостатком конгломерированных оксидных порошков является наличие клеевой составляющей с меньшей температурой плавления, чем температура частиц, составляющих конгломерат. Это приводит к ухудшению проплавления частиц в плазменной струе. В настоящее время широкое распространение получают композиционные, оксидные агломерированные порошки, представляющие собой образования, имеющие шарообразную форму и состоящие из мелкодисперсных компонентов размером 1–3 мкм и менее. Такие порошки вследствие развитой поверхности агломератов и их меньшей плотности быстрее проплавляются в плазменной струе и, что способствует химическому взаимодействию между частицами в агломерате и приводит к улучшению свойств покрытий. Порошковые композиционные оксидные материалы, полученные методом агломерирования,

широко используются для нанесения плазменных покрытий крупными зарубежными фирмами. Так, фирма «Metco» (США, для получения твердых, плотных керамических покрытий, обладающих повышенной стойкостью к износу и коррозии рекомендует применять порошки серий «Metco-131» и «Metco-131У», представляющие собой агломераты из частиц керамики размером около 1 мкм), фирма «Плазма-Техник АГ» (Швейцария) для нанесения высококачественных оксидных покрытий также рекомендуется применять композиционные агломерированные порошки [37].

В Институте порошковой металлургии (Республика Беларусь) изготовлены композиции, содержащие в своем составе карбиды и твердую смазку для напыления износостойких газотермических покрытий [38]. В ИЭС им. Е. О. Патона (Украина) разработан порошковый материал NiCr–BN для узлов триботехнического назначения, исследованы триботехнические характеристики (коэффициент трения, износ, температура в зоне трения) при нагрузке от 0,1 до 0,5 МПа и скорости скольжения 80–160 м/с [39]. Для применения в качестве антифрикционных покрытий в подвижных соединениях в институте им. А. А. Байкова (Российская Федерация) разработана большая гамма твердых смазок, Ni–графит, Cu–графит, Ni–Cu–графит, Ni–Cu–графит–BN, Ni–Fe₂O₃ [40]. Для получения антифрикционного покрытия на металле путем плазменного напыления в США разработан порошок с сердцевиной из твердого самосмазывающегося материала. Ядро порошка состоит из твердой смазки типа MoS₂ и графита (в нем могут содержаться также BN, CaF₂ и др.), оболочка – из мягкого легкоплавкого металла типа Ni, Co, Fe, Zn, Cu. Порошок применяется для напыления на стенки цилиндров двигателей внутреннего сгорания [41]. Композиционный материал может выпускаться в виде порошковой проволоки. В АО «Пермские моторы» использовали для напыления износостойкие покрытия на детали из Al с добавлением графита и талька (графит 2–10%, тальк 25–30%, ост. Al). Во Франции (Национальный центр г. Гренобль) также занимаются разработкой композиций на основе твердых смазок для плазменного напыления деталей автомобилей. Основными их классами являются слоистые материалы (графит, MoS₂), мягкие органические материалы (фторопласты) и мягкие неорганические материалы (CaF₂, BaF₂, BN), а так-

же композиции этих материалов (Ni–B, Ni–CaF₂, BN–CaF₂, NiCr–CaF₂, NiCr–BN–CaF₂) [42]. Наиболее устойчивым при плазменном напылении (не изменяющим фазовый состав) является BN–CaF₂. Одним из наиболее перспективных является C, образующий алмазоподобные пленки с высокой твердостью, износостойкостью, химической инертностью и низким коэффициентом трения. На японской фирме Nihon Kikagaku Kaishi разработана технология нанесения самосмазывающихся покрытий Ni–MoS₂, Ni–фторированный графит на детали автомобилей. В King Sand University (Саудовская Аравия) разработан композиционный материал Ni–C. Покрытия из этого материала наносятся методом плазменного напыления на детали дизельных двигателей. Коэффициент трения и износ увеличивается с 0,15 до 0,25 и с 0,5 до 4,5 мг соответственно при увеличении прилагаемой нагрузки от 1 до 10 кг. Адгезионная прочность покрытия находится в пределах от 10 до 85 кг/см², твердость от 100 до 150 HV. В Великобритании Em Corporation разрабатывают твердые смазки для применения в керамических двигателях [43]. Это, в основном, твердые смазки на основе графита, MoS₂, политетрафторэтилена. Наилучшим комплексом эксплуатационных характеристик обладают покрытия, в которые вводят до 20% графита, либо BN–плакированных никелем.

Анализ поставленных задач позволяет сделать основные выводы о том, что наиболее эффективным методом увеличения срока службы деталей является плазменное напыление износостойкого керамического покрытия на основе оксидной керамики с включениями твердой смазки [44]. При этом эксплуатационные свойства покрытий в значительной степени будут зависеть от свойств получаемого порошка. Таким образом, целью выполняемой работы является разработка и исследование процесса формирования плазменных покрытий из композиционных оксидных порошков и технологии их изготовления. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- исследовать основные факторы, влияющие на условия формирования плазменных оксидных покрытий;
- исследовать влияние свойств порошковых материалов на температуру и скорость частиц в плазменной струе;

- исследовать влияние свойств, структуры и фазового состава порошков на свойства, структуру и фазовый состав покрытий;
- разработать и внедрить в производство технологический процесс получения композиционных порошков на основе оксидной керамики с включениями твердой смазки;
- разработать и внедрить в производство технологический процесс плазменного напыления композиционных порошков и их последующей обработкой высококонцентрированными источниками энергии.

2.2. Исследование влияния количества твердой смазки, режимов гранулирования и сфероидизации на кинетику формирования композиционного материала на основе оксидной керамики с включениями твердой смазки

Одним из наиболее важных факторов, влияющих на физико-механические свойства получаемых агломератов, является применяемая в композиции твердая смазка. От его температур кипения и испарения, вязкости, плотности, смачиваемости будут в конечном счете (при оптимальных режимах гранулирования) зависеть структура и свойства агломератов. Наиболее часто применяемые материалы (графит, дисульфид молибдена, фторид кальция) [4, 12, 31, 45]. Графит имеет хорошие антифрикционные свойства в атмосферных условиях, но теряет их в вакууме инертных газов и сухой атмосфере. Это связано с внедрением адсорбированных газов в межплоскостные пространства графита и, следовательно, снижения связей в решетке. Критическая температура использования графита на воздухе определяется температурой начала его интенсивного окисления ($\approx 560^\circ\text{C}$). Но, если частицы графита ориентированы таким образом, что основные плоскости располагаются перпендикулярно или под углом к поверхности трения, то он может выступать как абразив (абразивный износ трущихся поверхностей). Графит не плавится при напылении. Может добавляться в покрытие в форме плакированных, либо конгломерированных порошков. Необходимо учесть во внимание ориентацию плоскостей по отношению к поверхности трения [12, 46]. Дисульфид молибдена обладает высокими антифрикционными свойствами, которые утрачиваются при адсорбции кислорода, водяных паров и т.п. Он имеет преимущества по

сравнению с графитом в вакууме и инертных газах. Критическая температура работы его в вакууме близка к температуре диссоциации (1000–1300°C), хотя на воздухе ограничена температура начала окисления (350–400°C). MoO_3 , образующийся при окислении, характеризуется абразивными свойствами, в то время как сульфидные включения могут вызывать коррозию материалов пар трения. Дисульфид Мо подвержен к окислению. Кроме того, может подвергаться диссоциации с образованием Mo_2S_3 и S. Интенсивность диссоциации зависит от состава газа. Так, в аргоне, она протекает при температурах 1330–1540°C, в водородсодержащих смесях начинается уже при 600°C. Это надо учитывать. MoS_2 может использоваться в качестве твердой смазки как часть механической смеси или композиционного порошка [12, 47]. Фторид кальция характеризуется высокой коррозионной стойкостью, низким давлением паров и низкой растворимостью в воде. Смазывающий эффект вызывается образованием ультратонких дисперсных продуктов его рафинирования, которое особенно интенсивно в присутствии кислорода и влаги. Наличие кислорода при повышенных температурах вызывает механическое разрушение CaF_2 и улучшает его смазочные свойства. Коэффициент термического расширения фторида кальция близок к никелевым и кобальтовым сплавам. Наиболее перспективен для работы на воздухе и при высоких температурах и нагрузках. Критическая температура работы CaF_2 зависит от температуры его окисления (800–900°C), кроме того, он может быть использован как сам, так и в смеси или эвтектики $\text{CaF}_2+\text{BaF}_2$. Фторид кальция – лучше всего подходит для процесса напыления, поскольку плавится при температуре 1418°C без диссоциации и не подвергается активному окислению. Может применяться в виде механических смесей или композиционных порошков [12, 48].

Гранулирование шихты проводили на оптимальных режимах работы ротационного гранулятора, обеспечивающих наибольший выход мелкодисперсных фракций: количество шихты в барабане – 125 г; скорость вращения барабана – 36 об/мин; угол наклона барабана – 40°. Отжиг проводили при температуре 150 °С в течение 1,5 часа, спекание – при температуре 1100 °С в течение 4 часов. Измельчение материала после спекания проводили в шаровой мельнице МБЛ–1 стальными шарами диаметром 15 мм при скорости вращения барабана 40 об/мин и соотношении веса порошка и веса шаров – 1:3. Спеченный

материал поступает на размол с последующим просеиванием. Порошок размером 40–63 мкм представляет собой готовый продукт, остальной порошок поступает на повторную обработку. Эта фракция наиболее часто используется для напыления износостойких покрытий, узкий фракционный состав позволяет легко транспортировать порошок в струе к подложке, кроме этого, фракцию 40–63 мкм позволяет получать плотные и неокисленные покрытия. Для исследования влияния количества связующего вещества и времени гранулирования на кинетику формирования агломератов через 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5; 1,75 часа после начала операции гранулирования отбирались пробы материала, которые после отжига, спекания, дробления и отсева подвергались исследованиям. Режимы операции отжига, спекания, дробления и отсева во всех опытах поддерживались постоянными. Установлено влияние количества связующего вещества и времени процесса гранулирования на содержание различных фракций в порошке. Влияние количества твердой смазки и времени процесса гранулирования $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{+12\%}(\text{MoS}_2\text{+Ni})$ на содержание различных фракций в порошке приведено на рис. 2.1.

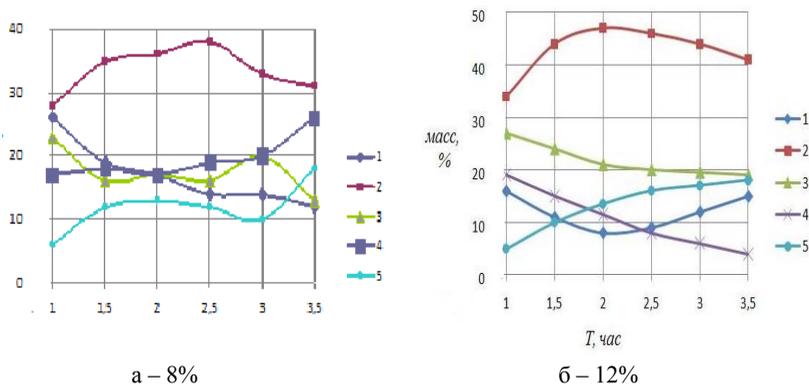


Рис. 2.1. Влияние содержания твердой смазки и времени процесса гранулирования $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{+12\%}(\text{MoS}_2\text{+Ni})$ на содержание различных фракций в продуктах обработки: 1 – фракция 0–40 мкм; 2 – фракция 40–63 мкм; 3 – фракция 63–80 мкм; 4 – фракция 80–100 мкм; 5 – фракция более 100 мкм

Полученные после агломерирования порошки характеризуются сложной геометрической формой и развитым поверхностным рельефом частиц. Размеры частиц при свободной насыпке и диспергировании ультразвуком соответственно находятся в пределах: $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 + 12\% (\text{MoS}_2 + \text{Ni})$ – 10–240 мкм, 0–63 мкм; $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 + 12\% (\text{CaF}_2 + \text{Ni})$ – 10–280 мкм, 0–63 мкм; $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 + 10\%$ (графита+Ni) – 8–220 мкм, 0–63 мкм. Заметное отличие размеров композиционных частиц при свободной насыпке и диспергировании ультразвуком свидетельствует о склонности порошков к образованию комков. Это связано с гигроскопичностью порошков, их сложной формой и рельефом. Склонность к образованию комков снижает «текучесть» порошковых материалов и их технологичность при газотермическом напылении покрытий. Поэтому для улучшения технологических параметров порошков была осуществлена их сфероидизация посредством введения частиц порошка в струю плазменного распылителя и распылением в среде аргона. На рис. 2.2 показана зависимость изменения форм-фактора агломератов $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 + 12\% (\text{MoS}_2 + \text{Ni})$ от мощности плазматрона.

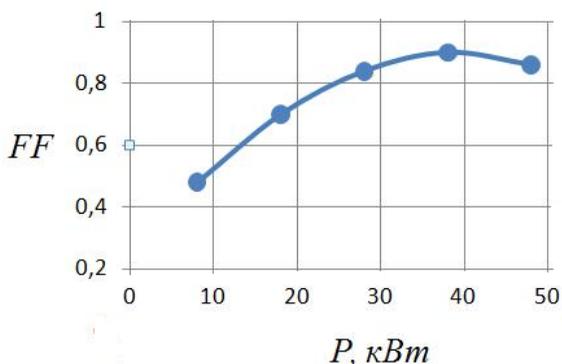


Рис. 2.2. Зависимость изменения форм-фактора агломератов $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 + 12\% (\text{MoS}_2 + \text{Ni})$ от мощности плазматрона)

2.3. Разработка композиционного материала на основе оксидной керамики с включениями твердой смазки для газотермического напыления методом агломерирования мелкодисперсной шихты с последующим высокотемпературным спеканием

Разработка и создание композиционных керамических материалов обусловлено необходимостью улучшения свойств износостойких плазменных покрытий, так как в отличие от механических смесей порошков, только в композиционных порошках, могут одновременно находиться в заданном состоянии разнородные по физическому и химическому составу вещества, элементы, соединения, что дает возможность достигать новых эффектов при использовании таких материалов для нанесения покрытий [31, 49]. Необходимо также отметить, что применяемая технология изготовления композиционного порошка должна также обеспечивать придание частицам свойств, способствующих формированию заданной структуры покрытий. Твердые смазки подвержены интенсивному разложению во время напыления, поэтому их необходимо плакировать оболочками из металла (например никелем), стабилизирующими состав частиц в период высокотемпературного распыления и создающими предпосылки генерирования прочных связей между частицами и подложкой при формировании газотермических покрытий [50]. Вместе с тем упомянутые оболочки в структуре покрытий выполняют роль теплозащитных экранов, которые затрудняют передачу тепла в нанесенных материалах. Низкая теплопроводность оболочек из никеля связана с тугоплавкими фазами оксидов никеля. Ухудшение передачи тепла в напыленных материалах с плакирующими оболочками частиц, способствует удержанию тепловой энергии в нагреваемом слое покрытия при напылении, степень оплавления которого возрастает. При этом улучшаются условия для уплотнения напыленного материала, увеличивается также количество центров кристаллизации расплава с конкурирующим развитием кристаллических зерен при сверхбыстром охлаждении жидкофазного материала. Взаимный контакт увеличивающихся кристаллических зерен существенно ограничивает их развитие и размеры, создаются условия для получения измельченной нанокристаллической структуры. Таким образом, ухудшение передачи тепла в напылен-

ных материалах с плакирующими оболочками частиц способствует уплотнению структуры, зарождению центров кристаллизации расплава при плазменном напылении покрытий, что положительно влияет на их упрочнение [50]. Оценивая состояние вопроса и эффективность способов получения композиционных керамических (оксидных) порошков для плазменного напыления, можно сделать вывод, что одним из наименее сложных и наиболее технологических методов является метод агломерирования мелкодисперсной шихты с последующим высокотемпературным спеканием [51]. Такой процесс изготовления композиционных порошков позволяет обеспечить следующие преимущества при плазменном напылении: более равномерное распределение компонентов в покрытии, по сравнению с использованием механических смесей, из-за отсутствия сегрегации; повышение температуры частиц вследствие интенсификации процессов теплообмена в плазменной струе; повышение скорости частиц вследствие интенсифицирования ускорения частиц в плазменной струе; повышение износостойкости, прочности и плотности покрытий. Описание технологии получения композиционного керамического материала. Получали порошки оксидной керамики с введением плакированной твердой смазки следующих составов [30]: $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 + 12\% (\text{MoS}_2 + \text{Ni})$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 + 12\% (\text{CaF}_2 + \text{Ni})$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 + 10\% (\text{графита} + \text{Ni})$. Смешивание мелкодисперсных компонентов шихты проводили в баночном смесителе модели 022. Затем навески шихты помещали в барабаны ротационного гранулятора марки 03–03–01. Вводили связующее и проводили операцию гранулирования. Гранулирование шихты проводили на оптимальных режимах работы ротационного гранулятора, обеспечивающих наибольший выход мелкодисперсных фракций: количество шихты в барабане – 125 г; скорость вращения барабана – 36 об/мин; угол наклона барабана – 40° . Для исследования влияния времени гранулирования на кинетику формирования агломератов через 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 часа после начала операции гранулирования отбирались пробы материала, которые после удаления связующего, спекания, дробления и отсева подвергались исследованиям. Режимы удаления связующего, спекания, дробления и отсева во всех опытах поддерживались постоянными. Установлено влияние времени процесса гранулирования на содержание различных фрак-

ций в порошке. Для напыления отбирали фракцию 40–63 мкм. Полученные результаты показывают, что наибольший выход фракции порошка размером 40–63 мкм, достигается при времени гранулирования 2–2,5 часа. В табл. 2.1. приведены результаты измерения фракционного состава порошка $Al_2O_3-TiO_2+12\%(MoS_2+Ni)$ после гранулирования порошка $Al_2O_3-TiO_2$ без и с введением твердой смазки.

Таблица 2.1

Результаты измерения фракционного состава порошка $Al_2O_3-TiO_2+12\%(MoS_2+Ni)$ после гранулирования

Способ гранулирования порошка Al_2O_3-TiO	Процентное соотношение фракционный состав порошка $Al_2O_3-TiO_2+12\%(MoS_2+Ni)$ после гранулирования, мкм				
	0–40	40–63	63–80	80–100	≥ 100
с введением твердой смазки (MoS_2+Ni)	4	28	20	30	18
без введения твердой смазки	8	48	20	10	14

Затем полученные конгломераты помещали в алундовые лодочки ПД-КВПТ, которые устанавливали в сушильном шкафу СНОЛ 3,5/300. Удаление легкоиспаряющегося компонента связующего проводили при температуре 150 °С в течение 1,25 часа. Спекание материала проводили при температуре 1100 °С в течение 4 часов в камерной печи СНОЛ 1,6.2,5.1/П–И2. Размол материала осуществляли на шаровой мельнице МБЛ-1 с использованием в качестве размольных тел стальных шаров диаметром 15 мм при скорости вращения барабана 40 об/мин и соотношении веса порошка и веса шаров – 1:3. Операцию отсева проводили с использованием воздушного классификатора для выделения фракции от 40 до 63 мкм. После отсева порошок фракцией от 40 до 63 мкм вводили в струю плазменного распылителя (плазмотрон F4 фирмы Плазма-Техник, Швейцария) мощность 40 кВт и производили их распыление в стальной цилиндр, длиной 1 м, заполненный аргоном. Степень сфероидизации определяли по форм-фактору частиц (степень несферичности, значение 1 соответствует сфере) методом оптической металлографии. Мощность плазменной струи изменяли от 10 до 62

50 Квт. Оптимальный форм-фактор – 0,9 (более 65 %) частиц получается при мощности плазменной струи 40 Квт. При мощности плазменной струи менее 40 квт частицы имеют форм фактор 0,5–0,8. При повышении мощности плазменной струи свыше 40 Квт повышение значения форм-фактора частиц незначительно.

2.6. Исследование свойств и структуры композиционного материала на основе оксидной керамики с включениями твердой смазки, полученного методом агломерирования мелкодисперсной шихты последующим высокотемпературным спеканием

Для повышения антифрикционных характеристик керамических износостойких плазменных покрытий в условиях трения необходимо введение в состав исходных порошков твердой смазки. При этом уменьшается степень пластической деформации покрытия при трении, ограничивается площадь фактического контакта трибосопряжения, снижается интенсивность изнашивания за счет микроконтактного схватывания [51]. Кроме того, твердые смазки, вошедшие во фрикционный контакт, объединяются и деформируются совместно, образуя смазочную пленку, разделяющую поверхности трения. С увеличением нагрузок эффективность смазочного действия увеличивается, что объясняется уменьшением напряжения на сдвиг. Однако введение твердой смазки в виде крупных частиц в композиционный порошок в виде механической смеси не рационально, поскольку они снижают когезионную прочность покрытия [52]. Скорость нагрева частиц оксидных материалов в плазменной струе лимитируется их низкой теплопроводностью. Методы агломерирования и применяемые при этом связующие позволяют получать из мелкодисперсных компонентов шихты размером 1–3 мкм агломераты, характеризующиеся большими значениями пористости и удельной поверхности. Это приводит к интенсификации процессов теплообмена между струей и частицами, а также и к увеличению скорости частиц [53]. Для изготовления агломерированных композиционных керамических порошков системы оксид титана–оксид алюминия – плакированная никелем твердая смазка (графит, дисульфид молибдена, фтористый кальций), была разработана

технология. Полученные после агломерирования порошки характеризуются сложной геометрической формой и развитым поверхностным рельефом частиц. Размеры частиц при свободной насыпке и диспергировании ультразвуком соответственно находятся в пределах: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2+12\%(\text{MoS}_2+\text{Ni})$ – 10–240 мкм, 0–63 мкм; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2+12\%(\text{CaF}_2+\text{Ni})$ – 10–280 мкм, 0–63 мкм; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2+10\%(\text{графита}+\text{Ni})$ – 8–220 мкм, 0–63 мкм. С целью определения влияния технологии изготовления порошка на его свойства и структуру, были проведены: исследования плотности и удельной поверхности порошков; фрактографические исследования порошков; рентгеноспектральный анализ порошков. Были исследованы: порошок $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$; композиционный порошок $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2+12\%(\text{MoS}_2+\text{Ni})$. Плотность частиц порошков замеряли пикнометрическим методом, удельную поверхность определяли методом БЭТ при низкотемпературной адсорбции азота на приборе «Культроникс-2100». Полученные результаты представлены на рис. 2.3.

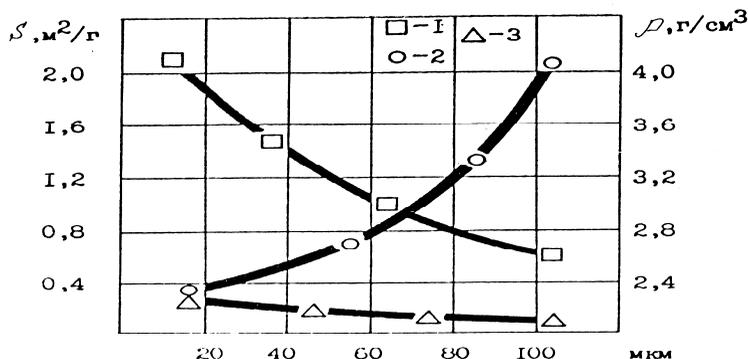


Рис. 2.3. Зависимость плотности и удельной поверхности порошков от их размера: 1, 2 – плотность и удельная поверхность агломератов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2+12\%(\text{MoS}_2+\text{Ni})$; 3 – удельная поверхность порошка $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

Как видно из рис. 2.3, удельная поверхность порошка $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ монотонно убывает с $0,3 \text{ м}^2/\text{г}$ до $0,15 \text{ м}^2/\text{г}$ при увеличении размера частиц с 20 до 80 мкм, тогда как удельная поверхность агломератов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2+12\%(\text{MoS}_2+\text{Ni})$ с увеличением их размера от 20 до 80 мкм возрастает с $0,4$ до $1,8 \text{ м}^2/\text{г}$. Плотность агломератов при увеличении их размеров с 20 до 80 мкм уменьшается с $4,0$ до $2,6 \text{ г}/\text{см}^3$ тогда как плотность материала $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ для частиц размером от 20 до 80 мкм составляет $4,05 \text{ г}/\text{см}^3$.

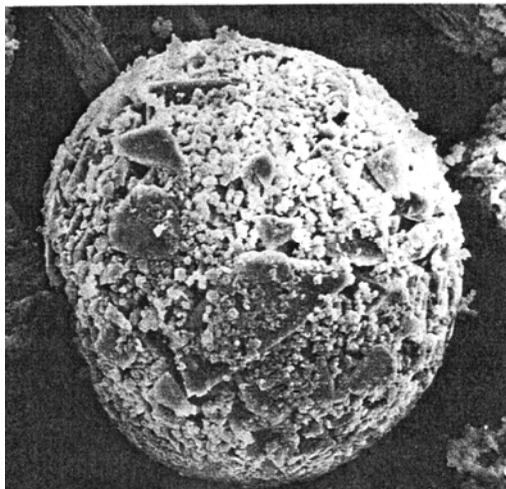


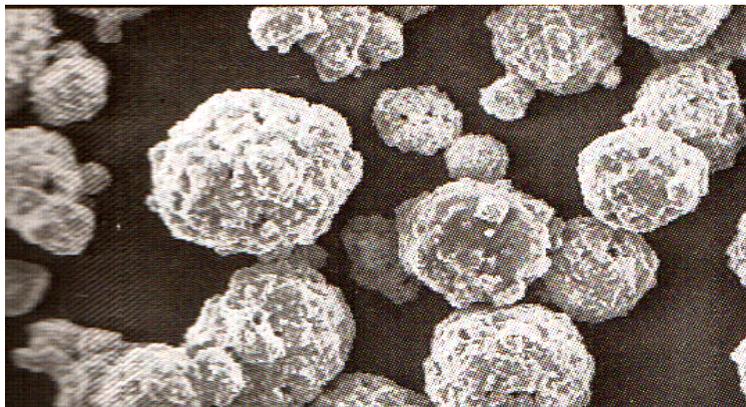
Рис. 2.4 Морфология частиц $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2+12\%(\text{MoS}_2+\text{Ni})$ после сфероидизации ($\times 500$)

Агломераты $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2+12\%(\text{MoS}_2+\text{Ni})$ имеют шарообразную форму, структурно состоят из частиц размером $0,5\text{--}3 \text{ мкм}$, обладают пористостью и развитой удельной поверхностью. Частицы порошка $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ представляют собой компактные частицы сложной формы и малой удельной поверхностью. На рис.2.4 показана морфология частиц $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2+12\%(\text{MoS}_2+\text{Ni})$ после сфероидизации.

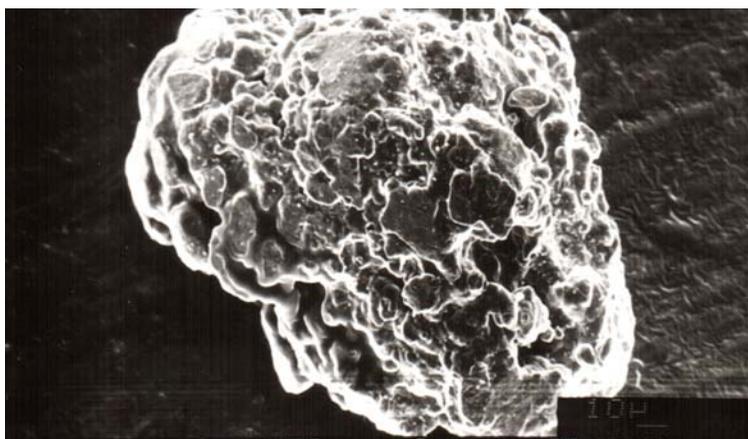
Анализ размеров частиц, формы и рельефа поверхности композиционных порошков осуществляли с применением сканирующей электронной микроскопии. Изучение структуры частиц композиционных порошков осуществляли путем металлофизиче-

ского анализа шлифов их поперечного сечения. Для этого использовали микроскопы «Unimet» (Япония) и MeF-3 (Австрия).

Морфология порошков после гранулирования представлена на рис. 2.5.



а



б

Рис. 2.5. Морфология частиц порошка после гранулирования:
а – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ($\times 300$); б– $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{+12\%(MoS}_2\text{+Ni)}$ ($\times 500$)

2.5. Разработка композиционного материала на основе оксидной керамики с включениями твердой смазки для газотермического напыления методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

Для проверки возможности получения СВС-порошков с компонентами твердой смазки осуществлен синтез композиций, содержащих MoS_2 , CaF_2 . Проведены исследования порошков следующего состава: $\text{Al}_2\text{O}_3+30\%\text{TiO}_2+12,5\%\text{MoS}_2$; $\text{Al}_2\text{O}_3+30\%\text{TiO}_2+12,5\%\text{CaF}_2$.

Для получения указанных композиций использовались следующие дисперсные материалы: титан марки ПТМ, оксид алюминия марки ЭБМ-40, дисульфид молибдена MoS_2 или фтористый кальций CaF_2 , взятые в соотношении 57,5:30:12,5. Смешивание исходных компонентов выполнялось в шаровой мельнице при соотношении шаров и шихты 25:1 и времени мехактивации в течение 2–4 часов. Синтез композиций осуществлялся в реакторе в режиме самораспространения без подвода энергии от внешнего источника, в азотно-кислородной среде при содержании кислорода от 10 до 25 мас. % и давлении 0,1–0,9 МПа, которая необходима для проведения реакции окисления порошка титана. Реактор оснащен токоподводами с вольфрамовой спиралью для инициирования процесса. Использование при синтезе азотно-кислородной среды при содержании кислорода от 10 до 25 мас. % необходимо для проведения реакции окисления порошка титана. При содержании кислорода менее 10 мас. % и давлении менее 0,1 МПа не происходит полное окисление порошка и достаточное проникновение газа-реагента в слой шихты. При содержании кислорода более 25 мас. % и давлении более 0,9 МПа температура горения поднимается настолько, что происходит плавление частиц с образованием барьерного слоя, препятствующего проникновению газа реагента в слой шихты [31].

Измельчение продуктов синтеза производили в щековой дробилке до получения фракции 0,050–0,063 мм, обеспечивающей напыление покрытий из оксидной керамики с максимальным коэффициентом использования материала. Операцию термохимической обработки в воздушной среде при температуре 500–800° С в тече-

нии 4–6 часов проводят с целью доокисления частиц композиционного порошка. При температуре термохимической обработки менее 500° С и времени менее 4 часов полного доокисления частиц не происходит, а проведение операции при температуре более 800° С и времени более 5 часов приводит к увеличению энергозатрат и частичному спеканию частиц между собой [52]. Для сфероидизации частицы полученного композиционного порошка вводили в плазменную струю и производили их распыление в стальной цилиндр, длиной 1 м, заполненный аргоном. Степень сфероидизации определяли по форм-фактору частиц (степень несферичности, значение 1 – соответствует сфере) методом оптической металлографии. Мощность плазменной струи изменяли от 30 до 40 Квт. При мощности плазменной струи менее 30 Квт более 50 % частиц имели форм-фактор менее 0,7, при мощности плазменной струи 40 Квт более 90% частиц имеют форм-фактор 0,9–1. При повышении мощности плазменной струи свыше 40 Квт повышение значения форм-фактора частиц незначительно. Нанесение тонкопленочной оболочки из металла на частицы порошков $Al_2O_3+30\%TiO_2+12,5\%MoS_2$; $Al_2O_3+30\%TiO_2+12,5\%CaF_2$ осуществляли химическим никелированием. При выполнении основной операции использовался раствор следующего состава: никель хлористый – 28 г/л; гипофосфит натрия – 30 г/л; натрий лимоннокислый – 10 г/л; кислота уксусная – 10 мл/л. Температура раствора поддерживалась в пределах 363–368 К, рН составляла 9,0–9,5. Для получения равномерного покрытия частиц раствор с порошком в ванне подвергался принудительному перемешиванию оптимальная продолжительность никелирования составляет 10–12 ч. За это время на частицах формируется тонкопленочная оболочка из Ni толщиной 6–7 мкм, которая является необходимой и достаточной по принятому критерию оптимизации плакирования порошков для плазменного напыления покрытий. Анализ размеров частиц, формы и рельефа поверхности синтезированных композиционных порошков осуществляли с применением сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Изучение структуры частиц композиционных порошков осуществляли путем металлофизического анализа шлифов их поперечного сечения. Для этого использовали микроскопы «Unimet» (Япония) и MeF-3 (Австрия). Покрытия наносили

на установке плазменного напыления на воздухе APS фирмы “Плазма-Техник АГ” на режимах, приведенных в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Режимы плазменного напыления

Распыляемый материал	Режимы напыления			
	Ток дуги плазмотрона, А	Напряжение дуги, В	Дистанция напыления, мм	Расход плазмообразующего газа
Ni80Cr20+12,5% MoS ₂ +55%TiC	400	75	120	10
Ni80Cr20+12,5% CaF ₂ +55%TiC	400	75	120	10
Al ₂ O ₃ +30%TiO ₂ +12,5%MoS ₂	450	80	110	12
Al ₂ O ₃ +30%TiO ₂ +12,5%CaF ₂	450	80	110	12

Испытания на трение и износ проводились на машине трения СМЦ-2 по схеме: колодочки с покрытием – чугунный ролик (СЧ24-44), колодочки с покрытием – азотированная сталь (38ХЮА). Триботехнические испытания проводились в условиях трения со смазкой и в отсутствии смазочного материала при нагрузке в паре трения 5 МПа в течении 10 часов. Данные параметров трения и износа покрытий из порошков, полученных по прототипу и заявленному изобретению приведены в табл. 2.3.

Таблица 2.3

Трение и износ покрытий по чугуну и стали

Способ получения материала	Трение по чугуну			
	Трение со смазкой		Сухое трение	
	Износ покр., мкм	Коэф. трения	Износ покр., мкм	Нагрузка задира, кг
Ni80Cr20+12,5% MoS ₂ +55%TiC	1,2	0,011	10,2	5,8
Al ₂ O ₃ +30%TiO ₂ +12,5%MoS	0,9	0,008	7,9	6,9

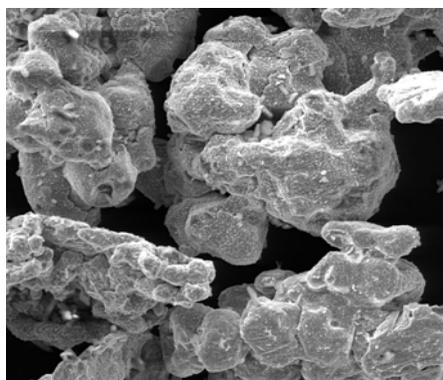
Продолжение таблицы 2.3

Способ получения материала	Трение по 38ХЮА Ст45			
	Трение со смазкой		Сухое трение	
	Износ покр., мкм	Коэф. трения	Износ покр., мкм	Нагрузка задира, кг
Ni80Cr20+12,5% MoS ₂ +55%TiC	1,9	0,03	6,1	6,9
Al ₂ O ₃ +30%TiO ₂ +12,5%MoS	1,6	0,02	4,9	8,1

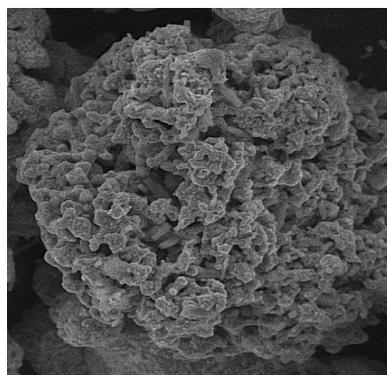
Плазменные покрытия из композиционных порошков Al₂O₃+30%TiO₂+12,5%MoS₂; Al₂O₃+30%TiO₂+12,5%CaF₂ перспективны для восстановления и упрочнения деталей, эксплуатирующихся при неблагоприятных условиях трения, что подтверждают результаты табл. 2.3.

Результаты металлографического анализа также учитывали при изучении размеров и формы частиц.

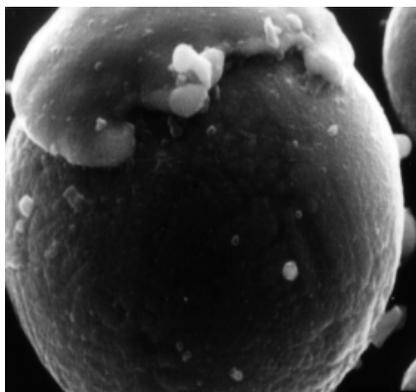
Согласно данным металлографического анализа основными составляющими композиционных частиц являются оксидные фазы и включения твердой смазки в виде дисульфида молибдена или фтористого кальция (рис. 2.6, а).



а



б



В

Рис. 2.6. Микроструктура композиционного порошка $\text{Al}_2\text{O}_3+30\%\text{TiO}_2+12,5\%\text{MoS}_2$, полученных методом СВС:
a – после дробления ($\times 200$); *б* – после сфероидизации ($\times 400$);
в – после плакирования ($\times 400$)

Наличие упомянутых составляющих частиц порошков создает предпосылки получения из них износостойких покрытий, которые эффективны при молекулярно–механическом и абразивном изнашивании в неблагоприятных условиях трения (граничная смазка или отсутствие смазочного материала, повышенные температурные воздействия) [49, 50]. Рассматриваемые порошки характеризуются сложной геометрической формой и развитым поверхностным рельефом частиц. Склонность к образованию комков снижает «текучесть» порошковых материалов и их технологичность при плазменном напылении покрытий. Поэтому для улучшения технологических параметров порошков была осуществлена их сфероидизация [52–55] посредством введения частиц порошка в плазменную струю мощностью 30–40 Квт и распылением в среде аргона (рис. 2.6, *б*) последующим плакированием (рис. 2.6, *в*). Согласно рис. 2.6, *в* на поверхностях частиц при плакировании порошков формируется сплошное покрытие (отдельные его микроучастки выкрошились при подготовке шлифов). Массовое содержание Ni – P в виде плакирующей оболочки составляет 30–40 %.

2.6. Оптимизация процесса напыления износостойких покрытий на основе оксидной керамики

Для повышения антифрикционных характеристик керамических износостойких плазменных покрытий в условиях высокотемпературной коррозии, необходимо использование оксидной керамики, в частности композиционного керамического материала на основе оксид алюминия – оксид титана –плакированная никелем твердая смазка. Такие покрытия характеризуются повышенной пластичностью, коррозионной стойкостью и стойкостью по отношению к ударным нагрузкам, а также обладают меньшими значениями пористости, равномерностью структуры и изотропностью свойств [53, 56–60]. Необходимо также отметить, что применяемая технология изготовления композиционного порошка должна также обеспечивать придание частицам свойств, способствующих формированию заданной структуры покрытий. Содержание аморфной фазы в плазменных керамических покрытиях можно существенно изменить параметрами напыления или последующей термической обработкой. Повышенная прочность достигается усилением когезионных и адгезионных связей покрытия [60–64]. Проводили плазменное напыление на основу из углеродистой стали, подвергнутую струйно-абразивной обработке, износостойких покрытий из порошков оксидной керамики с введением плакированной твердой смазки следующих составов: композиция $Al_2O_3-TiO_2-12\%(MoS_2-Ni)$; композиция $Al_2O_3-TiO_2-12\%(CaF_2-Ni)$. Для плазменного напыления использовали порошки фракции – 100+50 мкм. Напыление износостойких покрытий из оксид алюминия – оксид титана–твердая смазка, полученные методом агломерирования мелкодисперсной шихты с последующим высокотемпературным спеканием и методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) проводилось на установке плазменного напыления УПУ–3Д. Поверхность, подлежащая напылению, предварительно обрабатывалась электрокорундом циркониевым с размером зерен 0,1–0,2 мм. Толщина слоя 0,5–0,6 мм, расход порошка 3,5 кг/час. Исследовалось влияние величины тока (I), дистанции напыления и дисперсности порошков на свойства напыленных покрытий и коэффициент ис-

пользования материала (КИМ). Оптимизация параметров APS процесса проводилась для материалов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-12\%}(\text{MoS}_2\text{-Ni})$, полученных методом агломерирования мелкодисперсной шихты с последующим высокотемпературным спеканием и методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. На первом этапе оптимизация проводилась плазменным напылением покрытий на полированные пластины металла с большой скоростью передвижения плазмотрона (“сплэт-тест”), в результате на подложке оказываются одиночные частицы материала (рис. 2.7).

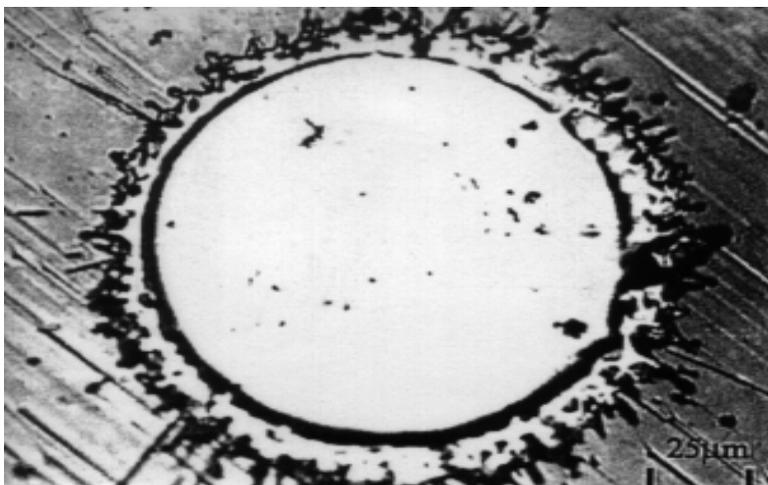


Рис. 2. 7. “Сплэт-тест” $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-12\%}(\text{MoS}_2\text{-Ni})$, полученный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

При рассмотрении в микроскоп можно заметить расплавленные, нерасплавленные или перегретые частицы. Затем, на основании результатов, были выбраны предварительные режимы напыления. Оптимизация параметров напыления проводилась на основании получения максимального коэффициента использования материала и минимальной пористости покрытия [65]. КИМ и пористость определялся при различных значениях тока (400, 450,

500, 550 А), на постоянной дистанцииИ напыления (L=100 мм) (рис. 2.8 и 2.9).

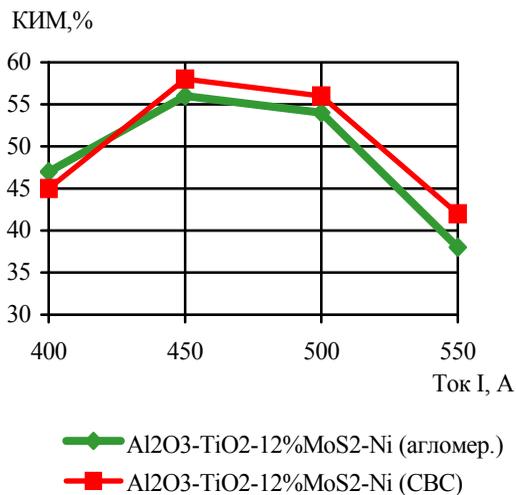


Рис. 2.8. Влияние тока I на величину КИМ при дистанции напыления L=100 мм

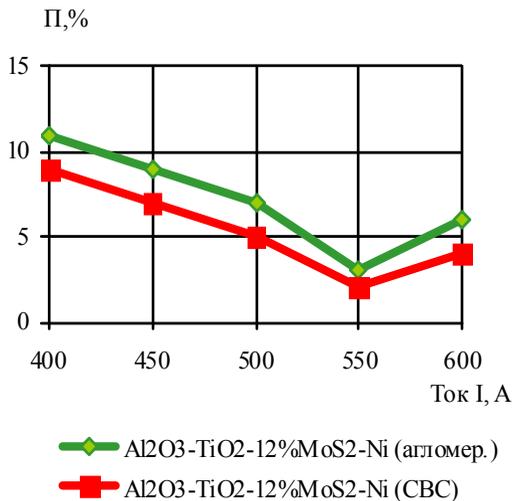


Рис. 2.9. Влияние тока I на пористость покрытия при дистанции напыления L=100 мм

Затем, при постоянных значениях силы тока ($I=400A$) и значении расхода плазмообразующего газа азота для СВС-порошков – 55 л/мин, для агломерированных порошков – 50 л/мин, изменялось значение дистанции напыления L ($L=80, 90, 100, 110, 120$ мм) (рис. 2.10).

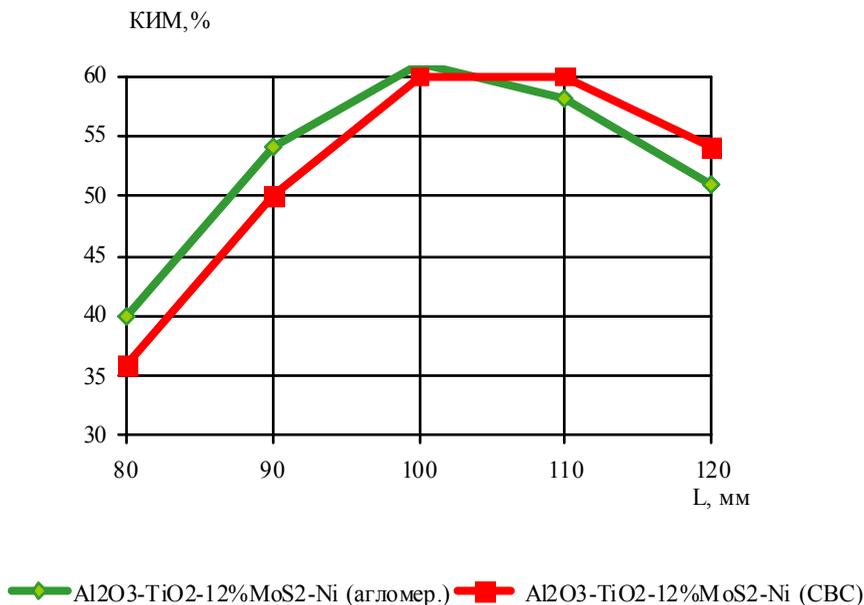


Рис. 2.10. Влияние дистанции напыления на величину КИМ ($I=500A$, расхода плазмообразующего газа азота для СВС-порошков – 55 л/мин, для агломерированных порошков – 50 л/мин)

Для выявления влияния гранулометрического состава на свойства износостойких покрытий (твёрдость, прочность сцепления, коэффициент использования материала, пористость) были напылены серии образцов композиционными порошками фракциями $<50, 50-100, 100-200, >200$ (рис. 2.11–2.15).

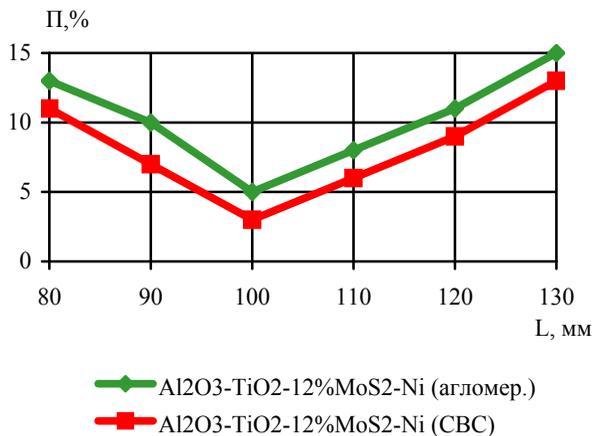


Рис. 2.11. Влияние дистанции напыления на величину пористости ($I=500A$, расхода плазмообразующего газа азота для CBC-порошков-55 л/мин, для агломерированных порошков- 50 л/мин): $Al_2O_3-TiO_2-12\%(MoS_2-Ni)$

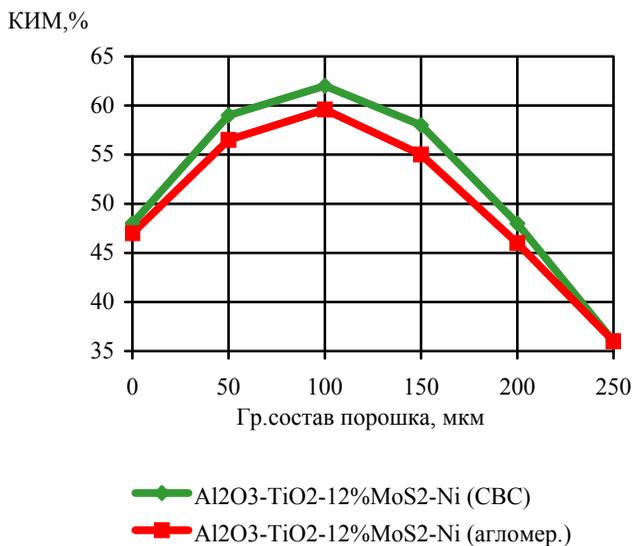


Рис. 2.12. Влияние гранулометрического состава порошка на коэффициент использования материала: $Al_2O_3-TiO_2-12\%(MoS_2-Ni)$

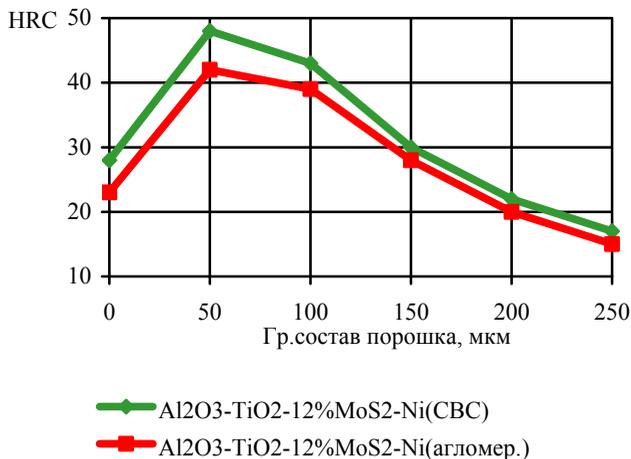


Рис. 2.13. Влияние гранулометрического состава порошка на твердость покрытия: $Al_2O_3-TiO_2-12\%(MoS_2-Ni)$

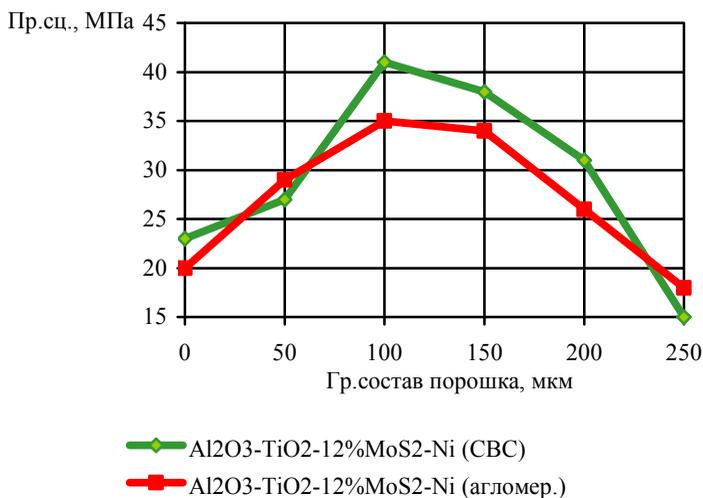


Рис. 2.14. Влияние гранулометрического состава порошка на прочность сцепления покрытия с основой: $Al_2O_3-TiO_2-12\%(MoS_2-Ni)$

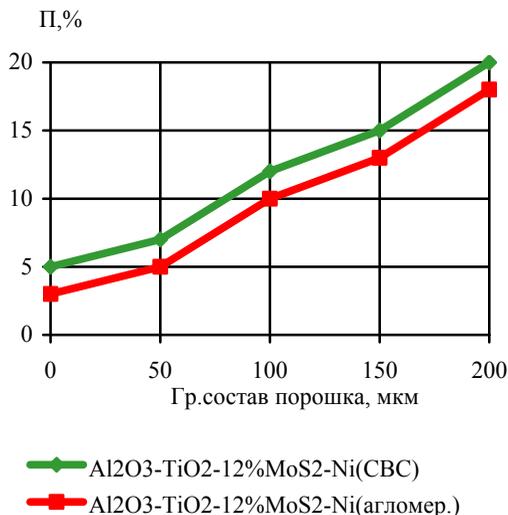


Рис. 2.15. Влияние гранулометрического состава порошка на пористость покрытия:
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-12\%}(\text{MoS}_2\text{-Ni})$

2.7. Исследование структуры износостойких покрытий на основе оксидной керамики с включениями твердой смазки

Структура покрытий, его химический и фазовый состав оказывают определяющее влияние на физико-механические свойства покрытий, в частности на пористость, прочность сцепления и износостойкость. В свою очередь формируемые на подложке в процессе напыления структура и состав покрытия зависят от энергетических характеристик процесса плазменного напыления, эффективности теплообменных процессов между дисперсной и газовой фазами высокотемпературной плазменной струи, а также от состава, структуры и свойств применяемых материалов. Нанесение покрытия производили на следующих режимах работы оборудования: напыление подслоя покрытия (порошок ПН85Ю15) толщиной 0,05–0,1 мм: расход азота 50 л/мин; ток электрической дуги $I=350$ А; мощность электрической дуги $N=30$ кВт; расход порошка $R_{\text{пор.}}=3$ кг/ч, дистанция напыления–100 мм. Напыление износостойкого слоя из порошков оксидной керамики толщиной 0,3–0,35 мм проводились на оптимизированных

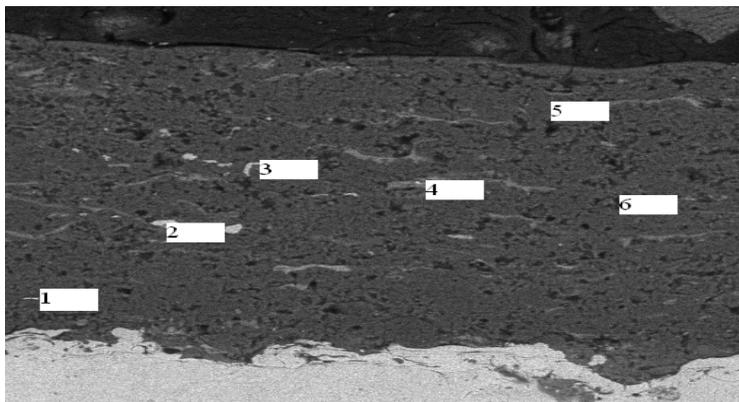
режимах: сила тока $I=550\text{A}$; значения расхода плазмообразующего газа азота для $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-}12\%(\text{MoS}_2\text{-Ni})$ (СВС) – 55 л/мин, для $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{+}12\%(\text{MoS}_2\text{+Ni})$ – 50 л/мин, дистанции напыления $L=100\text{ мм}$; мощность электрической дуги $N=45\text{ кВт}$; расход порошка $R_{\text{пор.}}=3,5\text{ кг/ч}$. Фазовый состав покрытий определялся методом рентгеноструктурного анализа на рентгенографическом дифрактометре ДРОН-3. Количественное содержание фаз и равномерность их распределения определяли на сканирующем электронном микроскопе “Nanolab-7” при увеличении от 1000 до 10000 раз. Количественные оценки параметров определялись как усредненные по пяти измерениям. Прочность сцепления определяли на отрывной машине “Instron”. На рис. 2.16 приведены микроструктуры плазменных покрытий из порошков, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-}12\%(\text{CaF}_2\text{-Ni})$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-}12\%(\text{MoS}_2\text{-Ni})$, полученных методом агломерирования мелкодисперсной шихты с последующим высокотемпературным спеканием.



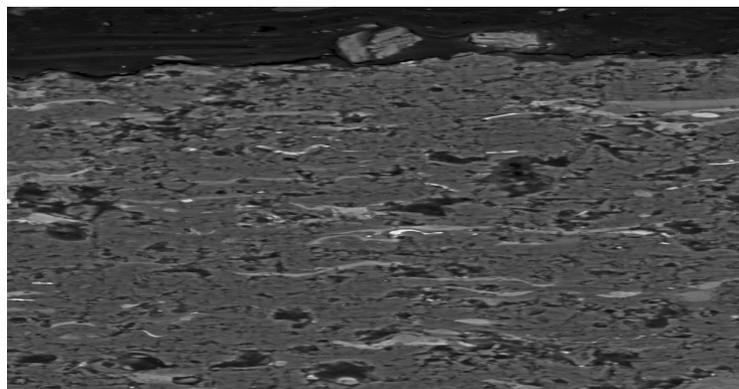
Рис. 2.16. Микроструктура плазменного покрытия из порошков $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-}12\%(\text{CaF}_2\text{-Ni})$, полученных методом агломерирования мелкодисперсной шихты с последующим высокотемпературным спеканием ($\times 500$):
a – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-}12\%(\text{CaF}_2\text{-Ni})$; *б* – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-}12\%(\text{MoS}_2\text{-Ni})$

На рис. 2.17 приведены микроструктуры плазменных покрытий из порошков, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-}12\%(\text{CaF}_2\text{-Ni})$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-}12\%(\text{MoS}_2\text{-Ni})$, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. В плазменных покрытиях из порошков $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}$

TiO₂-12% (CaF₂-Ni) и Al₂O₃-TiO₂-12% (MoS₂-Ni), полученных методом агломерирования мелкодисперсной шихты с последующим высокотемпературным спеканием четко проявляются межчастичные и межслойные границы. Покрытия характеризуются наличием пористости до 10% и неравномерным распределением фазовых составляющих.



а



б

Рис. 2.17. Микроструктура плазменного покрытия из порошков Al₂O₃-TiO₂-12%(CaF₂-Ni), полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (×500):
а - Al₂O₃-TiO₂-12%(CaF₂-Ni); б - Al₂O₃-TiO₂-12%(MoS₂-Ni)

Плазменных покрытиях из порошков $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--}12\%$ ($\text{CaF}_2\text{--Ni}$) и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--}12\%$ ($\text{MoS}_2\text{--Ni}$), полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза имеют плотную однородную систему, в которой слабо появляются межслойные границы. Покрытия характеризуются наличием пористости до 5%, равномерным распределением фазовых составляющих. Для количественной оценки равномерности распределения оксидной фазы, от которой зависит работоспособность износостойких покрытий, металлографический анализ образцов дополнен за мерами микротвердости.

Значения микротвердости являются интегральной характеристикой материала покрытий, поскольку измерить микротвердость отдельных структурных составляющих в ряде случаев не представляется возможным из-за их малых размеров. Измерения проводили при нагрузках на индентор 0,490 Н, поскольку при более высоких нагрузках появляются трещины.

Результаты замеров представлены в табл. 2.4.

Таблица 2.4

Микротвердость напыленных покрытий

Покрытие	Микротвердость, Мпа				
	Пояса замеров по длине поперечного сечения покрытия				
	1	2	3	4	5
Агломераты $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--}12\%$ ($\text{CaF}_2\text{--Ni}$)	5764–8182	5564–8649	5877–8805	5945–8950	6027–9014
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--}12\%$ ($\text{MoS}_2\text{--Ni}$)	5707–8644	5836–8850	5902–8944	6121–9145	6253–9247
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--}10\%$ (C--Ni)	5509–8142	5494–8376	5711–8221	5281–8537	5179–8406
СВС-пор $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--}12\%$ ($\text{CaF}_2\text{--Ni}$)	6070–8502	5976–9096	6110–9205	6924–9495	7100–9547
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--}12\%$ ($\text{MoS}_2\text{--Ni}$)	5997–9140	6183–9300	6452–94340	6290–9405	6487–9497
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--}10\%$ (C--Ni)	5713–8854	5947–8997	5915–8961	5816–9031	5792–8869

Анализируя данные табл. 2.4, необходимо отметить, что имеют место достаточно стабильные пределы изменения микротвердости в поясах замеров по длине поперечных сечений напыленных материалов.

При этом верхним пределам соответствуют рабочие поверхностные зоны покрытий.

Таким образом, наблюдается стабильное распределение твердой оксидной фазы в объемах напыленных материалов и отсутствуют поверхностные зоны с дефицитом таких включений, что положительно влияет на работоспособность исследуемых износостойких покрытий. При плазменном напылении порошков, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, формируется покрытие с более высокой микротвердостью, по сравнению с порошками, полученных методом агломерирования мелкодисперсной шихты с последующим высокотемпературным спеканием, что обусловлено снижением пористости и повышением однородности покрытий. На плотность покрытий, характер распределения фаз, а также на прочностные характеристики – износостойкость и прочность сцепления большое влияние оказывает зернистость покрытий. Результаты фрактального анализа изломов покрытий показывают, что использования для напыления порошков, полученных методом СВС (рис. 2.18), состоящих из мелкодисперсных частиц, приводит к формированию более мелкозернистой структуры по сравнению со структурой покрытий из агломерительных порошков (рис. 2.19). Из анализа результатов микрорентгеноспектрального анализа, проведенного для определения качественного распределения элементов видно, что характер распределения элементов в покрытии (рис. 2.22 и 2.23) зависит от распределения элементов в частицах порошков (рис. 2.20 и 2.21).



Рис. 2.18. Поверхность излома покрытия из порошка $\text{AlO}_2\text{-TiO}_2\text{-12\% (CaF}_2\text{-Ni)}$ (СВС) ($\times 10000$)

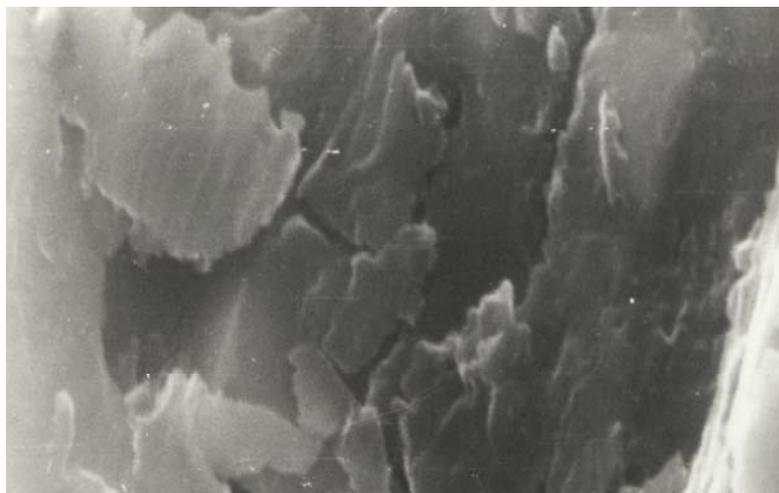
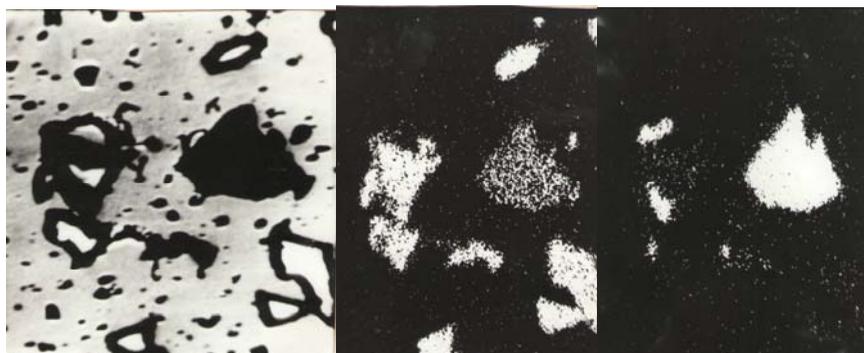


Рис. 2.19. Поверхность излома покрытия из порошка $\text{AlO}_2\text{-TiO}_2\text{-12\% (CaF}_2\text{-Ni)}$ (агломерат) ($\times 1000$)

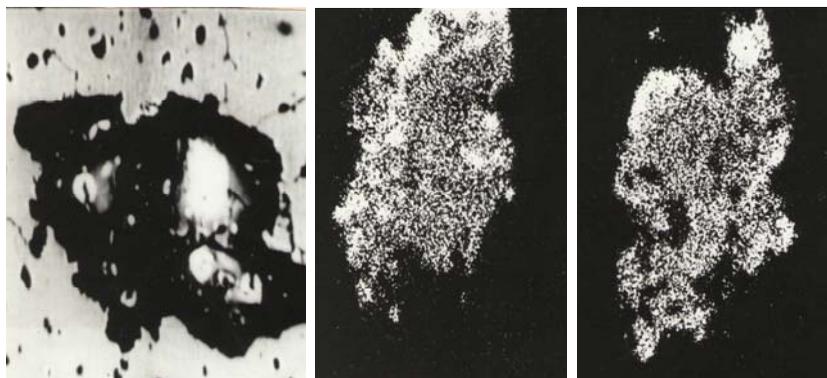


а

б

в

Рис. 2.20. Сканограмма распределения элементов в частицах порошка $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-12\% (MoS}_2\text{-Ni)}$ (агломерат):
а – в поглощенных электронах; *б* – в характеристическом излучении алюминия;
в – в характеристическом излучении титана ($\times 800$)

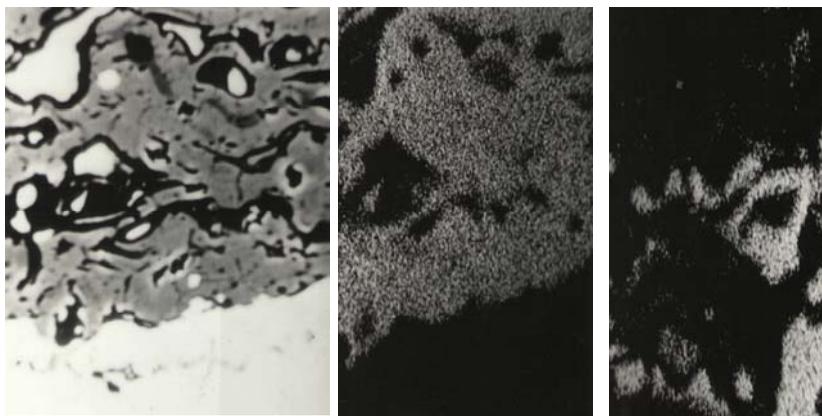


а

б

в

Рис. 2.21. Сканограмма распределения элементов в частицах порошка $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-12\%}(\text{MoS}_2\text{-Ni})$ (СВС):
a – в поглощенных электронах; *б* – в характеристическом излучении алюминия;
в – в характеристическом излучении титана ($\times 800$)



а

б

в

Рис. 2.22. Сканограмма распределения элементов в покрытии изпорошка $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-12\%}(\text{MoS}_2\text{-Ni})$ (агломерат):
a – в поглощенных электронах; *б* – в характеристическом излучении алюминия;
в – в характеристическом излучении титана ($\times 800$)

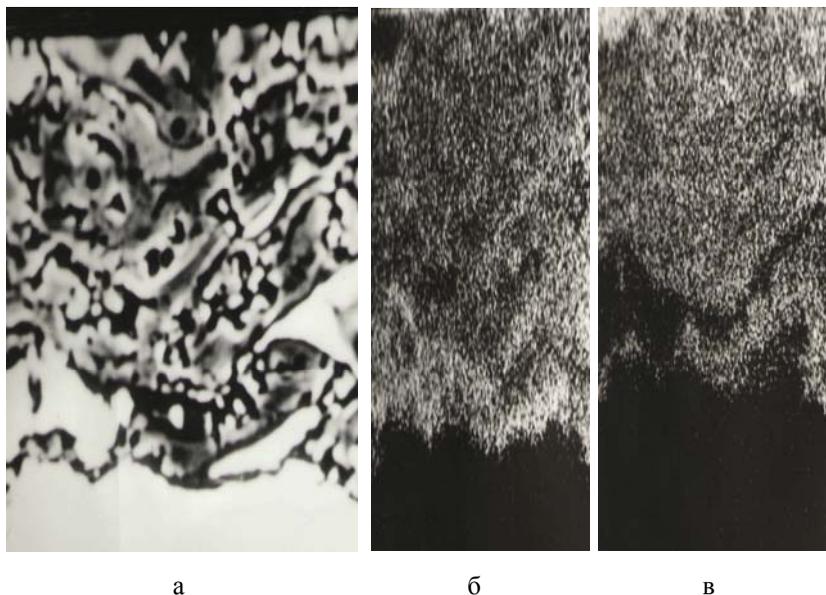


Рис. 2.23 – Сканограмма распределения элементов в покрытии из порошка $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--}12\%(\text{MoS}_2\text{--Ni})$ (СВС):
a – в поглощенных электронах; *б* – в характеристическом излучении алюминия;
в – в характеристическом излучении титана ($\times 800$)

При рентгеноструктурном анализе были обнаружены отличия в фазовом составе покрытий, полученных из порошков $\text{AlO}_2\text{--TiO}_2\text{--}12\%(\text{CaF}_2\text{--Ni})$, полученных методом агломерирования и СВС. В покрытии из агломератов наблюдаются фазы $\gamma\text{--Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 (рутил), CaF_2 , комплексные оксиды Ti--Al--Ca--O , небольшое количество $\alpha\text{--Al}_2\text{O}_3$. Структура покрытия из порошков, полученных методом СВС, ламинарная с ярко выраженной гетерогенностью, о чем свидетельствует изменение окраски оксидных ламелей по сечению от светло – до темно–серой и увеличение микротвёрдости от 6070 до 11900 $\text{H}/\text{мм}^2$, в них находятся включения твердой смазки (черного цвета). Согласно результатам РСФА, покрытие $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--}12\%(\text{CaF}_2\text{--Ni})$ состоит из $\alpha\text{--Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{--Al}_2\text{O}_3$ эвтектика Al_2TiO , TiO_2 , Ti_3O_5 , комплексные оксиды Ti--Al--Ca--O , CaF_2 , (см. табл. 2.5).

Таблица 2.5

Химический состав структурных составляющих плазменных покрытий системы $60\%Al_2O_3-28\%TiO_2-12\%(CaF_2-Ni)$, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

Покрытие	Исследуемый участок	Содержание элементов, %						HV, Н/мм ²	Предполагаемая фаза
		Ti	Al	Ca	O	F	Ni		
Плазменное (N ₂)	1	10..7	67..56	2,0	21..35	-	-	8700	Al ₂ O ₃ , легированный титаном и кальцием
	2	71..73	1..2	1	27..24	-	-	9900	TiO ₂
	3	32..36	46..34	-	22..30	-	-	9200	Al ₂ O ₃ , TiO ₂
	4			41..44	-	47..50	13..6		CaF ₂ -Ni
	5	38..40	10..8	27	23..22	-	2..3		Комплексный оксид Ti- Al-Ca-Ni -O
	6	20..21	46..49	-	34..30	-	-		эвтектика Al ₂ TiO ₃

Данные исследования позволяют сделать вывод, что при напылении агломерированных порошков происходит недостаточное взаимодействие между Al₂O₃ и TiO₂, а фаза α- Al₂O₃ трансформируется в α- Al₂O₃ в основном за счет быстрого охлаждения частицы на подложке. СВС-порошки, обладая равномерным распределением мелкодисперсных компонентов в объеме частицы, лучше проплавляются в плазменной струе, за счет чего происходит более интенсивное химическое взаимодействие всех составляющих компонентов в расплаве. Таким образом, при остывании расплава на подложке формируется эвтектика Al₂TiO, обладающая наименьшей межфазной энергией образования. Та часть компонентов, которая не вступает во взаимодействие между собой при расплавлении СВС-порошков испытывает такие же фазовые превращения как и при напылении агломератов.

Результаты проведенных исследований структуры и фазового состава покрытий позволяют сделать вывод о том, что технология изготовления порошка оказывает преобладающее влияние на формирование структуры покрытия. Применение СВС–порошков, в отличие от агломератов, позволяет формировать высокоплотное покрытие эвтектического состава, способствующее повышению физико-механических свойств.

Таблица 2.6

Параметры трения и износа покрытий из порошков карбидной керамики и разработанных порошков

Способ получения материала	Трение по Ст45			
	Трение со смазкой		Сухое трение	
	Износ покр., мкм	Коэф. трения	Износ покр., мкм	Нагрузка задира, кг
Ni80Cr20-12,5MoS ₂ -55%TiC	5,8	0,08	11,9	6,8
Ni80Cr20-12,5%CaF ₂ -55%TiC	6,0	0,09	12,2	6,2
60%Al ₂ O ₃ -28%TiO ₂ -12%(MoS ₂ -Ni)	3,6	0,03	7,9	8,1
60%Al ₂ O ₃ -28%TiO ₂ -12%(CaF ₂ -Ni)	3,9	0,04	8,1	7,9

Испытания на трение и износ проводились на машине трения СМЦ-2 по схеме: колодочки с покрытием – азотированная сталь (Ст45), образцы находились в герметичной камере с подогревом до 800°С. Триботехнические испытания проводились в условиях трения со смазкой и в отсутствии смазочного материала при нагрузке в паре трения 5 МПа в течении 20 часов. Данные параметров трения и износа покрытий из порошков карбидной керамики и порошков оксидной керамики, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза приведены в табл.3. Как видно из таблицы 2.6 покрытия, полученные из порошков Al₂O₃-TiO₂-12%(MoS₂-Ni) и Al₂O₃-TiO₂-12%(CaF₂-Ni), разработанных авторами, имеют в 1,57 раза больше износостойкость при трении со смазкой и в 1,5 раза – при сухом трении по стали, чем покрытие, полученное из порошков Ni80Cr20-12,5MoS₂-55%TiC и Ni80Cr20-12,5%CaF₂-55%TiC, изготовленн согласно [30]. Таким образом предложенный способ позволяет повысить износостойкость покрытий.

2.8. Исследование параметров прочности и износостойкости плазменных покрытий из материалов на основе оксидной керамики с включениями твердой смазки

Результаты исследований прочности сцепления на сдвиг по методике, описанной в [64, 65] приведены в табл. 2.7.

Таблица 2.7

Прочность сцепления покрытий

Номер образца	Материал покрытия	Прочность на сдвиг (срез), МПа	
		Диапазон	Среднее значение
1	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-12\%}(\text{CaF}_2\text{-Ni})$ (СВС)	38,2–50,1	44,2
2	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-12\%}(\text{CaF}_2\text{-Ni})$ (агломер.)	32,6–44,8	38,7
3	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-12\%}(\text{MoS}_2\text{-Ni})$ (СВС)	43,7–54,9	49,3
4	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-12\%}(\text{MoS}_2\text{-Ni})$ (агломер.)	37,3–49,1	43,2

При сдвиге преодолевались адгезионные связи между покрытием в конусном отверстии одного из образцов и плоской поверхностью контрообразца. Как видно из табл. 2.7, прочность сцепления плазменных покрытий из материалов на основе оксидной керамики с включениями твердой смазки, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (образцы 1 и 3) выше в сравнении с покрытиями из порошков того же состава, но полученных методом агломерирования мелкодисперсной шихты с последующим высокотемпературным спеканием (образцы 2 и 4).

Это обусловлено повышенной плотностью СВС-порошков, возрастанием вероятности химических взаимодействий на поверхностях напыленных частиц и активацией генерирования

прочных связей при формировании покрытий. Для проверки эффективности упрочняющей импульсно-плазменной обработки покрытий проведены испытания, сущность которых заключалась в следующем. На стальные пластинчатые образцы $40 \times 10 \times 3$ мм с одной стороны наносили покрытия толщиной 0,5–0,6 мм (плазменное распыление композиционных порошков и сочетание процесса с импульсно – плазменной обработкой напыленного материала). При нагрузке экспериментальных образцов имели место одновременные деформации изгиба покрытия и подложки (изгибающая нагрузка прилагалась со стороны подложки). Показателем, характеризующим прочность сцепления, служила деформация изгиба, при которой происходило разрушение покрытия с возникновением в нем трещин. Испытание основано на следующих теоретических предпосылках. При изгибе образца покрытие и контактирующая с ним поверхность подложки подвергаются растяжению с различной степенью деформации. Покрытие стремится к сдвигу относительно поверхности подложки. При достижении критических касательных напряжений, соответствующих адгезионной прочности покрытия на сдвиг, происходит разрушение контакта между напыленным материалом и подложкой. Покрытие, отделенное от подложки, не выдерживает растягивающих напряжений и разрушается с возникновением трещин. Указанная методика испытаний реализовывалась на установке Instron 1195 (фирмы Instron Ltd., Англия). При этом возрастание деформации изгиба пластинчатого образца с увеличением нагрузки фиксировалось записывающим прибором установки с построением графической зависимости. По характерной точке экспериментальной кривой, соответствующей увеличению скорости возрастания деформации, судят о начале процесса разрушения покрытия с возникновением в нем трещины и уменьшением жесткости образца.

На рис. 2.32 показаны фотографии экспериментальных образцов, подвергаемых испытаниям.

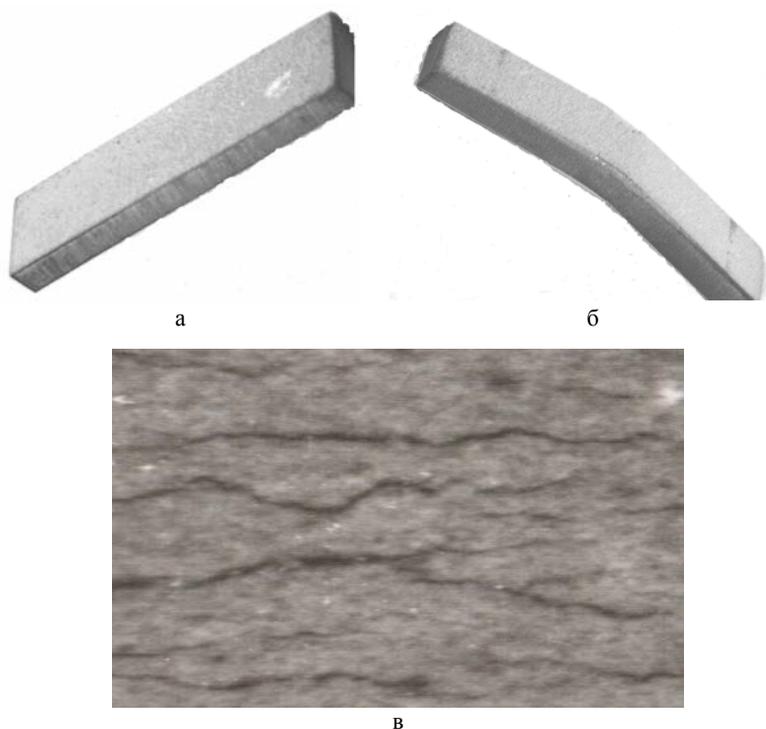


Рис. 2.32. Фотографии образцов:
а – до испытаний на адгезионную прочность; *б* – после испытаний;
в – следы разрушения покрытия при изгибе образца

Для исследуемых композиционных покрытий характерные точки экспериментальных кривых могут быть проанализированы согласно рис. 2.33. В соответствии с рис. 2.33 кривые увеличения изгиба для напыленных покрытий $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-12\%}(\text{CaF}_2\text{-Ni})$ (агломер.); $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-12\%}(\text{CaF}_2\text{-Ni})$ (CBC); $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-12\%}(\text{MoS}_2\text{-Ni})$ (агломер.); $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-12\%}(\text{MoS}_2\text{-Ni})$ (CBC) (зависимости 1–4) имеют характерные точки с координатами (1,1 мм; 2100 Н), (1,2 мм; 2200 Н), (1,3 мм; 2300 Н), (1,4 мм; 2400 Н). Аналогичные кривые в указанной последовательности для напыленных и обработанных импульсами плазмы покрытий (зависимости 5, 6, 7, 8) имеют характерные точки с координатами (2,15 мм; 3100 Н), (2,2 мм; 3200 Н), (2,3 мм мм; 3400 Н), (2,35 мм мм; 3600 Н).

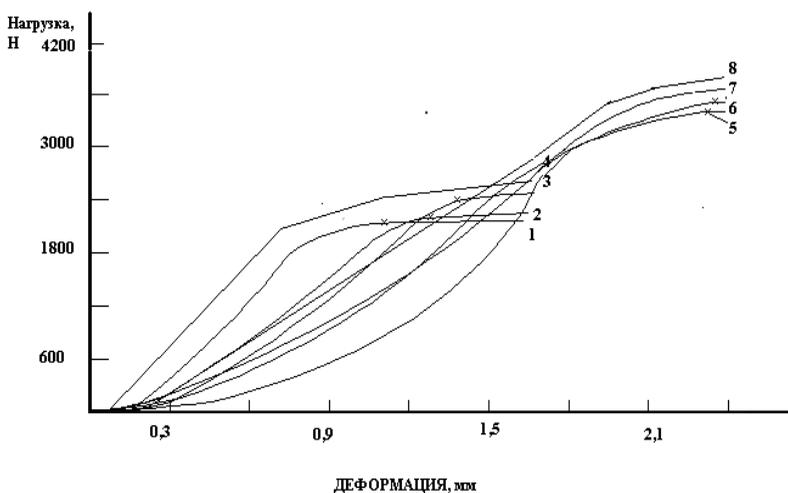


Рис. 2.33. Зависимости между деформацией изгиба и нагрузкой на образец: 1, 5 – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-12\%}(\text{CaF}_2\text{-Ni})$ (агломер.); 2, 6 – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-12\%}(\text{CaF}_2\text{-Ni})$ (CBC); 3, 7 – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-12\%}(\text{MoS}_2\text{-Ni})$ (агломер.); 4, 8 – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-12\%}(\text{MoS}_2\text{-Ni})$ (CBC) (1, 2, 3, 4 – напыленные покрытия; 5, 6, 7, 8 – напыленные и обработанные импульсами плазменной струи покрытия в той же последовательности)

Аналогичные кривые в указанной последовательности для напыленных и обработанных импульсами плазмы покрытий (зависимости 5, 6, 7, 8) имеют характерные точки с координатами (2,15 мм; 3100 Н), (2,2 мм; 3200 Н), (2,3 мм мм; 3400 Н), (2,35 мм мм; 3600 Н). Таким образом, воздействия импульсами плазмы вызывают увеличение критических деформаций изгиба образцов, при которых исследуемые композиционные покрытия отделяются от подложки и разрушаются с возникновением трещин. Увеличение критических деформаций свидетельствует о возрастании прочности сцепления покрытий, обработанных импульсами плазмы, в 1,45–1,50 раза. Упрочнение обусловлено меньшей пористостью и большей площадью фактического контакта обработанного материала и подложки. Кроме того, важным фактором является избыточная энергия измельченной зеренной структуры и неравновесных аморфных фаз материала, которая существенно усиливается импульсами плазмы, со-

проводящимися концентрированным выделением тепловой и ударно-волновой энергий, трансформирующихся в энергию химических связей с резким возрастанием прочности сцепления покрытий. Полученные результаты и их предпосылки коррелируют с общим механизмом упрочнения предлагаемых покрытий, изученным на предыдущих этапах исследований.

Исследования износостойкости должны соответствовать реальному триботехническому применению разрабатываемых покрытий. Нанесенные на подложку образцы упрочненных газотермических гетерогенных покрытий из материалов на основе оксидной керамики с включениями твердой смазки, полученных методом агломерирования мелкодисперсной шихты с последующим высокотемпературным спеканием и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза предназначены для эксплуатации в условиях трения при граничной (несовершенной) смазке, повышенных контактных нагрузках и температурах [49, 66]. Такие условия создаются в тяжело нагруженных трибосопряжениях с малой скоростью относительного перемещения поверхностей трения. При этом разрушение рабочих поверхностей происходит в основном за счет их микроконтактного схватывания с последующим отрывом частиц в точках контакта. Испытания на износ, преобладающим процессом которого является микроконтактное схватывание, обычно осуществляют на машинах с регулируемой подачей смазки в зону трения неподвижных образцов, совершающих относительное перемещение по цилиндрической или плоской поверхностям контртел, вращающихся вокруг горизонтальной или вертикальной осей. Испытания покрытий $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-12\%}(\text{CaF}_2\text{-Ni})$ (агломер.); $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-12\%}(\text{CaF}_2\text{-Ni})$ (CBC); $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-12\%}(\text{MoS}_2\text{-Ni})$ (агломер.); $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-12\%}(\text{MoS}_2\text{-Ni})$ (CBC) осуществляли на машине трения типа Армслера. Подробное изложение методики испытаний приводится в источнике [49, 66].

Экспериментальные данные по интенсивности изнашивания покрытий представлены на рис. 2.34.

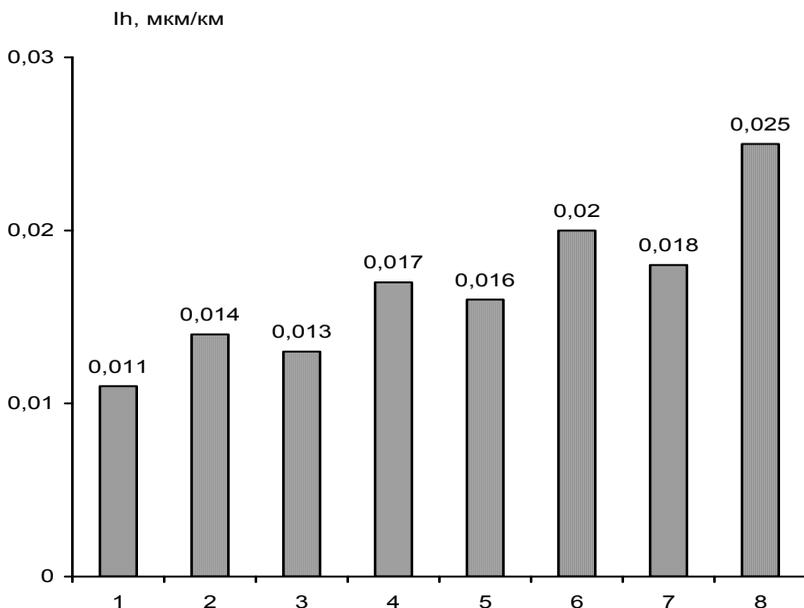


Рис. 2.34. Интенсивность изнашивания покрытий:
 1, 5 – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-12\%}(\text{CaF}_2\text{-Ni})$ (CBC); 2, 6 – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-12\%}(\text{CaF}_2\text{-Ni})$ (агломер.); 3, 7 – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-12\%}(\text{MoS}_2\text{-Ni})$ (CBC); 4, 8 – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-12\%}(\text{MoS}_2\text{-Ni})$ (агломер.); 1, 2, 3, 4 – обработанные импульсами плазменной струи; 5, 6, 7, 8 – обработанные импульсами лазерного излучения)

Согласно полученных данных, интенсивность изнашивания покрытий, полученных методом агломерирования мелкодисперсной шихты с последующим высокотемпературным спеканием ниже в сравнении с покрытиями, полученными методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Это объясняется механизмом кристаллизации покрытий при их формировании. В охлаждающейся метастабильной жидкой фазе материала покрытия, полученной при его оплавлении импульсами высокоэнергетической обработки, зарождаются элементарные аморфизированные квазикристаллы (“кластеры”) с последующим развитием кристаллического ядра за счет диффузии атомов через границу расплав – кристалл. Количество атомов, присоединившихся к узлам на поверхности кристалла из жидкой фазы, увеличивается с возрастанием продол-

жительности диффузии. Компенсация нежелательных последствий чрезмерной диффузии, вызывающей развитие кристаллического зерна, обеспечивается более плотными структурами СВС-порошков, которые ограничивают диффузионную подвижность атомов [47]. Упомянутое покрытие характеризуется возросшей механической прочностью и твердостью. Уменьшаются степень деформации и площадь фактического контакта покрытия с контртелом трибосопряжения, снижается вероятность микроконтактного схватывания поверхностей трения с последующим разрушением очагов схватывания. При этом возрастает способность композиции сопротивляться указанному разрушению как доминирующему процессу в рассматриваемых трибосопряжениях [48]. Как видно из рис. 2.34, значения I_h для покрытий из СВС составляют 0,011 мкм/км и 0,013 мкм/км. Согласно экспериментальных данных, полученных при тех же условиях триботехнических испытаний, значения I_h для аналогичных покрытий из агломерированных порошков соответственно составляют 0,014 мкм/км и 0,017 мкм/км. Это дает основание полагать, что метод СВС способствует увеличению износостойкости наносимых материалов. Указанная закономерность объясняется избыточным содержанием твердых тугоплавких соединений в рассматриваемой композиции (оксидная фаза дополнена эвтектиками и сложными комплексными оксидами). Это дает основание полагать, что метод СВС способствует увеличению износостойкости наносимых материалов [47].

В отличие от композиций, нанесенных с применением импульсно-плазменной обработки, получение указанных покрытий по лазерной технологии заметно ухудшает его свойство сопротивляться изнашиванию. Согласно рис. 2.34. параметр I_h снижается примерно в 1,5 раза. Эффект достигается за счет особенностей лазерной технологии, к которым относится снижением степени локальности оплавления материала от воздействия импульсом лазерного излучения. Снижается скорость охлаждения расплава за счет теплоотвода в подложку. Уменьшаются количество аморфных фаз покрытия, степень измельчения его зеренной структуры. С разрушением поверхности трения такого покрытия выкрашивание его твердых включений происходит в большей степени. Выкрошенные частицы оказывают существенное абразивное воздействие на трибосопряжение, ускоряя темпы изнашивания. Сопоставление экспериментальных данных на

рис. 2.34. с параметром I_h для эталонного материала из стали 45 с твердостью 48–52 HRC свидетельствует о том, что износостойкость предлагаемых покрытий в 2,0–2,5 раза превышает этот показатель для эталонного материала.

Фотографии зон трения образца $60\%Al_2O_3-28\%TiO_2-12\%(MoS_2-Ni)$ представлены на рис. 2.35.

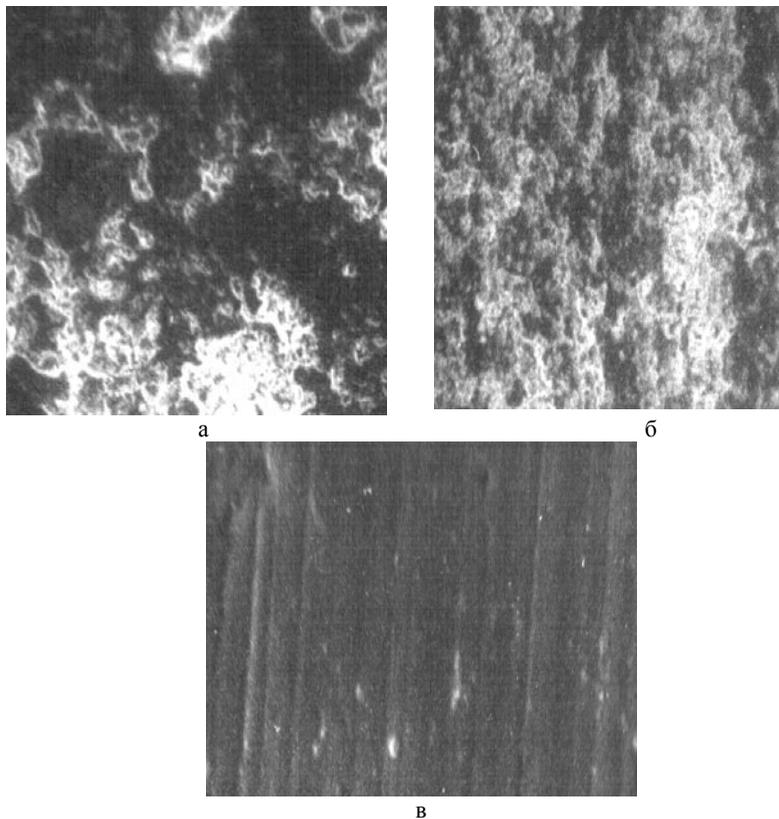


Рис. 2.35. Поверхности трения образца покрытия $60\%Al_2O_3-28\%TiO_2-12\%(MoS_2-Ni)$ после проведения испытаний на износ:
а – характерный внешний вид поверхности трения образца; *б* – следы разрушения твердосмазочной пленки, схватывания и глубинного вырывания частиц при изнашивании покрытий; *в* – следы деформации и разрушения оксидной пленки при изнашивании покрытий

На фотографиях, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа, заметны следы схватывания и глубинного вырывания в виде темных пятен преимущественно сложной формы. Заметны также деформированные оксидные и твердосмазочные пленки на поверхности трения, развитие трещин при контактной усталостной повреждаемости. При эксплуатации трибосопряжений в условиях граничной смазки преобладающим является молекулярно-механическое изнашивание микроконтактным схватыванием. Вместе с тем изменение режимов эксплуатации может вызвать активизацию окислительного изнашивания [68]. Независимо от режимов эксплуатации трещины усталости способствуют отделению частиц износа от поверхностей трения покрытий. Остановившись на перечисленных элементах следов износа подробнее, необходимо отметить следующее. В условиях граничной смазки, при которых проведены триботехнические испытания, возрастает роль слоя смазочного материала, разделяющего поверхности трения [69]. Поэтому в данном случае сохранность твердосмазочной пленки на полученных покрытиях во многом характеризует их сопротивление изнашиванию. Проведенные исследования дают основание полагать, что рассмотренные трибосопряжения характеризуются повышенной работоспособностью при неблагоприятных условиях трения. При обсуждении результатов исследований полученные экспериментальные данные объяснены с помощью установленного на предыдущих этапах механизма структурообразования разрабатываемых покрытий. Это свидетельствует об адекватности установленного механизма.

На основе анализа известных процессов получения композиционных материалов на основе оксидной керамики с включениями твердой смазки для газотермического напыления износостойких покрытий можно сделать следующие выводы. Существующие технологии приготовления порошковых материалов с включениями твердой смазки имеют существенные недостатки. Так при использовании метода плакирования частиц твердой смазки методом гидрокарбонильного осаждения металла в виброкипящем слое на частицы твердой смазки можно осаждать только узкий ряд металлов – никель, железо, кобальт. При изготовлении композиционных порошков

методом гранулирования, например на натриево–клевом связующем, покрытия содержат оксид кремния, увеличивающий коэффициент трения. Кроме того такие материалы характеризуются большой, до 40% потерей твердой смазки вследствие срыва ее с поверхности частиц в газо–термической струе. При изготовлении композиционных частиц методом агломерирования, например сушкой распылением, гранулы имеют большую пористость, что соответственно увеличивает пористость покрытий, а максимальное содержание твердой смазки достигает не более 20%. Это требует разработки новых технологических решений для получения порошковых материалов с заданной гранулометрической морфологией, технологическими свойствами и составом, пригодных для использования в традиционных процессах газотермического напыления. Необходимо также отметить, что технология изготовления композиционного порошка должна также обеспечивать придание частицам свойств, способствующих формированию заданной структуры покрытий. Оценивая состояние вопроса и эффективность способов получения композиционных керамических (оксидных) порошков для плазменного напыления, можно сделать вывод, что одними из наименее сложных и наиболее технологических методов получения композиционных оксидных порошков является методы агломерирования мелкодисперсной шихты с последующим высокотемпературным спеканием и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Эти процессы изготовления композиционных порошков позволяет обеспечить следующие преимущества при газотермическом напылении:

- более равномерное распределение компонентов в покрытии, по сравнению с использованием механических смесей, из-за отсутствия сегрегации;
- повышение температуры частиц вследствие интенсификации процессов теплообмена в газотермической струе;
- повышение износостойкости, прочности и плотности покрытий.

На основе проведенных исследований влияния количества твердой смазки, режимов гранулирования и сфероидизации на кинетику формирования композиционного материала на основе оксидной керамики с включениями твердой смазки ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - 12\%$ ($\text{MoS}_2 - \text{Ni}$); $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - 12\%$ ($\text{CaF}_2 - \text{Ni}$); $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - 10\%$ (графита – Ni) установлено, что для напыления плотных и неокисленных изно-

состоящих покрытий на основе композиционных порошковнеобходимо получение фракции – 40–63 мкм. Эта фракция наиболее часто используется для напыления износостойких покрытий, узкий фракционный состав позволяет легко транспортировать порошок в струе к подложке. Для этого в процессе получения порошка гранулирование надо осуществлять в течении 2–2,5 ч, а после рассева порошок дополнительно сфероидезировать в потоке аргона плазменным распылителем с мощностью 40 Квт.

Разработана технология получения композиционного материала на основе оксидной керамики с включениями твердой смазки для газотермического напыления методом агломерирования мелкодисперсной шихты с последующим высокотемпературным спеканием. Спекание материала проводится при температуре 1100 °С в течение 4 часов. в камерной печи СНОЛ 1,6.2,5.1/II–II2. Размол материала осуществляется на шаровой мельнице МБЛ –1 при скорости вращения барабана 40 об/мин и соотношении веса порошка и веса шаров – 1:3. После рассева порошок фракцией от 40 до 63 мкм вводится в струю плазменного распылителя мощность 40 КВт и производится их распыление в стальной цилиндр, длиной 1 м, заполненный аргоном. Степень сфероидизации определяется по форм–фактору частиц (степень несферичности, значение 1 –соответствует сфере) методом оптической металлографии. Мощность плазменной струи изменяется от 10 до 50 Квт. Оптимальный форм–фактор – 0,9 (более 65 %) частиц получается при мощности плазменной струи 40 Квт. При мощности плазменной струи менее 40квт частицы имеют форм фактор 0,5–0,8. При повышении мощности плазменной струи свыше 40 Квт повышение значения форм–фактора частиц незначительно. Удельная поверхность порошка $Al_2O_3-TiO_2$ монотонно убывает с 0,3 м²/г до 0,15 м²/г при увеличении размера частиц с 20 до 80 мкм, тогда как удельная поверхность агломератов $Al_2O_3-TiO_2+12\%(MoS_2+Ni)$ с увеличением их размера от 20 до 80 мкм возрастает с 0,4 до 1,8 м²/г.

Композиционный керамический материал на основе оксидной керамики с добавлением твердой смазки, полученный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, обладает хорошими технологическими характеристиками, устойчив к подержанию химического состава в процессе плазменного напыления

и способен формировать покрытия с высокой износостойкостью и низким коэффициентом трения. Покрытия, полученные из порошка $\text{Al}_2\text{O}_3 - 30\% \text{TiO}_2 - 12,5\% \text{MoS}_2$; изготовленного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, имеют в 1,2 раза больше износостойкость при трении со смазкой и в 1,3 раза – при сухом трении по чугуно и стали, чем покрытие, полученное из порошка $\text{Ni80Cr20} - 12,5\% \text{MoS}_2 - 55\% \text{TiC}$. Таким образом, предложенный способ позволяет повысить износостойкость покрытий.

Проведена оптимизация параметров APS процесса для материалов $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - 12\%(\text{MoS}_2 - \text{Ni})$, полученных методом агломерирования мелкодисперсной шихты с последующим высокотемпературным спеканием и методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Оптимизация параметров напыления проводилась на основании получения максимального коэффициента использования материала и минимальной пористости покрытия. На оптимальных режимах (расход плазмообразующего газа азота для СВС-порошков – 55 л/мин, для агломерированных порошков – 50 л/мин, ток – 550А, дистанция напыления – 100 мм, фракция порошка 50–100 мкм, расход порошка 3,5 кг/час. получены покрытия с КИМ – 60%, пористостью – 3%, прочностью сцепления – 42 МПа, твердостью – 50 HRC.

Структура покрытий, его химический и фазовый состав оказывают определяющее влияние на физико–механические свойства покрытий, в частности на пористость, прочность сцепления и износостойкость. В свою очередь формируемые на подложке в процессе напыления структура и состав покрытия зависят от энергетических характеристик процесса плазменного напыления, эффективности теплообменных процессов между дисперсной и газовой фазами высокотемпературной плазменной струи, а также от состава, структуры и свойств применяемых материалов.

Наблюдается стабильное распределение твердой оксидной фазы в объемах напыленных материалов и отсутствуют поверхностные зоны с дефицитом таких включений, что положительно влияет на работоспособность исследуемых износостойких покрытий. При плазменном напылении порошков, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, формируется покрытие с более высокой микротвердостью, по сравнению с по-

рошками, полученных методом агломерирования мелкодисперсной шихты с последующим высокотемпературным спеканием, что обусловлено снижением пористости и повышением однородности покрытий. При рентгеноструктурном анализе обнаружены отличия в фазовом составе покрытий полученных из порошков $AlO_2-TiO_2-12\%$ (CaF_2-Ni), полученных методом агломерирования и СВС. В покрытии из агломератов наблюдаются фазы $\gamma-Al_2O_3, TiO_2$ (рутил), CaF_2 , комплексные оксиды $Ti-Al-Ca-O$, небольшое количество $\alpha-Al_2O_3$. Структура покрытия из порошков, полученных методом СВС, ламинарная с ярко выраженной гетерогенностью, о чем свидетельствует изменение окраски оксидных ламелей по сечению от светло-до темно-серой и увеличение микротвёрдости от 6070 до 11900 Н/мм², в них находятся включения твердой смазки (черного цвета). Согласно результатам РСФА, покрытие $Al_2O_3-TiO_2-12\%$ (CaF_2-Ni) состоит из $\alpha-Al_2O_3, \gamma-Al_2O_3$ эвтектика Al_2TiO, TiO_2, Ti_3O_5 , комплексные оксиды $Ti-Al-Ca-O, CaF_2$. Данные исследования позволяют сделать вывод, что при напылении агломерированных порошков происходит недостаточное взаимодействие между Al_2O_3 и TiO_2 , а фаза $\alpha-Al_2O_3$ трансформируется в $\alpha-Al_2O_3$ в основном за счет быстрого охлаждения частицы на подложке. СВС-порошки, обладая равномерным распределением мелкодисперсных компонентов в объеме частицы, лучше проплавляются в плазменной струе, за счет чего происходит более интенсивное химическое взаимодействие всех составляющих компонентов в расплаве. Таким образом при остывании расплава на подложке формируется эвтектика Al_2TiO , обладающая наименьшей межфазной энергией образования. Та часть компонентов, которая не вступает во взаимодействие между собой при расплавлении СВС-порошков испытывает такие же фазовые превращения как и при напылении агломератов. Результаты проведенных исследований структуры и фазового состава покрытий позволяют сделать вывод о том, что технология изготовления порошка оказывает преобладающее влияние на формирование структуры покрытия. Использование изученного механизма в сочетании с регулировкой и оптимизацией технологических параметров высокоэнергетической обработки позволяет наносить упороченные газотермические покрытия с аморфизированной и нанокристаллической структурой. Для проверки эффективности уп-

рочняющей импульсно-плазменной обработки покрытий проведены испытания по методике одновременной деформации изгиба покрытия и подложки пластинчатых образцов. Установлено, что воздействия импульсами плазмы вызывают увеличение критических деформаций изгиба образцов, при которых исследуемые композиционные покрытия отделяются от подложки и разрушаются с возникновением трещин. Увеличение критических деформаций свидетельствует о возрастании прочности сцепления покрытий, обработанных импульсами плазмы, в 1,45–1,50 раза. Упрочнение обусловлено меньшей пористостью и большей площадью фактического контакта обработанного материала и подложки. Кроме того, важным фактором является избыточная энергия измельченной зеренной структуры и неравновесных аморфных фаз материала, которая существенно усиливается импульсами плазмы, сопровождающимися концентрированным выделением тепловой и ударно-волновой энергией, трансформирующихся в энергию химических связей с резким возрастанием прочности сцепления покрытий. Интенсивность изнашивания покрытий, полученных методом агломерирования мелкодисперсной шихты с последующим высокотемпературным спеканием ниже в сравнении с покрытиями, полученными методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Это объясняется механизмом кристаллизации покрытий при их формировании. В охлаждающейся метастабильной жидкой фазе материала покрытия, полученной при его оплавлении импульсами высокоэнергетической обработки, зарождаются элементарные аморфизированные квазикристаллы (“кластеры”) с последующим развитием кристаллического ядра за счет диффузии атомов через границу расплав – кристалл. Количество атомов, присоединившихся к узлам на поверхности кристалла из жидкой фазы, увеличивается с возрастанием продолжительности диффузии. Компенсация нежелательных последствий чрезмерной диффузии, вызывающей развитие кристаллического зерна, обеспечивается более плотными структурами СВС-порошков, которые ограничивают диффузионную подвижность атомов. Упомянутое покрытие характеризуется возросшей механической прочностью и твердостью. Уменьшаются степень деформации и площадь фактического контакта покрытия с контртелом трибосопряжения, снижается вероятность микрораспределения

вания поверхностей трения с последующим разрушением очагов схватывания. При этом возрастает способность композиции сопротивляться указанному разрушению как доминирующему процессу в рассматриваемых трибосопряжениях. В отличие от композиций, нанесенных с применением импульсно – плазменной обработки, получение указанных покрытий по лазерной технологии заметно ухудшает его свойство сопротивляться изнашиванию. Параметр I_h снижается примерно в 1,5 раза. Эффект достигается за счет особенностей лазерной технологии, к которым относится снижением степени локальности оплавления материала от воздействия импульсом лазерного излучения. Снижается скорость охлаждения расплава за счет теплоотвода в подложку. Уменьшаются количество аморфных фаз покрытия, степень измельчения его зеренной структуры. С разрушением поверхности трения такого покрытия выкрашивание его твердых включений происходит в большей степени. Выкрошенные частицы оказывают существенное абразивное воздействие на трибосопряжение, ускоряя темпы изнашивания. Сопоставление экспериментальных данных на рисунке 10 с параметром I_h для эталонного материала из стали 45 с твердостью 48–52 HRC свидетельствует о том, что износостойкость предлагаемых покрытий в 2,0–2,5 раза.

ГЛАВА 3. ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

3.1. Формирование теплозащитных покрытий

Бурное развитие в последние годы конструкционной керамики в значительной мере определило возросший интерес к промышленному использованию керамических покрытий, прежде всего, в области высоких температур – высокопрочных и коррозионностойких – при температуре более 1470 К [5]. При этом, наиболее существенный и впечатляющий прогресс достигнут в области создания систем теплозащитных покрытий для деталей газотурбинных двигателей (ГТД). Приоритетным направлением увеличения мощности и эффективности работы современных ГТД является увеличение температуры и давления рабочего газа, образуемого при сжигании топлива. Среди большого количества решаемых задач одной из основных является проблема новых материалов, способных противостоять воздействию высокотемпературных газовых сред. Эффективным ее решением служит применение в конструкциях серийных и новых двигателей теплозащитных покрытий (ТЗП). Основное назначение ТЗП на деталях газотурбинных двигателей – это создание тепловых барьеров, снижающих температуру металлической поверхности в процессе эксплуатации. В результате ТЗП позволяют либо увеличить рабочие температуры газа и тем самым увеличить мощность двигателя, либо снизить потери мощности в турбине путем снижения расхода охлаждающего ее детали воздуха. Еще одна возможность, реализуемая использованием ТЗП, это снижение стоимости двигателя при прочих равных параметрах путем использования более дешевых и менее дефицитных материалов. Исследования в области ТЗП были начаты NASA и рядом авиационных фирм в конце 60-х годов [5, 70]. В 70-е ТЗП были применены в соплах ракеты X-15, для неподвижных горячих отсеков турбин, для камер сгорания серийных авиадвигателей. В 80-е и 90-е годы ТЗП успешно прошли испытания на ряде деталей, выпускаемых ГТД – статорных лопатках, охлаждаемых лопатках первой ступени ГТД, камере сгорания и др. (рис. 3.1).

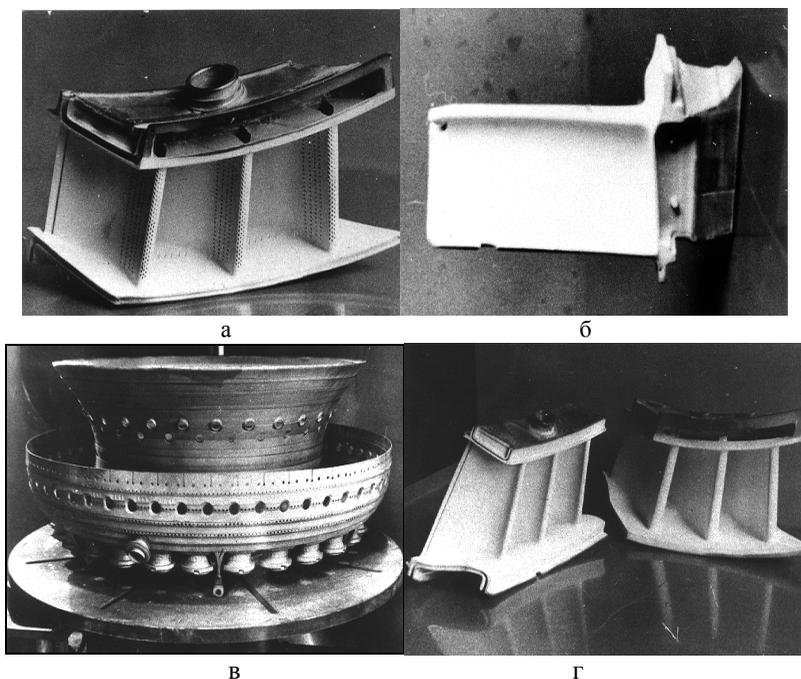


Рис. 3.1. Детали с теплозащитными покрытиями:

a – блок сопловых лопаток второй ступени; *б* – рабочая лопатка; *в* – камера сгорания; *г* – блоки сопловых лопаток первой ступени (*a* – *в* – ОАО А. Льюлька-Сатурн Лыткаринский машиностроительный завод; *г* – ОАО СНТК им. Н. Д. Кузнецова, г. Самара)

В настоящее время решается задача усовершенствования ТЗП до такой степени, чтобы их можно было использовать для лопаток турбин в горячих отсеках ГТД, а также для работы в продуктах сгорания низкокачественного топлива. Основным методом, используемым для нанесения теплозащитных покрытий из диоксида циркония, является плазменное напыление (до 90% разработок) [5, 71]. Положительные результаты получены также при использовании электронно-лучевого, ионно-плазменного напыления, магнетронного распыления. Тем не менее, преимущественное распространение плазменного напыления ТЗП сохраняется, прежде всего, вследствие его высокой производительности и универсальности, позволяющей наносить металлические и

керамические материалы заданного химического и фазового состава (рис. 3.2).

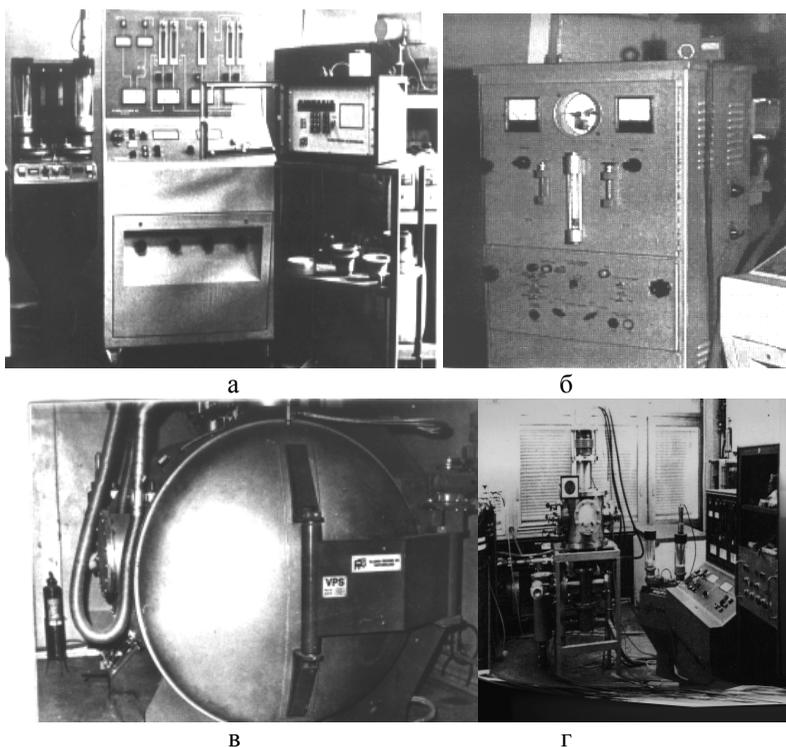


Рис. 3.2. Общий вид установок для плазменного напыления
а, б – на воздухе; *в, г* – в вакууме; *а, в* – установки “Plasma-Technik AG” (Швейцария), *б* – установка УПУ-3Д (Россия), *г* – установка DFVLR (ФРГ)

Рабочая температура деталей и узлов газотурбинных двигателей (ГТД) характеризуется тенденцией роста, что в свою очередь позволяет повысить мощность установок и коэффициент полезного действия (КПД). Ответственные узлы ГТД изготавливаются из жаропрочных никелевых сплавов типа ЖС6К, ЦНК7РС, ЭИ893, ЭИ929 и др. [5, 70]. Однако при удовлетворительных значениях жаропрочности эти сплавы характеризуются относительно низкой стойкостью к коррозионному воздействию продуктов сгорания топлива и высокотемпературному окислению в условиях повышенных рабочих температур. Одним из

наиболее эффективных способов защиты деталей от высокотемпературной коррозии и окисления является формирование на их поверхности плазменных теплозащитных покрытий [5, 70].

К теплозащитным покрытиям предъявляются очень жесткие требования, покрытия должны [5]:

- характеризоваться плавным изменением физико–механических свойств (пористости, микротвердости, модулей упругости) в сечении от металлической основы к внешнему керамическому слою;
- выдерживать многократные циклы теплосмен в пределах от комнатной температуры до температуры эксплуатации;
- сохранять газонепроницаемость в условиях эксплуатации и обеспечивать при этом достаточно высокий уровень адгезионной прочности.

На основании изложенного можно сделать вывод о том, что разработка технологических процессов плазменного напыления ТЗП на детали газотурбинных двигателей является важной народнохозяйственной задачей. Ее выполнение требует решения комплекса проблем, связанных с изучением и разработкой методов регулирования свойств материалов, технологий их напыления и последующей обработки.

В общем случае ТЗП представляет собой многослойную систему, включающую металлический подслоя, внешний керамический слой и переходные керамические слои (рис. 3.3) [31, 72–74].

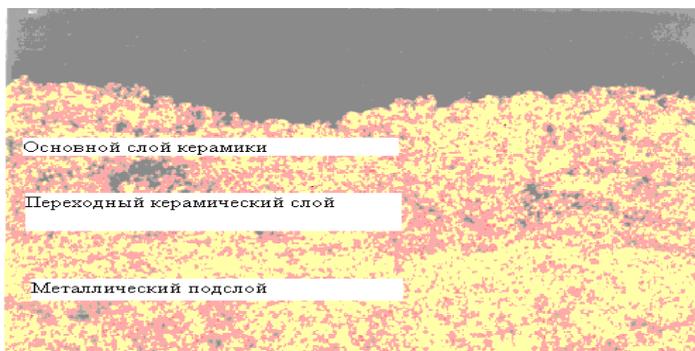


Рис. 3.3. Структура теплозащитного покрытия на основе диоксида циркония

Основной причиной разрушения плазменных ТЗП являются термомеханические напряжения, возникающие при теплосменах в двигателях, вследствие рассогласования термического расширения металла основы и керамического слоя, а также неравномерности распределения температурного поля в покрытии. Термомеханические напряжения усугубляются действием остаточных напряжений, возникающих в покрытии при напылении, и ослабляются эффектами пластичности и ползучести, реализующимися в металлическом подслое [72–74]. В общем случае разрушение ТЗП происходит в результате совокупного воздействия следующих полей напряжений:

1) остаточных напряжений, индуцированных в процессе нанесения покрытия;

2) напряжений, вызванных высокими скоростями нагрева и охлаждения (термошоком);

3) механических напряжений, обусловленных градиентом температур по сечению керамического слоя покрытия, а также неравномерного (локального) нагрева отдельных участков покрытия.

Действия указанных полей напряжений усугубляется неравномерностью их распределения, вызванной дефектами в покрытии – трещинами, дефектами межчастичных контактов, порами и т.д. Расчетные оценки указанных видов напряжений и результаты экспериментов показывают, что в подавляющем большинстве случаев основной причиной разрушения ТЗП является совокупное воздействие остаточных напряжений и термоциклических нагрузок, прежде всего вызванных рассогласованностью термического расширения керамики и металлической подложки [75–81].

Моделирование и управление остаточными напряжениями в значительной мере являются задачей технологии нанесения покрытия. В то же время напряжения могут быть в значительной степени снижены правильным выбором материалов. Попытки рассчитать напряжение в ТЗП без учета их релаксации приводят к неправдоподобно высоким величинам, превышающим прочность покрытий. Важным моментом для проектирования ТЗП является также тот факт, что образование больших параллельных трещин в покрытии происходит во время его охлаждения. Для системы $ZrO_2-Y_2O_3$ этот процесс идет наиболее интенсивно при охлаждении ниже 820 К [78]. Макроразрушение покрытия может наблюдаться при нагреве, однако только после того, как

произошло расслоение во время предыдущего охлаждения. Причиной такого разрушения может быть более интенсивный нагрев участка покрытия над трещиной. Чувствительность керамического слоя ТЗП к скорости охлаждения должна быть обязательно учтена при оптимизации формы изделия с ТЗП. В качестве материалов для керамического слоя ТЗП наибольшее применение в настоящее время получили композиции на основе частичного стабилизированного диоксида циркония (ЧСЦД) [5, 70, 71]. Это обусловлено рядом его свойств: низким коэффициентом теплопроводности λ ($0,6-1,3 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) и сравнительно высоким коэффициентом линейного термического расширения α ($6-13 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$), соизмеримым с коэффициентами для жаропрочных сплавов на основе Ni и Co ($15-17 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$), возможностью обеспечения высоких механических свойств упрочненной керамики. В частности, циркон и цирконаты щелочноземельных металлов имеют близкие с ЧСЦД физические свойства, однако их применение ограничено недостаточно высокими механическими свойствами. В ряду стабилизаторов CaO, MgO, Y₂O₃ наиболее стабильными и долговечными являются Y₂O₃ – ЧСЦД покрытия при термоциклировании в условиях нагрева выше 1240 К [79, 100–102]. Максимальное сопротивление термоусталости достигается при 6...8 % Y₂O₃ [80, 109, 118, 119]. В случае формирования таких материалов спеканием оптимальное содержание стабилизатора в исходных порошках превышает концентрацию, которая требуется для фиксации равновесной тетрагональной фазы ZrO₂. При этом, тем не менее, в покрытии обязательно присутствует моноклинная и кубическая фазы [5, 70, 79, 83] (рис. 3.4).

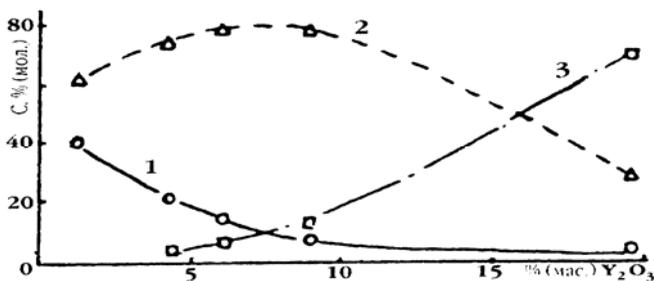


Рис. 3.4. Влияние содержания иттрия на фазовый состав плазменных покрытий ZrO₂-Y₂O₃ фазы оксида циркония:

1 – моноклинная, 2 – тетрагональная, 3 – кубическая

Отрицательное влияние повышенного содержания стабилизаторов в исходном порошке на долговечность покрытий, объясняется несколькими причинами. Во-первых, исходные порошки имеют, как правило, неравномерное распределение стабилизатора по сечению, что наследуется в структуре покрытия [18, 80–83] (рис. 3.5).

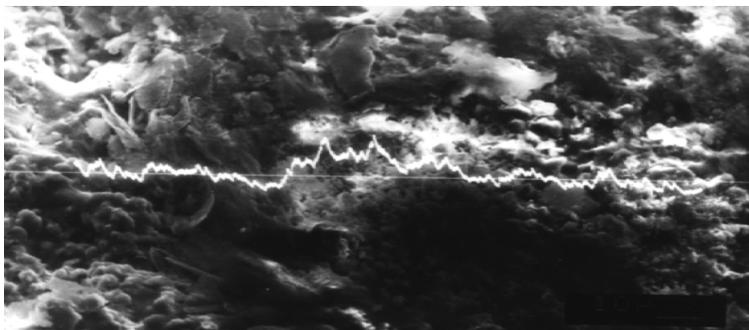


Рис. 3.5. Распределение иттрия по поверхности теплозащитного покрытия, напыленного из порошка ЦИ-7

Наряду с выделениями богатых стабилизатором фаз типа $Zr_3Y_4O_{12}$ [20] в покрытия формируются зерна тетрагональной фазы состава $ZrO_2-8,3\% Y_2O_3$ и превращенные в моноклинную фазу зерна состава $ZrO_2-1,6\% Y_2O_3$ [102]. Сегрегация стабилизатора в покрытии особенно заметно усиливается при его термообработке либо термоциклировании в случае стабилизации оксида циркония [5], что еще более усугубляет фазовую неоднородность покрытия. По указанным причинам достижение равномерного химического и фазового состава по сечению исходных порошков и покрытия является одной из основных задач техники плазменного напыления ТЗП. Во-вторых, в результате быстрого охлаждения частиц при плазменном напылении формируется неравновесная фаза тетрагонального $ZrO_2 \rightarrow t'$ ("непревращаемая"), пересыщенная стабилизатором по отношению к равновесной t -фазе ZrO_2 . Очевидно, неравновесная t' -фаза ZrO_2 играет наиболее важную роль при получении ТЗП с высоким сопротивлением термической усталости. Стабильность t' -фазы во многом зависит от размера зерна фазовых включений, заметно повышаясь при размере зерна менее 1 мкм [5, 70]. Таким образом достижение необходимого размера фазовых вклю-

чений является задачей оптимизации технологии плазменного напыления ТЗП. Основными методами получения керамического слоя теплозащитных покрытий являются плазменное напыление и электронно-лучевое испарение [5]. Каждому из них присущи определенные преимущества и недостатки. Важнейшим преимуществом метода электронно-лучевого испарения является возможность получения керамического слоя столбчатой структуры [76]. Такая структура в плоскости покрытия характеризуется близким к нулю модулем упругости, что делает возможным деформирование покрытия без разрушения керамического слоя. Однако качество таких покрытий может снижаться при попадании в трещины конденсированного топлива либо абразива. Возникающие при охлаждении напряжения сжатия в плоскости керамического покрытия и растяжения в металлическом подслое и подложке могут не только привести к разрушению покрытия, но и к распространению усталостной трещины в подложку, что снижает характеристики термической усталости всего изделия. В последнее время плазменный метод становится более предпочтительным, поскольку значительно снижает стоимость покрытий; позволяет более жестко управлять составом ТЗП, характеризуется более высокой производительностью, обеспечивает гибкое регулирование процесса напыления.

В силу простоты аппаратного оформления, а также высокой эффективности в настоящее время для нанесения керамического слоя ТЗП в основном используется метод плазменного напыления в воздушной среде [5–7]. Основной особенностью структуры плазменных теплозащитных покрытий является то, что для увеличения допустимых деформаций керамики, в ней формируют некоторую контролируемую пористость, а также реализуются технологические приемы по фрагментации и микрорастрескиванию покрытия в направлении, перпендикулярном подложке [18, 19]. Идея создания структур с контролируемой пористостью основана на том, что пористые тела менее склонны к макроскопическому растрескиванию под действием внутренних напряжений вследствие торможения либо отклонения растущей трещины порами, а также низкого модуля упругости пористых материалов по сравнению с компактными. Более высокая пористость керамического слоя плазменного покрытия достигается изменением режимов напыления (например, увеличением дистанции напыления), увеличением размера напыляемых частиц [85]. Важнейшей характери-

стикой структуры ТЗП является также размер и форма пор [86, 87]. Малые, острые и угловатые поры выступают как концентраторы напряжений и могут вызвать снижение вязкости разрушения керамики. В то же время большие и округлые поры приводят к притуплению и торможению трещин [88, 90, 91, 93,]. Следует отметить, что вследствие снижения прочности пористых покрытий для конкретных условий испытаний существует оптимальная величина общей пористости покрытия, при которой достигается его максимальная долговечность [5]. В условиях возрастания давлений рабочих газов ГТД, а также агрессивного воздействия газовых сред и эрозии твердыми частицами стойкость высокопористых ТЗП резко снижается [70, 94–99]. Для достижения необходимой стойкости таких покрытий требуется максимальная плотность материала в направлении от внешней поверхности покрытия к подложке [88]. Одним из направлений улучшения структуры плазменных ТЗП является фрагментация и микрорастрескивание покрытия в направлении, перпендикулярном подложке [17]. Фрагментация покрытия происходит во время его напыления и последующей эксплуатации вследствие изменений в микрообъемах покрытия, вызванных фазовыми превращениями в ЧСДЦ. Напряжения растяжения в плоскости покрытия при нагреве выше, чем в перпендикулярном. Это связано с большим термическим расширением металла по сравнению с керамикой. Взаимодействие полей напряжений, индуцированных фазовыми превращениями и термоциклической нагрузкой, приводит к преимущественному микрорастрескиванию покрытия в направлении, перпендикулярном подложке. Для такого фрагментирования ТЗП в ряде случаев применяют специальную термообработку – термошок. Другой способ получения микротрещин – перегрев покрытия в процессе напыления, например, уменьшением дистанции напыления до 25 мм [17]. Такой способ приводит к произвольной ориентации микротрещин и сложности контроля остаточных напряжений в покрытии. Характеристики плазменных теплозащитных покрытий зависят как от вида и состояния исходного порошка, так и собственно технологических параметров напыления [103–108]. В большинстве исследований влияния технологии плазменного напыления на долговечность покрытия отмечается, что вид и состояние исходного порошка для напыления оказывают решающее влияние на качество напыленных покрытий из ЧСДЦ [5, 108–110]. Важное значение для получения качест-

венных ТЗП имеет химическая чистота применяемых материалов. Известно, в частности, что оксид кремния дестабилизирует высокотемпературные фазы ZrO_2 . Учитывая неизбежную сегрегацию более легкоплавкого оксида кремния по границам зерен и на поверхности частиц порошка ZrO_2 , SiO_2 следует рассматривать как весьма нежелательную примесь [94]. Термическая стабильность тетрагональной фазы ZrO_2 снижается с увеличением содержания межкристаллитной влаги в порошке [157, 190]. Существенное влияние на долговечность покрытий оказывает размер частиц исходного порошка. С одной стороны, увеличение среднего размера частиц порошка приводит к росту пористости покрытия и, соответственно, к увеличению сопротивления термоудару. Формирующиеся крупные поры приводят к торможению движения трещин [90]. С другой стороны, крупные частицы хуже проплавляются в плазменной струе, что приводит к неравномерности фазового состава и снижению прочности межчастичных контактов в покрытии. Важным параметром является также форма частиц порошка [112–115]. В частности, применение сферических порошков более предпочтительно, так как в покрытии формируются главным образом округлые поры, а прогрев порошка осуществляется более равномерно, что особенно важно для материалов с низкой теплопроводностью. Кроме того, с развитой поверхности порошков хуже абсорбируется влага, что отрицательно влияет на качество ТЗП [102].

Параметры плазменного напыления в значительной мере влияют на фазовый состав покрытия из ЧСДЦ, его пористость, а также уровень остаточных напряжений в покрытии. Анализ известных разработок [93] показывает, что технологические параметры напыления следует разделить на группы, определяющие: 1) степень проплавления порошка в плазменной струе; 2) скорость напыляемых частиц; 3) интенсивность охлаждения покрытия и основы при напылении.

Установлено, что температура напыляемых частиц значительно влияет на отношение количества образующихся кубической и тетрагональной фаз ZrO_2 [94]. В частности, существует определенный уровень силы тока дуги плазмотрона, превышение которого приводит к скачкообразному увеличению долговечности $ZrO_2-7\%Y_2O_3$ -покрытия, обусловленного полным проплавлением напыляемых частиц [95, 96]. Дальнейший рост силы тока мало влияет на свойства покрытия. Данный эффект, очевидно, связан с тем, что покрытия из непроплавлен-

ных частиц ЧСДЦ содержат повышенное количество моноклинной фазы ZrO_2 [5]. В общем случае увеличение мощности плазмотрона, приводящее к повышению температуры и скорости частиц, применение специальных насадок и т. д. приводит к увеличению плотности и прочности покрытий [70]. Интенсивность охлаждения покрытия и подложки при напылении, определяемая скоростью и характером охлаждения формирующегося слоя, влияет: 1) на размер и, следовательно, долговечность фазовых включений; 2) на прочность межчастичных контактов в покрытии; 3) определяет вид и уровень остаточных напряжений в покрытии [96, 116, 117].

Снижение долговечности ТЗП при увеличении температуры подложки обусловлено более высоким КТР металла, при последующем охлаждении в плоскости покрытия, приводящим к появлению напряжений сжатия, которые вызывают напряжения растяжения в поперечном направлении. Такое напряженное состояние способствует отслаиванию покрытия при испытаниях [81]. Однако значительное снижение температуры в контакте напыляемых частиц и подложки приводит к снижению их прочности, что также отрицательно сказывается на долговечности ТЗП. При напылении низкая теплопроводность ZrO_2 приводит к образованию в формирующемся слое градиента температур. Для уменьшения возникающих напряжений в покрытии необходимо дополнительное охлаждение области вокруг пятна напыления. Охлаждение покрытия в большей степени улучшает свойства ТЗП, чем охлаждение подложки. На основании перечисленных требований к охлаждению формирующегося слоя ЧСДЦ при напылении осуществление оптимизации режимов плазменного напыления стабилизированного ZrO_2 по коэффициенту использования материала не совсем корректна, т.к. данная характеристика непрерывно растет с увеличением температуры подложки. Однако при достаточно широком изучении ТЗП на основе ZrO_2 до сих пор остаются нерешенными вопросы увеличения термостойкости керамического слоя и снижения газопроницаемости. Для решения этой проблемы необходимо создать комплексную модель процесса плазменного напыления ТЗП, позволяющую установить режимы нанесения слоев, обеспечивающие требуемые характеристики ТЗП, а также способы управления содержанием пор и уровнем остаточных напряжений в покрытиях, разработать технологию формирования многослойных ТЗП, позволяющую создать покрытие с плавным

изменением технологических свойств в сечении от металлической основы к внешнему керамическому слою.

Итак, из всего вышесказанного следует, что качественные ТЗП необходимо формировать из материалов с равномерным химическим и фазовым составом по сечению исходных порошков, с максимальным количеством тетрагональной фазы и минимальным размером зерна фазовых включений, с минимальным содержанием межкристаллитной влаги, со строго определенным размером и морфологией частиц исходного порошка.

3.2. Порошки диоксида циркония

В чистом виде диоксид циркония ZrO_2 существует в трех модификациях: кубической (высокотемпературная), тетрагональной (промежуточная) и моноклинной (низкотемпературная). При нагревании до 1220–1470 К начинается переход моноклинной формы в тетрагональную. При охлаждении наблюдается гистерезис, обусловленный тем, что моноклинная форма (m) проявляется лишь при 1240 К, а тетрагональная (t) исчезает при 1020 К. Переход тетрагональной модификации чистого диоксида циркония в кубическую происходит при 2570–2640 К. Кубический ZrO_2 стабилен до точки плавления равной 2870 К. Кубический ZrO_2 имеет гранецентрированную решетку флюорита, в которой каждый ион Zr^{4+} окружен восемью ионами кислорода, образующими два одинаковых четырехугольника (рис. 3.6).

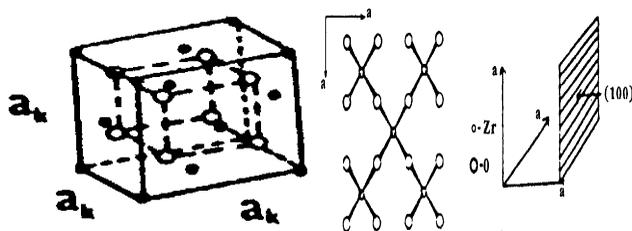


Рис. 3.6. Строение решетки кубической модификации ZrO

В тетрагональной модификации ион Zr^{4+} также имеет координационное число 8, однако четыре иона кислорода,

находящиеся на расстоянии $2,065 \text{ \AA}$ от иона циркония, образуют правильный четырехугольник, а четыре, на расстоянии $2,455 \text{ \AA}$, — образуют правильный четырехугольник, повернутый под углом 90° по отношению к первому (рис. 3.7).

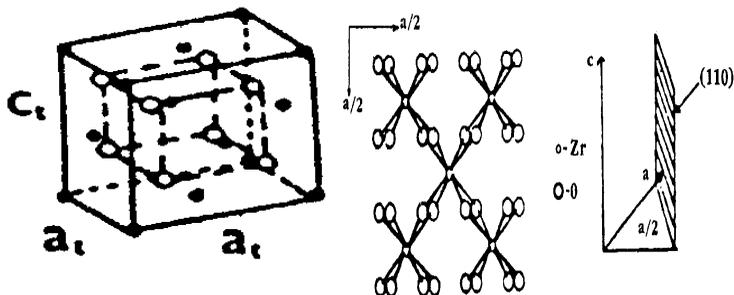


Рис. 3.7. Строение решетки тетрагональной модификации ZrO_2

В моноклинной модификации ион Zr^{4+} имеет координационное число 7, а ионы кислорода расположены в одной плоскости. Четыре из них находятся на расстоянии $2,21 \text{ \AA}$, а три — $2,07 \text{ \AA}$ от иона Zr^{4+} . Один из углов кристаллической подрешетки, образуемый ионами циркония, существенно отличается от прямого (рис. 3.8): угол $\beta + 81,22^\circ$ (при 1220 K).

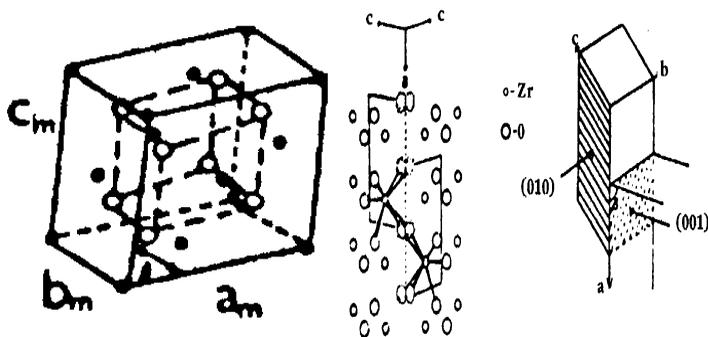


Рис. 3.8. Строение решетки моноклинной модификации ZrO_2

Описанные типы решеток диоксида циркония полностью не исчерпывают возможные изменения его структуры. Известно, в частности, о существовании при высоких давлениях орторомбической модификации, а также о модификациях тетрагональной фазы [5, 70, 75]. Диоксиду циркония свойственно фазовое мартенситное превращение тетрагональной модификации в моноклинную и обратно ($t \rightarrow m$). Мартенситное $t \rightarrow m$ превращение происходит в интервале температур 1170–1420 К и сопровождается увеличением объема на 3–7% в зависимости от содержания примесей и методов получения исходного материала. При использовании материалов на основе диоксида циркония для создания термобарьерных слоев, особенности фазового перехода $t \rightarrow m$ используются для повышения термической стабильности и стойкости к термоциклированию. Из диаграммы состояния системы $ZO_2 - Y_2O_3$ (рис. 3.9) видно, что в диапазоне составов $ZO_2 - 5-10\% Y_2O_3$ возможно существование всех трех основных фаз – кубической, тетрагональной и моноклинной.

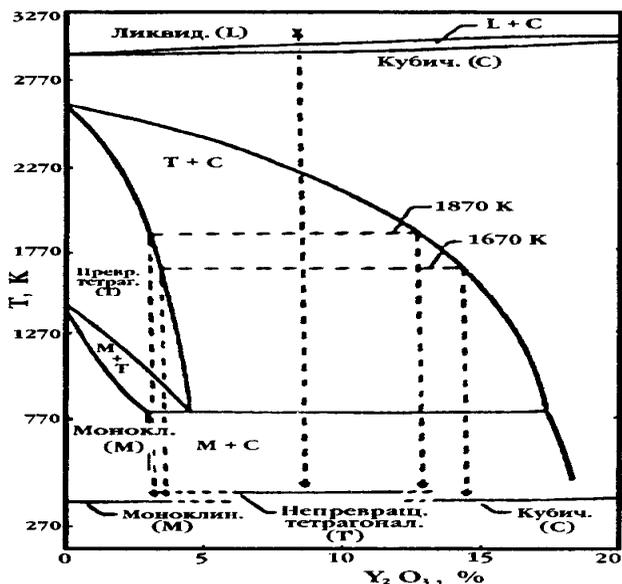
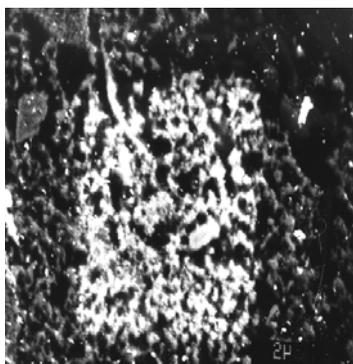
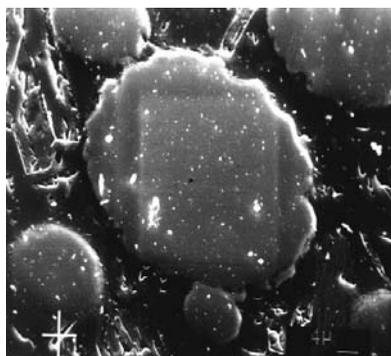


Рис. 3.9. Диаграмма состояния системы $ZO_2 - Y_2O_3$

Так при плазменном напылении теплозащитных покрытий состава $ZrO_2 - 6-8\% Y_2O_3$, за счет специально применяемого быстрого охлаждения наносимого на подложку покрытия формируют покрытия, с содержанием тетрагональной фазы до 99% [5, 70, 71]. Нами проведен анализ структуры и исследованы морфологии поверхности наиболее используемых для напыления ТЗП порошков $ZrO_2-Y_2O_3$. Порошки $ZrO_2-Y_2O_3$, полученные СВС-методом (рис. 3.10, а), представляют собой спеченные конгломераты с очень развитой поверхностью. Размер составляющих такого конгломерата – 5–10 мкм. Частицы порошков, полученных оксихлоридным методом, – осколочного типа с беспористой структурой (рис. 3.10, в). Такую же плотную структуру, однако, сферической формы имеют порошки, полученные золь-гель-методом с распылением (рис. 3.10, б).



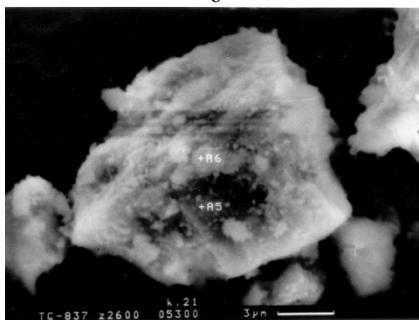
а



б



в



г

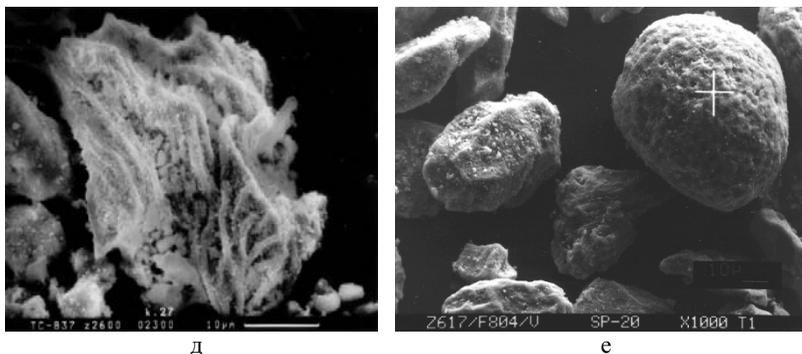


Рис. 3.10. Морфология частиц порошков $ZrO_2-Y_2O_3$, полученных различными методами:
a – СВС; *б* – золь-гель; *в* – оксихлоридный; *г* – нитратный;
д – механическим разломом; *е* – химико-термический ($\times 500$)

Порошки, полученные нитратным методом, также конгломератного типа. Размеры составляющих таких конгломератов очень мелкие – 1 мкм и менее, в результате чего структура частиц порошка оказывается достаточно плотной, частицы порошков, полученные механическим разломом, имеют осколочную форму (рис. 3.10, *д*) [5, 70].

Автором разработан порошок $ZrO_2-Y_2O_3$, получаемый химико-термическим способом [109, 118], который характеризуется фазовым составом и морфологией, обеспечивающими получение в ТЗП максимального количества тетрагональной фазы. Разработанный порошок отличается от аналогов более равномерным распределением оксида иттрия в объеме матрицы диоксида циркония и за счет этого формированием мелкозернистой структуры покрытий с содержанием моноклинной фазы – 1,1% объемных и тетрагональной – 98,9% объемных. Частицы порошков, полученные химико-термическим способом, имеют сферическую форму (рис. 3.10, *е*). Результаты оценки микрорентгеноспектральным анализом распределения элементов по сечению частиц порошка свидетельствуют о том, что наиболее неравномерный состав имеют СВС-порошки. В золь-гель порошках иттрий, гафний, а также обнаруженный в них титан распределены равномерно. Однако в ряде случаев обнаружена сегрегация иттрия внутри частицы. Для оксихлоридных порошков обнаружены крупные (10 мкм и бо-

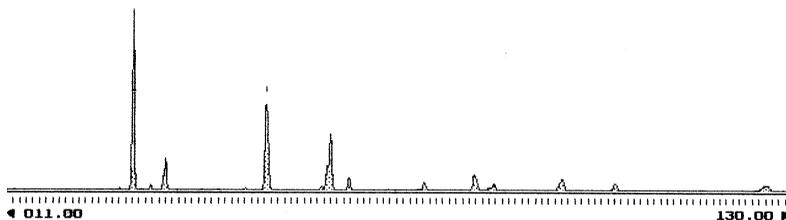
лее) области негомогенности. Наиболее равномерное распределение элементов наблюдается для порошков, полученных химико-термическим способом и нитратных порошков. Сравнительные данные анализа содержания элементов с площади 10×12 мкм для этих порошков даны в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Содержание элементов в частицах порошка $ZrO_2-Y_2O_3$
(анализ с площади 10×12 мкм)

Номер измерения		Соотношение элементов и оксидов, %				
		Y	Zr	O	Y ₂ O ₃	Zr ₂ O ₃
Поверхность частицы						
химико-термический	1	3,97	75,3	20,73	1,1	98,9
	2	4,47	76,83	18,7	1,2	98,8
нитратный	1	4,72	69,59	25,69	6,0	94,0
	2	5,6	68,8	25,6	7,06	92,94
В сечении частицы						
химико-термический	1	3,6	76,7	19,73	1,5	98,5
	2	3,8	75,5	20,7	1,82	98,18
нитратный	1	3,91	70,4	25,69	4,96	95,04
	2	3,97	70,3	25,73	5,04	94,96

Рентгенограммы порошков $ZrO_2-Y_2O_3$ полученного нитратным (а) и химико-термическим (б) способом показана на рис. 3.11.



а

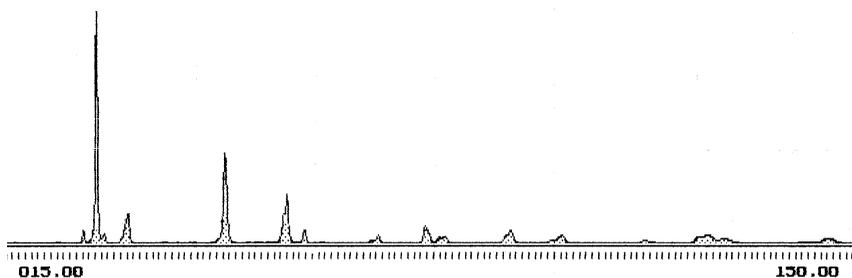


Рис. 3.11. Рентгенограммы порошков $ZrO_2 - Y_2O_3$ полученного нитратным (а) и химико-термическим (б) способом

Сравнительные результаты рентгеноструктурных исследований фазового состава порошков и плазменных покрытий из них представлены в табл. 3.2.

Таблица 3.2
Фазовый состав порошков и плазменных покрытий из них для $ZrO_2 - Y_2O_3$ -материала

Состав материала	Способ получения	Содержание фаз, мас.%		
		Моноклинная	Тетрагональная	Кубическая
$ZrO_2-7,8\%Y_2O_3$	СВС	42,4/4,0	24,8/96,0	32,8/-
$ZrO_2-7,1\%Y_2O_3$	Оксихлоридный	13,1/1,1	80,7	6,2/-
$ZrO_2-7,3\%Y_2O_3$	Нитратный	0,8/1,3	99,2/98,7	-/-
$ZrO_2-7,2\%Y_2O_3$	Химико-термич.	1,1/6,6	98,9/93,4	-/-

Как видно, фазовый состав материала меняется в процессе напыления, причем фазовый состав покрытий отличается от фазового состава исходных порошков тем сильнее, чем менее однородным является распределение элементов в порошке. Данный эффект связан с перераспределением элементов в результате напыления материала в плазменной струе [5, 70]. Химический состав порошков частично стабилизированного диоксида циркония является основным фактором, с помощью которого можно управлять структурой и

свойствами ТЗП [5, 97]. В данном исследовании представлены основные результаты по управлению фазовым составом покрытий путем изменения химического состава порошков (табл. 3.3).

Таблица 3.3

Влияние химического состава частично стабилизированного диоксида циркония на фазовый состав покрытий и их стойкость к термоциклированию

Химический состав материала	Метод получения порошка	Содержание фаз, %			N-1370 К /15 мин
		Моноклинная	Тетрагональная	Кубическая	
ZrO ₂ -6%Y ₂ O ₃	Оксихлоридный	27,5	72,5	-	14
ZrO ₂ -6%Y ₂ O ₃	СВС	33,0	67,0	-	4
ZrO ₂ -7,8%Y ₂ O ₃	СВС	4,0	96,0	-	68
ZrO ₂ -7,3%Y ₂ O ₃	Нитратный	0,8	99,2	-	250
ZrO ₂ -7,1%Y ₂ O ₃	Оксихлоридный	1,1	98,9	-	230
ZrO ₂ -7,8%Y ₂ O ₃	Золь-гель			-	149
ZrO ₂ -7,2%Y ₂ O ₃	Химико-термич	6,6	93,4	-	310

Все покрытия напылены на одном режиме: I-600 А, R_{Аг}-30 л/мин, R_{Н₂}-8 л/мин, L-110 мм, охлаждение сжатым воздухом, R_П-2,5 кг/ч. Для нанесения покрытий были использованы порошки фракции менее 50 мкм. На рис.3.12 показано влияние стабилизирующей добавки оксида иттрия в исходных порошках диоксида циркония (ЦИ-6 – ЦИ-20) на термостойкость ТЗП [70].

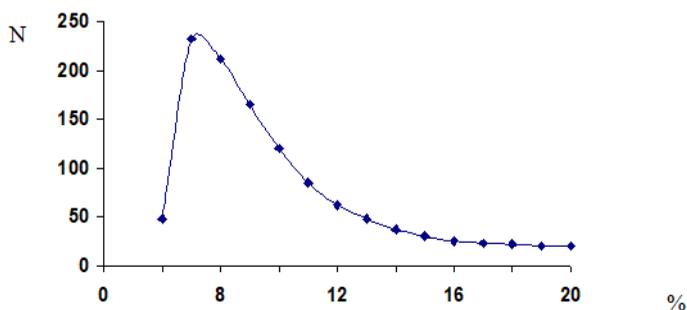
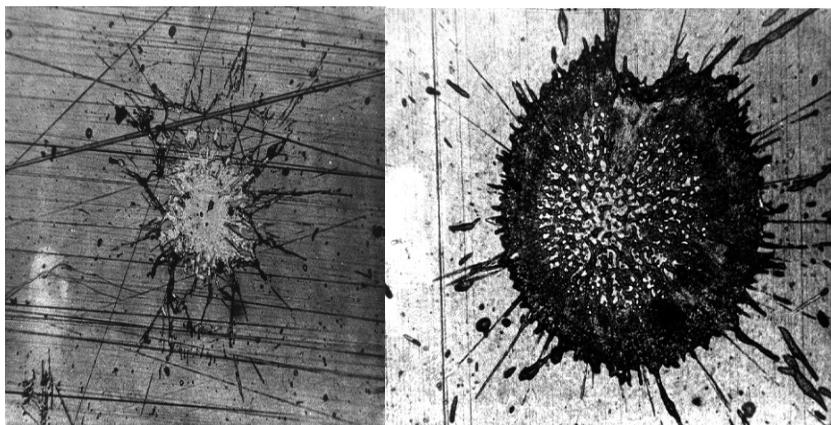


Рис. 3.12. Влияние содержания оксида иттрия в исходных порошках диоксида циркония на термостойкость ТЗП.

Анализ данных табл. 3.3 и рис. 3.12 показывает, что для обеспечения высокой термостойкости покрытий ЧСДЦ их структура должна содержать более 90% тетрагональной фазы диоксида циркония и менее 10% моноклинной, содержание Y_2O_3 в порошке диоксида циркония должно быть на уровне 7–8%. При этом фазовый состав и термостойкость покрытий зависят как от химического состава, так и способа получения порошка. Анализ данных по исследованиям порошков [5] позволяет заключить, что последнее связано, в первую очередь, с равномерностью распределения элементов по сечению порошков.

3.3. Оптимизация процесса нанесения ТЗП

Оптимизация проводилась по методике Аахенского технического университета [5, 70]. На первом этапе оптимизация проводилась с помощью “Splat-test” (рис. 3.13).



а

б

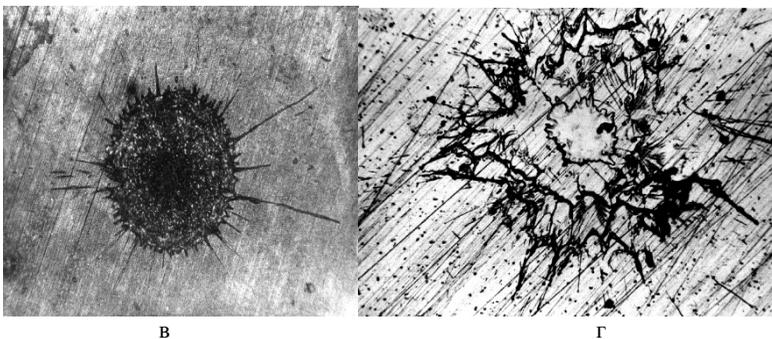


Рис. 3.13. Результаты сплэт-теста для различных токов плазменной дуги:
a – 400 А; *б* – 500 А; *в* – 600 А; *г* – 700 А

Затем для тех же режимов, что и для “Splat-test” проводилась оптимизация на основании получения максимального коэффициента использования материала. Вначале КИМ определяли при различных значениях тока (400 А; 500 А; 600 А; 700 А) и расходах плазмообразующего газа R_{H_2} (6; 7; 8; 9) л/мин, но с постоянной дистанцией напыления $L=120$ мм (рис. 3.14).

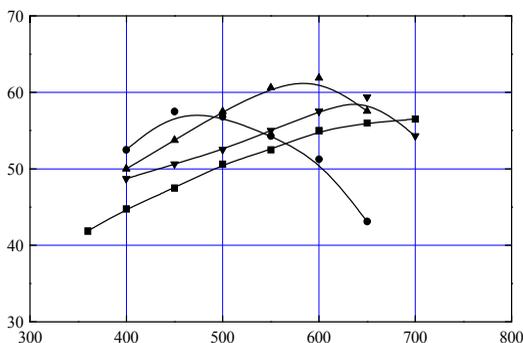
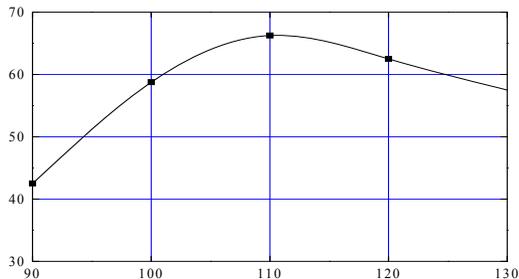


Рис. 3.14. Влияние тока и расхода плазмообразующего газа (H_2) на КИМ при напылении ТЗП на основе ZrO_2 $L=120$ мм (размер порошка менее 50 мкм)
 ● – $R_{H_2}=9$ л/мин, ▲ – $R_{H_2}=8$ л/мин, ▼ – $R_{H_2}=7$ л/мин, ■ – $R_{H_2}=6$ л/мин

На следующем этапе оптимальные значения дистанции напыления определялись с постоянными значениями тока и величины рас-

хода плазмообразующего газа ($I=600$ А; $R_{H_2}=8$ л/мин) (рис. 3.15) и наконец для оптимальной дистанции напыления и постоянном значении R_{H_2} изменялся ток ($L=110$ мм, $R_{H_2}=8$ л/мин) (рис. 3.16).

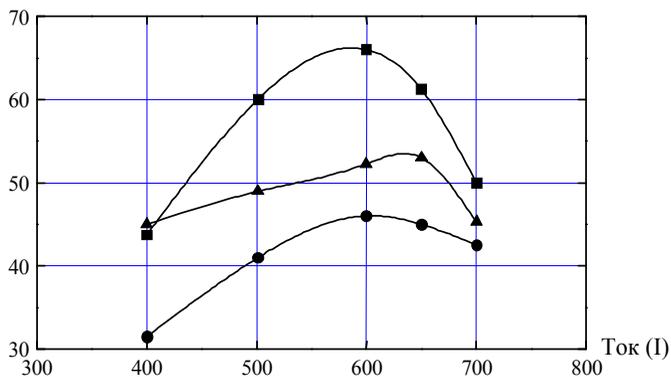
КИМ, %



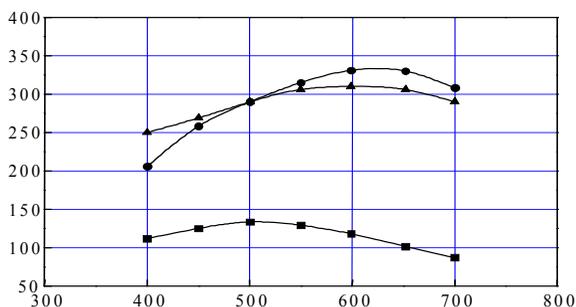
L, мм

Рис. 3.15. Влияние дистанции напыления на величину КИМ при напылении ТЗП на основе ZrO_2 $R_{H_2}=8$ л/мин, $I=600$ А (размер порошка менее 50 мкм)

КИМ, %



а



Ток(I)

б

Рис. 3.16. Влияние тока на величину КИМ (а) и стойкость к термоциклированию (б) при напылении ТЗП на основе ZrO_2 при $L=110 \text{ мм}$, $R_{\text{H}_2}=8 \text{ л/мин}$:

- – расход сжатого воздуха $1,5 \text{ м}^3/\text{мин}$ $p=6 \text{ атм}$; ▲ – расход сжатого воздуха $1 \text{ м}^3/\text{мин}$ $p=4 \text{ атм}$; ■ – без охлаждения (размер порошка менее 50 мкм)

Расход Ar на всех этапах оптимизации был постоянным – 30 л/мин , покрытия напылялись без охлаждения порошком фракционного состава $< 50 \text{ мкм}$. Увеличение тока и расхода плазмообразующего газа (рис. 3.14) до определенных значений приводят к увеличению КИМ, т.к. эти параметры влияют на степень проплавления порошка [20,73, 75–79, 82, 84]. Дальнейшее их увеличение приводит к тому, что частицы перегреваются и при ударе о подложку разбрызгиваются, следовательно КИМ уменьшается. При увеличении расхода H_2 происходит уменьшение значений тока для максимального КИМ. Для $R_{\text{H}_2}=9 \text{ л/мин}$ максимальный КИМ=56% соответствует $I=450 \text{ А}$, для $R_{\text{H}_2}=8 \text{ л/мин}$ максимальный КИМ=62% соответствует $I=600 \text{ А}$, для $R_{\text{H}_2}=7 \text{ л/мин}$ максимальный КИМ=57% соответствует $I=650 \text{ А}$. Похожая тенденция сохраняется и при изменении дистанции напыления (рис. 3.16) при оптимизации значения расхода H_2 и тока (в нашем случае $R_{\text{H}_2}=8 \text{ л/мин}$, $I=600 \text{ А}$). При малых дистанциях напыления частица не успевает достаточно нагреться и достигает подложки с температурой $< T_{\text{пл}}$. В нашем случае возрастание КИМ идет до $L=110 \text{ мм}$, дальнейшее увеличение дистанции напыления приводит к тому, что частица из-за длительного нахождения в струе переплавляется и при ударе о подложку разбрызгивается, соответственно КИМ падает [18, 19, 88, 91–94].

Максимальное количество термоциклов при оптимальном режиме напыления ТЗП по КИМ ($R_{\text{H}_2}=8 \text{ л/мин}$, $I=600 \text{ А}$, $L=110 \text{ мм}$) составляет

120 (рис. 3.16, б), что явно недостаточно. При напылении ТЗП с охлаждением происходит уменьшение КИМ (рис. 3.16, а). При расходе сжатого воздуха $1 \text{ м}^3/\text{мин}$ и давлении $P=4 \text{ атм}$ максимальный КИМ=53%, а при $1,5 \text{ м}^3/\text{мин}$ и $p=6 \text{ атм}$ максимальный КИМ=46%, т.е. КИМ при охлаждении уменьшается примерно на 30%, что существенно, поскольку стоимость 1 кг порошка $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ около 60–80 долларов США. Тем не менее значительно возрастает термостойкость покрытий: в первом случае до 310, а во втором — до 330 термоциклов, при этом необходимо отметить, что при увеличении степени охлаждения значения тока соответствующие максимальной термостойкости увеличиваются в первом случае до 600 А, во втором – до 650 А [96–99].

При напылении с охлаждением увеличение тока до 600 А ведет к увеличению моноклинной и уменьшению тетрагональной фазы (рис. 3.17), что соответствует максимальной термостойкости (рис. 3.16, б).

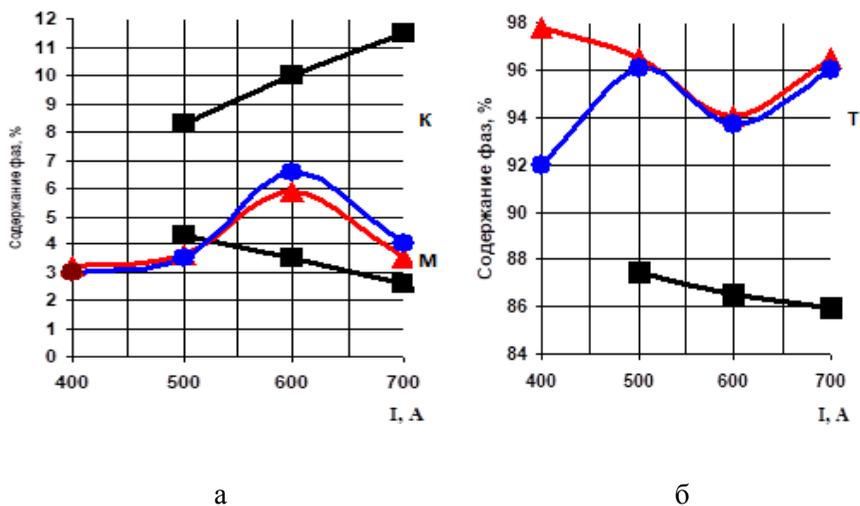


Рис. 3.17. Влияние величины тока дуги плазматрона и степени охлаждения на фазовый состав $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ покрытия (М – моноклинная, Т – тетрагональная, К – кубическая) при $L=110 \text{ мм}$, $R_{\text{H}_2}=8 \text{ л/мин}$:

● – расход сжатого воздуха $1,5 \text{ м}^3/\text{мин}$ $p=6 \text{ атм}$; ▲ – расход сжатого воздуха $1 \text{ м}^3/\text{мин}$ $p=4 \text{ атм}$; ■ – без охлаждения (размер частиц менее 50 мкм)

При отсутствии охлаждения в покрытии появляется и кубическая фаза, ухудшающая термостойкость. Влияние скорости подачи порошка на КИМ показано на рис. 3.18.

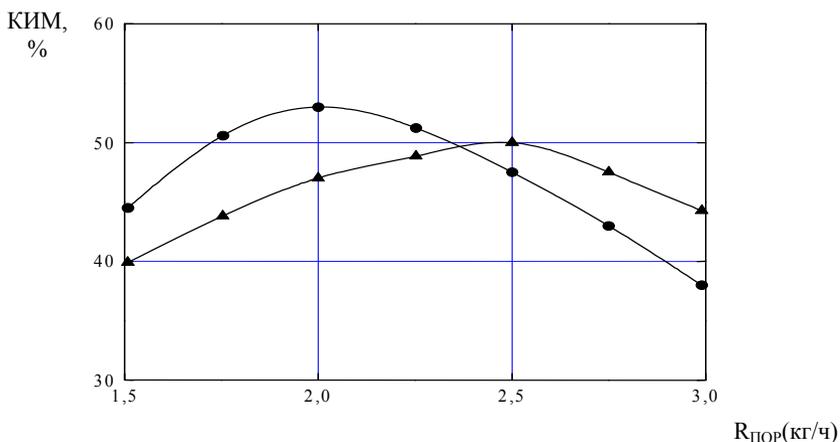


Рис. 3.18. Влияние скорости подачи порошка на КИМ при напылении ТЗП на основе ZrO_2 ($R_{H_2}=8 \text{ л/мин}$, $I=600 \text{ А}$, $L=110 \text{ мм}$):

- – расход сжатого воздуха $1 \text{ м}^3/\text{мин}$ $p=4 \text{ атм}$; ▲ – расход сжатого воздуха $1,5 \text{ м}^3/\text{мин}$ $p=6 \text{ атм}$ (размер частиц порошка менее 50 мкм)

Так как в формировании покрытия принимают участие все частицы в плазменной струе, то наилучшими свойствами будут обладать покрытия, отвечающие плазменным режимам, где доля расплавленных частиц в струе и их концентрация максимальны. Для определенных выше оптимальных режимов максимальный КИМ соответствует расходу порошка 2 кг/ч , при дальнейшем увеличении расхода КИМ уменьшается, поскольку тепловой энергии плазменной струи не хватает для расплавления всех подаваемых в струю частиц. С увеличением степени охлаждения при одинаковых скоростях подачи порошка КИМ уменьшается [103–106]. При увеличении толщины керамического слоя его долговечность (термостойкость) определяется двумя противоположными факторами:

1) с ростом толщины керамического слоя ТЗП уменьшается его проницаемость для газов и снижается температура подслоя, что увеличивает долговечность ТЗП;

2) с ростом толщины керамического слоя резко возрастают напряжения в покрытии (как остаточные, так и возникающие в процессе нагрева-охлаждения), что снижает долговечность ТЗП. В результате взаимодействия данных факторов долговечность покрытия имеет максимум для некоторой оптимальной толщины керамического слоя для ТЗП на основе $ZrO_2-7,1\%Y_2O_3$ эта величина равна 0,3 мм [97, 101] (рис. 3.19).

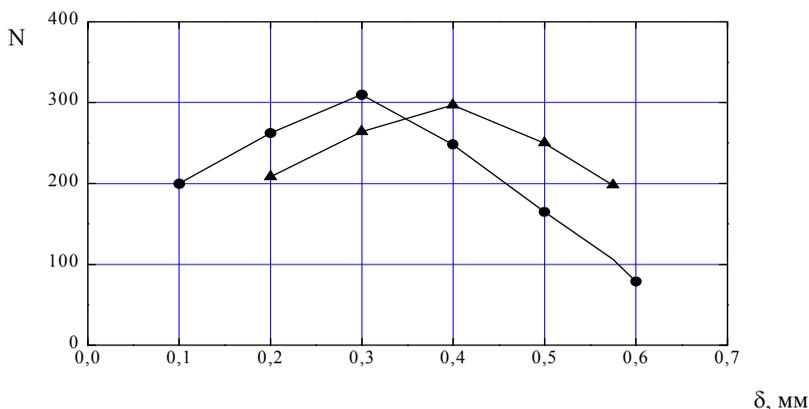
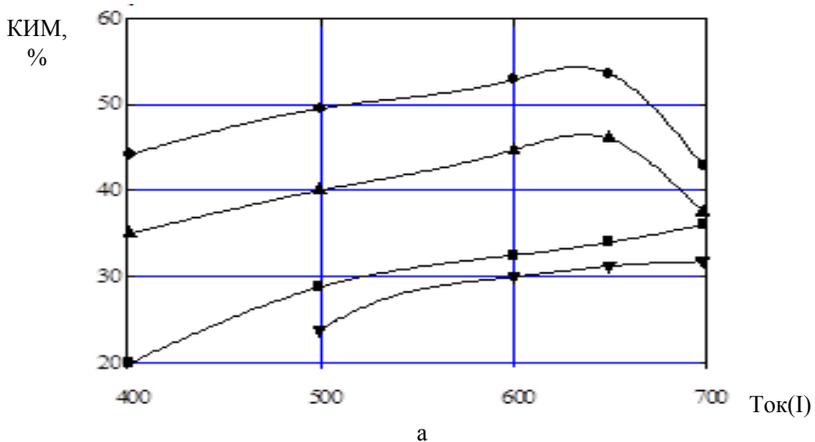
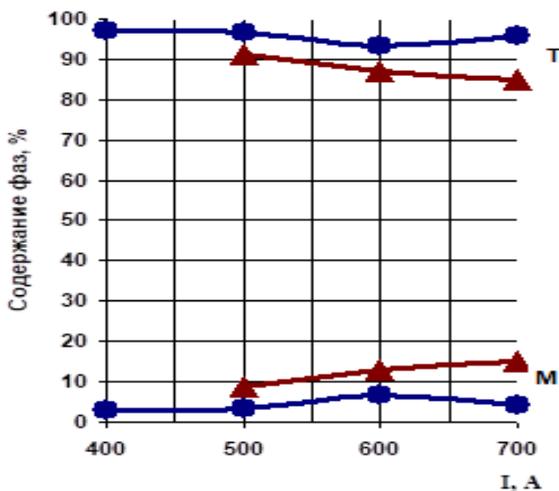


Рис. 3.19. Влияние толщины керамического слоя на основе ZrO_2 на термостойкость ТЗП ($R_{H_2}=8$ л/мин, $I=600$ А, $L=110$ мм, $R_{ПОР}=2$ кг/ч):
 ● – расход сжатого воздуха 1 м³/мин $p=4$ атм; ▲ – расход сжатого воздуха $1,5$ м³/мин $p=6$ атм (размер частиц порошка менее 50 мкм)

Для различных фракций порошка $ZrO_2-7,1\%Y_2O_3$ (<50 мкм, 50–63 мкм, 63–100 мкм, 100–160 мкм) при различных токах дуги I (400 А, 500 А, 600 А, 700 А) были измерены КИМ и процентное содержание фаз в порошке. Влияние размера частиц на КИМ показано на рис. 3.20, а. С увеличением тока дуги для фракций порошка ZrO_2 (<50 мкм и 50–63 мкм) КИМ растет до 650 А, на более жестких режимах частицы переплавляются и КИМ уменьшается [103]. Для крупных фракций (63–100 мкм, 100–160 мкм) КИМ постоянно растет даже при 700 А частицы недостаточно проплавлены и КИМ не высок порядка 35 %. При увеличении размера фракции с <50 мкм до 100–160 мкм в покрытии уменьшится количество тетрагональной фазы (рис. 3.20, б), приводящее к ухудшению термостойкости [107].



а



б

Рис. 3.20. Влияние тока и размеров частиц порошка на величину КИМ (а) и фазовый состав (б) при напылении ТЗП на основе ZrO_2 ($R_{H_2}=8$ л/мин, $RAI=30$ л/мин, $L=110$ мм, $R_{ПОР}=2$ кг/ч):
 ● – < 50 мкм; ▲ – 50–63 мкм; ■ – 63–100 мкм; ▼ – 100–160 мкм

3.4. Получение многослойных теплозащитных покрытий

Идея создания многослойных (градиентных) слоев в ТЗП впервые была выдвинута с целью получения материалов, выдерживающих тяжелые термомеханические нагрузки, возникающие при эксплуатации деталей авиационной техники и дизельных двигателей. Разрабатываемые материалы должны были совмещать термостойкость керамики с пластичностью металлов. Постепенное изменение микроструктуры без резких границ раздела, плавное изменение микротвердости и сближение модулей упругости керамического и металлического слоев должно было привести к увеличению прочности ТЗП и его долговечности [71, 94–96]. Опираясь на предыдущие работы в области градиентных ТЗП авторы попытались решить проблему плавного изменения физико–механических свойств ТЗП, используя при этом технологии плазменного напыления на воздухе (APS) и в вакууме (VPS). Для проведения исследований напылялись три вида ТЗП: а) двухслойное покрытие, подслоя – NiCrAlY, толщина 0,15 мм, напыленный методом VPS, керамический слой $ZrO_2-7\%Y_2O_3$, толщина 0,3 мм, напыленный методом APS; б) пятислойное покрытие, по технологии, описанной в работе [129] верхний слой $ZrO_2-7\%Y_2O_3$, $80\%(ZrO_2-7\%Y_2O_3)-20\%NiCrAlY$; $50\%ZrO_2-7\%Y_2O_3-50\%NiCrAlY$; $20\%(ZrO_2-7\%Y_2O_3-80\%NiCrAlY)$ и наконец NiCrAlY, все слои напылялись на воздухе (APS), промежуточные металлокерамические слои напылялись из композиционного порошка, толщина каждого слоя 0,1 мм, общая толщина 0,5 мм; в) пятислойное покрытие, по технологии, разработанной авторами [108–114] градиентные слои напылялись, как и в случае б), но не из композиционного порошка.

Порошки одновременно подавались из двух дозаторов на срез плазмотрона, регулировкой режимов подачи порошка (расход транспортирующего газа, скорость вращения тарелки, скорость вращения ворошителя) задавалось необходимое соотношение между керамикой и металлом.

Первые три слоя наносили при пониженном давлении, с постепенным увеличением его при увеличении количества $ZrO_2-Y_2O_3$ в механической смеси. Два верхних слоя $ZrO_2-Y_2O_3$ и $80\%ZrO_2-Y_2O_3-20\%$ напылялись на воздухе с интенсивным охлаждением.

Общая толщина покрытия составляла 0,5 мм. На рис. 3.21, б изображена структура градиентного покрытия из композиционного порошка, а на рис. 3.21, а, в структура покрытия, полученного по технологии разработанной авторами.

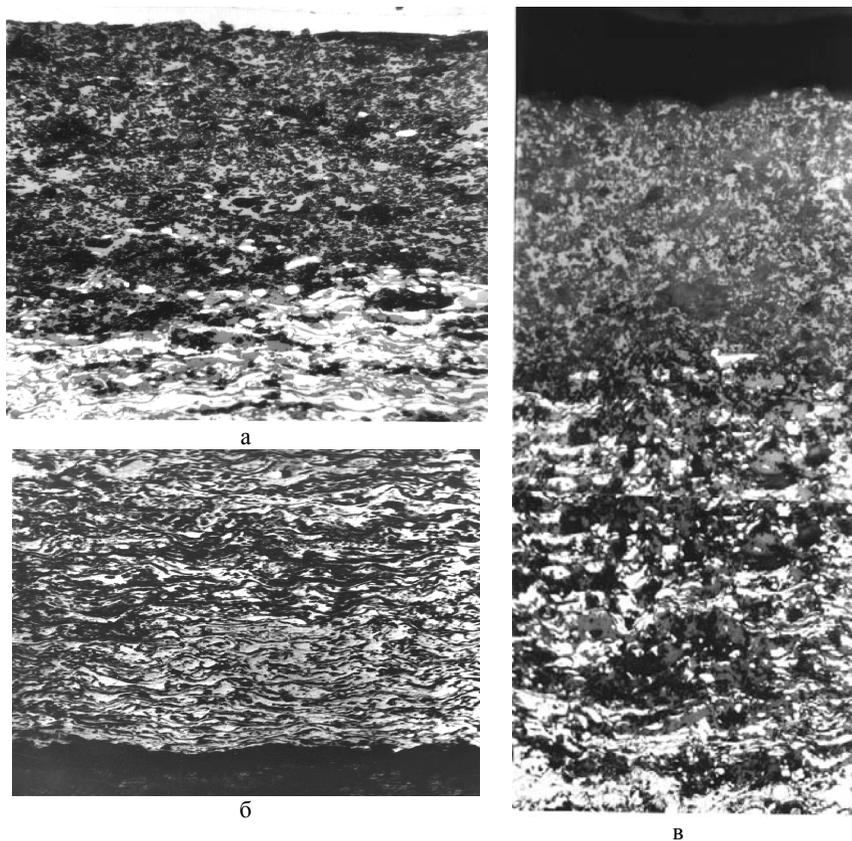


Рис. 3.21. Структура градиентного теплозащитного покрытия:
а, в – из механической смеси; *б* – из композиционного порошка (*а, б* $\times 400$, *в* $\times 200$)

Темной фазой является $ZrO_2-Y_2O_3$, светлой – $NiCrAlY$. В первом случае, когда градиентное покрытие получено из композиционного порошка, не прослеживается четкой границы между соседними слоями, но и не заметно уменьшение одной из составляющих ме-

таллокерамики, видны оксидные включения. По всей видимости это связано с методом приготовления композиционного порошка. При размоле частицы более хрупкого ZrO_2 внедряются в матрицу $NiCrAlY$, при сфероидизации не получается композиционный порошок, в котором ядро из материала $NiCrAlY$ окружено оболочкой $ZrO_2-Y_2O_3$, как утверждают авторы работы, поскольку $t_{пл.} ZrO_2-Y_2O_3$ намного выше, чем $NiCrAlY$. Отдельные частицы ZrO_2 окружены слоем $NiCrAlY$. Соответственно при напылении на воздухе такой композиционный порошок окисляется, что нежелательно для ТЗП. Во втором случае видно постепенное уменьшение металлической составляющей в направлении от подложки к керамическому слою. На рис. 3.22 и 3.23 представлены результаты по прочности сцепления и пористости напыленных ТЗП, а также отдельных слоев с изменяющимся процентным отношением одного из компонентов.

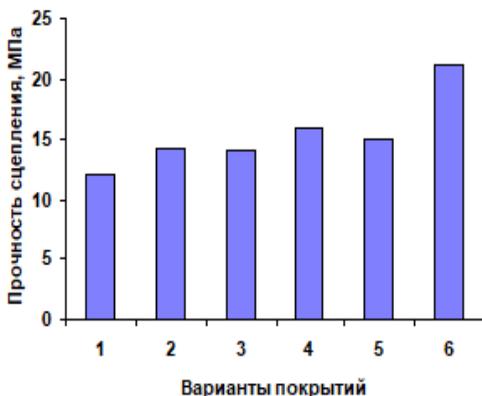


Рис. 3.22. Влияние процентного содержания $ZrO_2-Y_2O_3$ в ТЗП на прочность сцепления покрытий с основой:

- 1 – $ZrO_2-Y_2O_3-NiCrAlY$; 2 – $(ZrO_2-Y_2O_3-NiCrAlY)$ – композиционный порошок;
 3 – 20% $ZrO_2-Y_2O_3-NiCrAlY$; 4 – 50% $ZrO_2-Y_2O_3-NiCrAlY$; 5 – 80% $ZrO_2-Y_2O_3-NiCrAlY$; 6 – $(ZrO_2-Y_2O_3-NiCrAlY)$ – градиентное покрытие

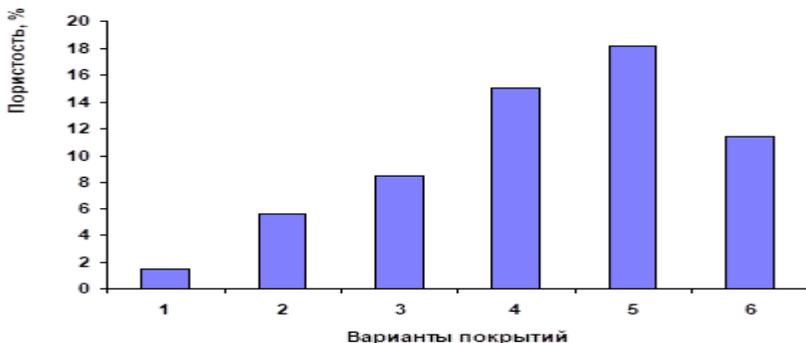


Рис. 3.23. Влияние процентного содержания $ZrO_2-Y_2O_3$ в ТЗП на пористость покрытия:

1 – NiCrAlY; 2 – 20% $ZrO_2-Y_2O_3$; 3 – 50% $ZrO_2-Y_2O_3$; 4 – 80% $ZrO_2-Y_2O_3$; 5 – $ZrO_2-Y_2O_3$; 6 – (NiCrAlY– $ZrO_2-Y_2O_3$) – композиционный порошок

Как видно из рис. 3.22, градиентные покрытия напыленные по технологии разработанной авторами показали прочность сцепления в 1,3–1,5 выше, чем при напылении композиционного порошка и в 1,5–1,8 выше, чем при использовании двухслойных покрытий. Одними из наиболее важных факторов, влияющих на прочность сцепления плазменных покрытий после напыления, являются остаточные напряжения. У двухслойных покрытий из-за большой разницы коэффициентов термического расширения верхнего слоя керамики ZrO_2 и подслоя NiCrAlY, остаточные напряжения в покрытии достаточно высоки и присутствует выраженная граница раздела, все это приводит к невысокой прочности сцепления. Остаточные напряжения значительно снижены при применении градиентных слоев, из-за более плавного изменения всех характеристик покрытия, их вызывающих. Однако в случае напыления градиентных ТЗП из композиционных порошков на воздухе происходит окисление металлической составляющей, приводящее к возрастанию остаточных напряжений и уменьшению прочности сцепления по сравнению с градиентными ТЗП, напыленных по технологии разработанной автором. С увеличением процента содержания $ZrO_2-Y_2O_3$ в ТЗП его пористость увеличивается, что связано с его высокой температурой плавления, наличием определенного количества нерасплавленных или частично расплавленных частиц в плазменной струе.

Частицы NiCrAlY остаются в расплавленном состоянии при ударе о подложку.

Они образуют компактные, практически беспористые покрытия. Когда используются смешанные или композиционные NiCrAlY–ZrO₂–Y₂O₃ порошки металлическая составляющая заполняет поры образованные керамикой и пористость уменьшается. Тем не менее, как было доказано ранее [71] ТЗП должны обладать строго определенной пористостью, поскольку, во-первых, пористые тела менее склонны к макроскопическому растрескиванию под действием внутренних напряжений, во-вторых, имеют более низкий модуль упругости по сравнению с компактными. Кроме того увеличение пористости ограничено прочностными характеристиками покрытия. На рис. 3.24 приведены результаты термоциклирования ТЗП.

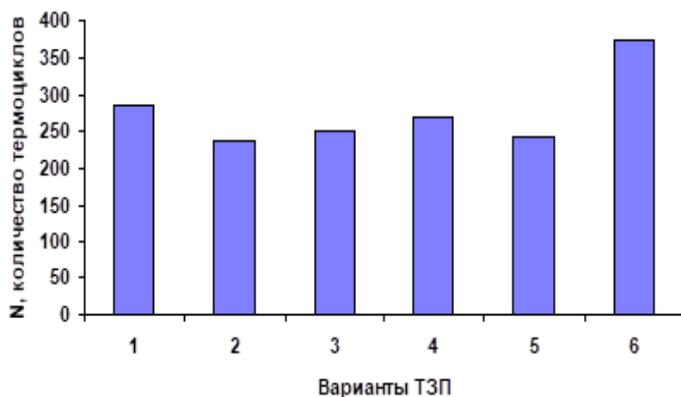


Рис. 3.24. Зависимость термостойкости ТЗП от различного процентного содержания ZrO₂–Y₂O₃:

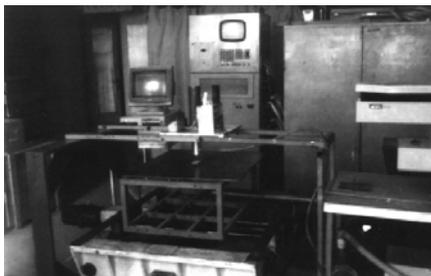
1 – ZrO₂–Y₂O₃–NiCrAlY; 2 – (ZrO₂–Y₂O₃–NiCrAlY) – композиционный порошок;
3 – 20%ZrO₂–Y₂O₃–NiCrAlY; 4 – 50%ZrO₂–Y₂O₃–NiCrAlY; 5 – 80%ZrO₂–Y₂O₃–NiCrAlY; 6 – (ZrO₂–Y₂O₃–NiCrAlY) – градиентное покрытие

В отличие от результатов по прочности сцепления двухслойное покрытие выдерживает большее количество термоциклов, чем ТЗП с различным содержанием металлической составляющей, независимо от того получено это покрытие из композиционного порошка или из смеси, что еще раз подтверждает главенствующую роль керамиче-

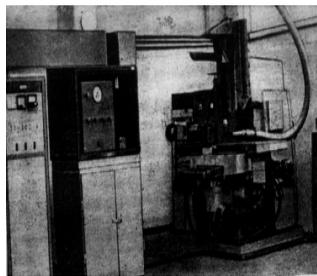
ского слоя в стойкости ТЗП к термоциклированию. Стойкость же градиентного ТЗП с керамическим слоем в 1,2–1,3 раза выше, чем двухслойного – 373 и 286 соответственно, что в первую очередь связано по-видимому с плавным распределением остаточных напряжений в градиентном ТЗП. С уменьшением металлической составляющей количество термоциклов увеличивается при напылении ТЗП в вакууме (80%NiCrAlY – 251, 50%NiCrAlY – 270). Однако при напылении на воздухе количество термоциклов уменьшается (композиционный материал – 238, 20%NiCrAlY – 242), что связано с окислением металлической составляющей и увеличением пористости покрытия. Таким образом применение градиентных ТЗП приводит к увеличению прочности сцепления в 1,5–1,8 раза и термостойкости в 1,2–1,3 раза по сравнению с двухслойным.

3.5. Высокоэнергетическая обработка теплозащитных покрытий

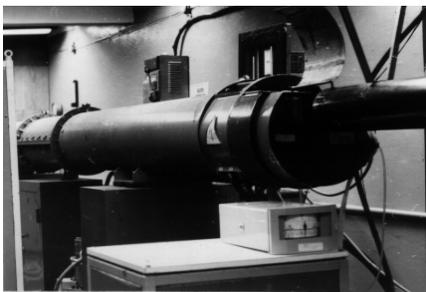
Для обработки ТЗП использовался импульсно-периодический CO₂-лазер с длиной волны 9,25 мкм, плотность энергии импульса от 80 до 200 Дж/см² и CO₂ лазер непрерывного действия мощностью 800 Вт, длина волны 10,6 мкм, диаметры пятна 4; 5 и 7 мм, а также Nd³⁺ лазер непрерывного действия с мощностью 200 Вт, длина волны 1,06 мкм плотность мощности от 1 кВт/см² до 200 кВт/см² и импульсный Nd³⁺ лазер с энергией импульса 10 Дж, длительностью импульса 4 мс и длиной волны 1,06 мкм, плотность мощности от 4 кВт/см² до 400 кВт/см². Обработка образцов лазером проводилась с помощью ЭВМ, управляющей механизмом перемещения с двумя степенями свободы (рис. 3.25).



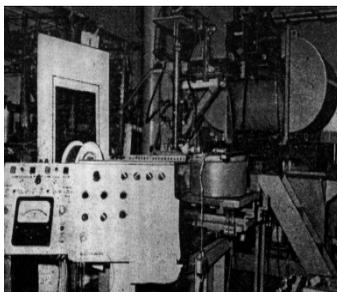
а



б



в



г

Рис. 3.25. Оборудование для обработки лазером напыленных покрытий: а – Nd³⁺ лазер непрерывного действия; б – импульсный Nd³⁺ лазер; в – CO₂-лазер непрерывного действия; г – импульсно–периодический CO₂-лазер

Применение компьютера позволяет автоматически обрабатывать поверхность образца, установить требуемые размеры обрабатываемой поверхности и степень совмещения линий (дорожек). Стойкость плазменных покрытий типа Me–Cr–Al–Y/ZrO₂–Y₂O₃, применяемых в качестве ТЗП для защиты лопаток газотурбинных двигателей в условиях частых теплосмен, ограничивается скалыванием внешнего керамического слоя [70,71]. Структурные и микрорентгеноспектральные исследования показали, что в результате термоциклирования внешняя атмосфера, благодаря пористой структуре керамического слоя покрытия, проникает к поверхности нижнего металлического покрытия, вызывая его окисление. В результате на границе металл-керамика формируется слой Al₂O₃, изменяющий напряженное состояние покрытия, что приводит к снижению защитных свойств. Таким образом, высокая термостойкость теплозащитных покрытий зависит от процессов, протекающих на границе между металлическим и керамическим слоями покрытия.

Лазерное воздействие на образцы с ТЗП приводит к изменению структуры оксидного слоя ZrO₂–Y₂O₃. При этом его исходная поверхность, характеризующаяся развитым рельефом (рис. 3.26, а), в результате обработки существенно выравнивается и растрескивается, разделяясь на фрагменты с размером 20–30 мкм (рис. 3.26, б). Так как оксидное покрытие обладает низкой теплопроводностью, а время воздействия лазера порядка 10⁻³ сек, тепловой поток не успевает распространиться на большую глубину. В результате с поверхности покрытие приобретает вид застывшего расплава. Условия лазерной обра-

ботки представляют собой высокоскоростной тепловой удар с последующим быстрым охлаждением поверхности, в результате создаются значительные термические напряжения, которые, очевидно, и являются причиной фрагментации поверхности [80, 86–89].

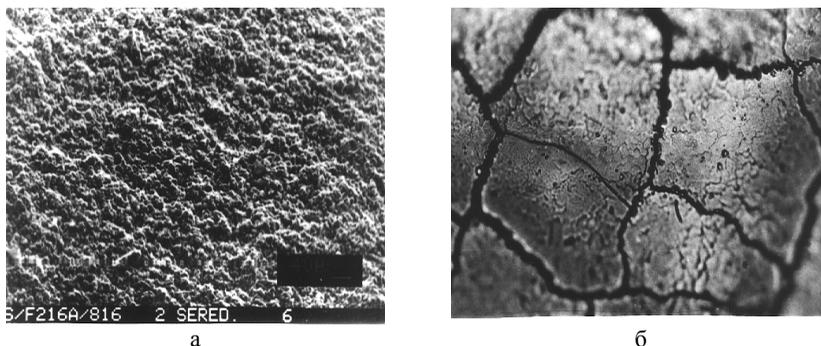


Рис. 3.26. Поверхность теплозащитного покрытия (ТЗП) на основе $ZrO_2-Y_2O_3$: *a* – после плазменного напыления ($\times 400$); *б* – после обработки лазером ($\times 800$)

Обработка импульсным Nd^{3+} лазером ($\lambda = 1,06 \mu\text{м}$). Для обработки применялся импульсный Nd^{3+} лазер IAG «Квант-15». Воздействие такого лазера характеризуется прежде всего высокой амплитудой мощности при достаточно малой средней мощности. Вследствие этого обработка поверхности одним импульсом ведет к ее быстрому нагреву, в результате чего происходит частичное выпаривание покрытий. Как правило, такая амплитуда температуры поверхности гораздо выше средней температуры в течение всей обработки. Предельная величина плотности мощности Q , необходимой для плавления поверхности равна 30 кВт/см^2 [121, 122]. Коэффициент поглощения излучения с длиной волны $\lambda = 1,06 \mu\text{м}$ имеет очень малую величину (не более 5%). Следовательно, излучение поглощается в основном за счет дисперсии и накапливается в значительном объеме материала. Кроме этого, через расплавленную поверхность излучения проходит практически беспрепятственно. Такой механизм поглощения излучения приводит к появлению похожих на каплю элементов на расплавленной поверхности, которые сходят с нее (рис. 3.27, *a*). Кроме этого, наблюдается частичное удаление расплавленного покрытия (эрозия поверхности) (рис. 3.27, *б*).

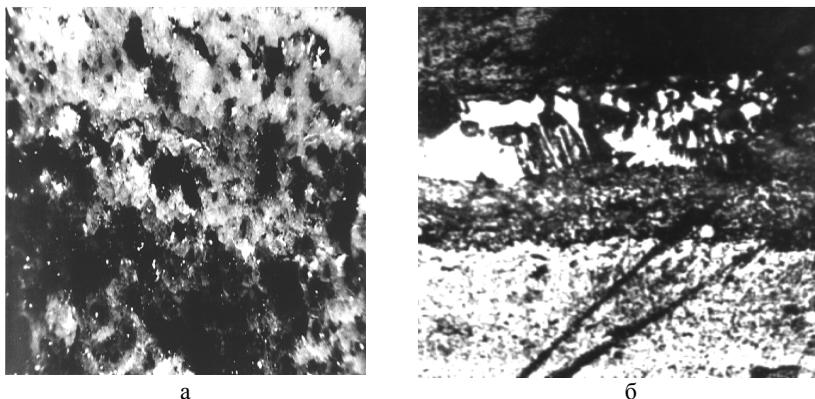


Рис. 3.27. Обработанная импульсным Nd^{3+} лазером поверхность
 ТЗП, $Q=30 \text{ кВт/см}^2$, $\lambda=1,06 \text{ мкм}$:
a – каплевидный элемент на расплавленной поверхности ($\times 400$);
б – элемент поверхности с эрозией ($\times 800$)

Обработка непрерывным Nd^{3+} лазером ($\lambda=1,06 \text{ мкм}$). Для обработки применялся непрерывный Nd^{3+} лазер IAG LTN-103 [123, 124]. Расплавление поверхности наблюдалось при плотности мощности 4 кВт/см^2 . Глубина плавления была значительно большая в связи с объемным характером поглощения излучения при $\lambda=1,06 \text{ мкм}$. Зависимость толщины расплавленного слоя h от плотности энергии показана на рис. 3.28.

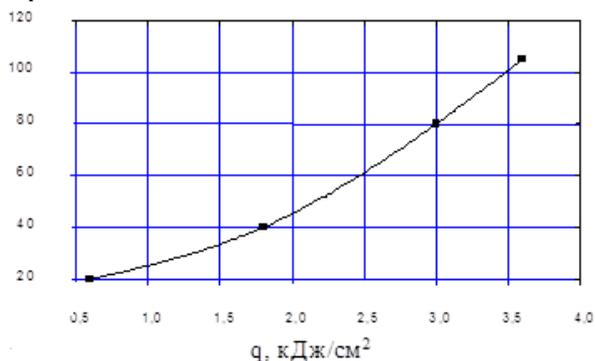


Рис. 3.28. Зависимость толщины расплавленного слоя h от плотности энергии q для непрерывного Nd^{3+} лазера

Когда плотность энергии радиации $q > 4$ кДж/см² (толщина расплавленного слоя $h > 100$ мкм), начинается отслоение расплавленной дорожки (рис. 3.29, а). Отличительной чертой обработки является то, что повторяющееся прохождение лучей через расплавленную поверхность увеличивает толщину расплава на такую же величину. Качество модифицированной поверхности в целом гораздо лучше, чем в случае с использованием импульсного Nd³⁺ лазера IAG «Квант-15». Однако герметичность покрытия после лазерной обработки довольно низкая из-за наличия большого количества сквозных трещин (рис. 3.29, б).

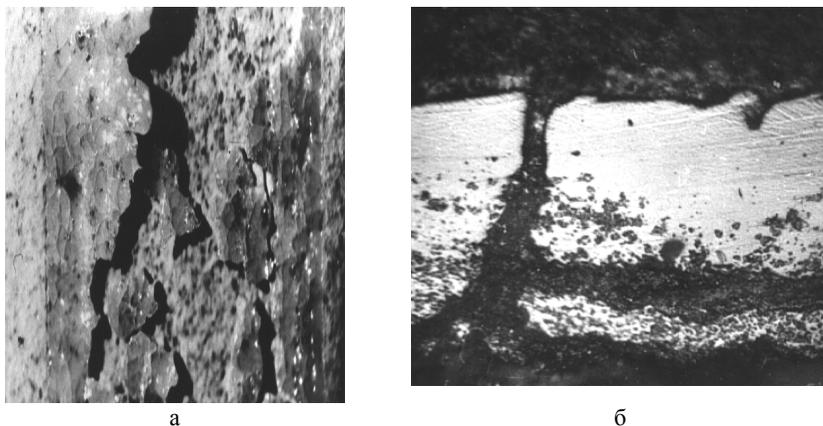
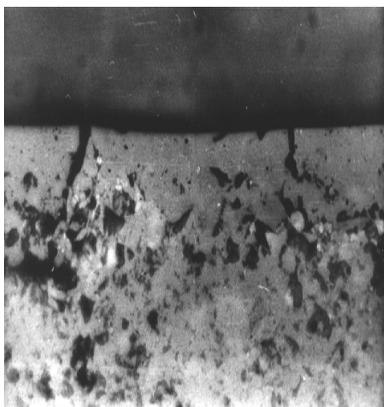


Рис. 3.29. Поверхность (а) и структура (б) ТЗП обработанного непрерывным Nd³⁺ лазером с $\lambda = 1,06$ мкм:
а – $q = 5$ кДж/см² (x800); б – $q = 3,6$ кДж/см² (x800)

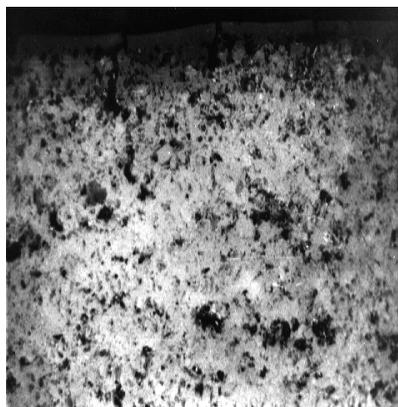
Обработка импульсным CO₂ лазером ($\lambda = 9,25$ мкм). Как показали исследования, ширина возникающих при обработке импульсным CO₂ лазером трещин не превышает 0,5...1 мкм, а глубина – 8...10 мкм. Возникающая на поверхности покрытия трещина при распространении в глубь теряет энергию разделяется на несколько каналов, на расстоянии 8–10 мкм от поверхности прекращает свой рост [112, 125, 126].

В большинстве случаев глубина трещины меньше трансформируемого слоя и поэтому обработанное покрытие становится как бы

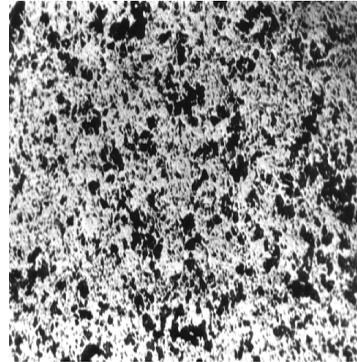
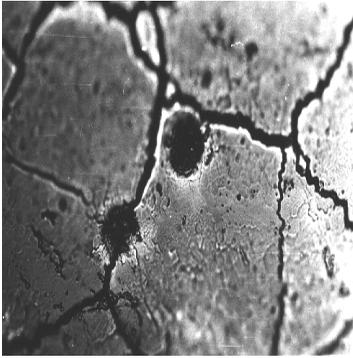
загерметизированным (рис. 3.30, *а*). Однако наличие отдельных сквозных трещин на всю глубину трансформированного слоя несколько снижает этот эффект (рис. 3.30, *б*). При увеличении плотности энергии более 200 Дж/см^2 в покрытии образуются крупные сферические поры и полости (рис. 3.31, *в*). Они концентрируются в основном вблизи кратера, образующегося под воздействием одиночного импульса. В покрытии до обработки лазером образуется 6,6% моноклинной модификации (рис. 3.31, *а*), остальное практически тетрагональный диоксид циркония (17–923 – номер карты по картотеке ASTM), в котором при тонких исследованиях структуры можно обнаружить включения сложного оксида с формулой $\text{Zr}_3\text{Y}_4\text{O}_{12}$ (29–1389) (рис. 3.31, *з*, рис. 3.34, *а*, *б*). Линии кубической модификации ZrO_2 на дифрактометре отсутствуют (рис. 3.31, *в*), а линии тетрагональной модификации заметно смещены в сторону увеличения параметров решетки (рис. 3.33, *а*). После обработки импульсным лазером в покрытии образуется сильно измельченная структура, исчезает моноклинная модификация ZrO_2 (рис. 3.31, *б*), фактически получается 100% тетрагональная модификация, причем линии тетрагонального ZrO_2 смещаются в сторону уменьшения параметров решетки (рис. 3.33, *б*).



а



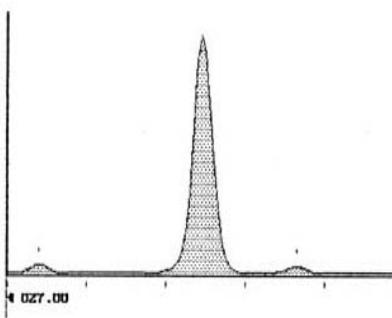
б



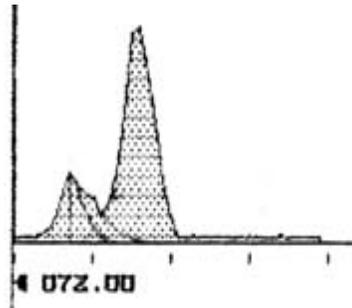
а

б

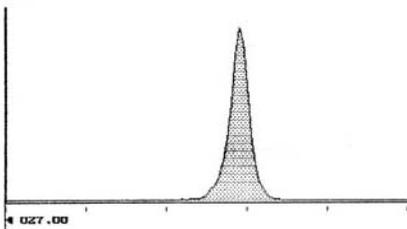
Рис. 3.30. Структура и поверхность ТЗП:
а – после обработки импульсным CO_2 лазером; *б* – после напыления
 (*а, б* – $\times 800$; *в* – $\times 400$; *г* – $\times 500$)



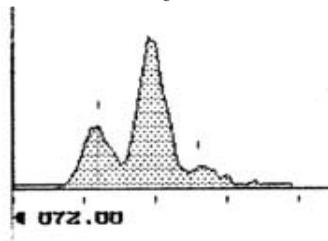
а



б



в



г

Рис. 3.31. Дифрактограммы в характерных областях съемки для разделения фаз:
а – после плазменного напыления $2\Theta = 27-33^\circ$; *б* – после обработки импульсным
 лазером $2\Theta = 27-33^\circ$; *в* – после плазменного напыления $2\Theta = 72-76^\circ$; *г* – после
 обработки импульсным лазером $2\Theta = 72-76^\circ$

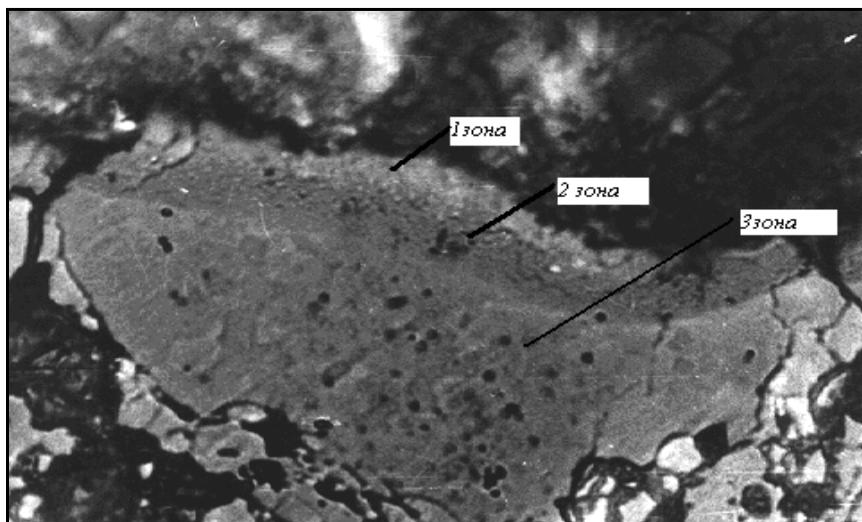
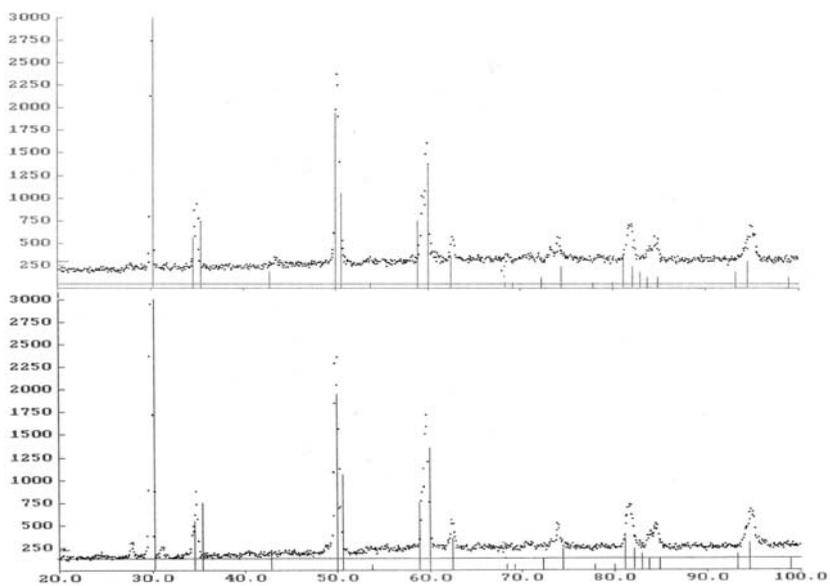


Рис. 3.32. Трансформированный слой покрытия $ZrO_2-Y_2O_3$ после обработки импульсным лазером ($\times 1000$)



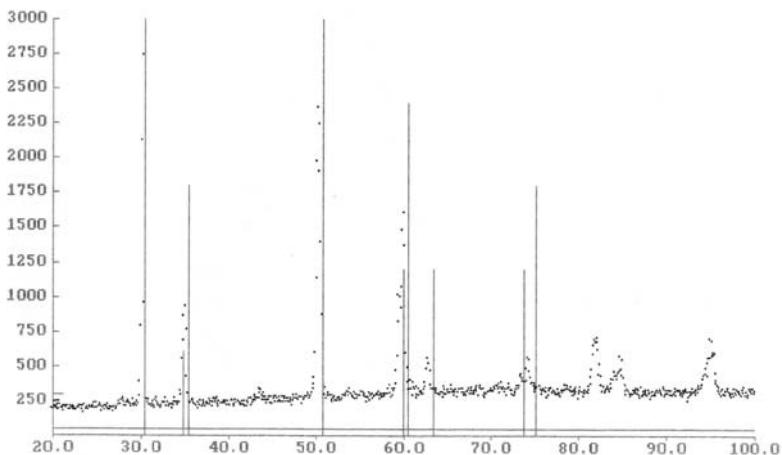
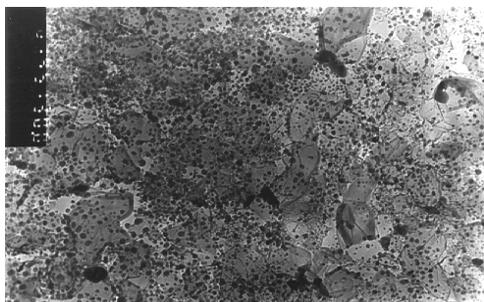


Рис. 3.33 –Сравнительные дифрактограммы ТЗП:
а – после напыления; *б, в* – после обработки импульсным лазером

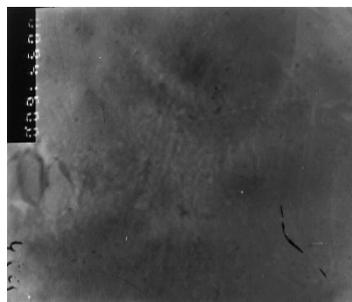
При этом происходит выравнивание концентрации оксида иттрия в объеме покрытия (в структуре отсутствуют обогащенные оксидом иттрия темные области). Вероятно, быстрое охлаждение покрытий после лазерной обработки подавляет диффузионные процессы, приводящие к перераспределению оксида иттрия. Идентифицируется также сложный оксид, но уже с другой формулой $Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,93}$ (30–1468) [70, 71, 127–129]. Наличие и количественное содержание кубической модификации ZrO_2 обычно изучают в интервале $2\theta=72\text{--}76^\circ$ (линия (400) с учетом анализа профиля линий (004) и (400) тетрагональной фазы). Результаты исследований, выполненных с помощью программы разделения наложенных линий «SPLEET.LINE», позволяют идентифицировать только линии тетрагональной модификации.

Анализ профиля линий с учетом дуплетности также подтверждает отсутствие кубической фазы в обработанных покрытиях. Однако, на дифрактограмме покрытий после лазерной обработки появляется дополнительная линия $2\theta=74.6^\circ$ (рис. 3.31, *з*). Принадлежность этой линии кубической модификации ZrO_2 маловероятна. Более вероятно, что она принадлежит другой модификации тетрагональной фазы (14–534) (рис. 3.33, *в*), а ее появление вызвано превращением моно-

клинной фазы, присутствовавшей в покрытиях до обработки. На основании исследований тонкой структуры в зоне термического влияния можно выделить 3 области, образование которых обусловлено уменьшением скорости охлаждения материала по мере удаления от поверхности из-за плохой теплопроводности диоксида циркония (рис. 3.32). У самой поверхности формируется наиболее тонкая, микрокристаллическая, аморфная структура тетрагонального диоксида циркония (17–923). В центре можно различить тонкие дендриты, размером порядка 0,01 мкм (в длину до 0,05 мкм). Толщина этого слоя ориентировочно составляет 2–3 мкм (рис. 3.32; 3.34, в, з). Далее наблюдается чуть более крупная и ярко выраженная кристаллическая структура с более крупными зернами тетрагонального (17–923) диоксида циркония серого цвета (0,05–0,1 мкм) и более тонкие светлые зерна (кольцевая электронограмма) (0,008–0,016 мкм) сложного оксида $Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{0,93}$ (30–1468). Образование сложного оксида можно объяснить происходящим в этой области перераспределением (сегрегацией) стабилизатора (меньшая скорость охлаждения) или тем, что при кристаллизации сюда вытесняется его избыток с наружной области. Ориентировочная толщина этого слоя составляет 3–4 мкм (рис. 3.34, д, е). И наконец, последняя область наибольшей толщины (около 12–18 мкм). Здесь идентифицируются две модификации тетрагонального диоксида циркония: более крупные кристаллы (0,08–0,15 мкм) модификации 17–923 и более тонкие включения (< 0,01 мкм) модификации 14–534 (рис. 3.34, ж, з). Возможно, именно этот слой и вносит основной вклад в рентгенограмму поверхности покрытия после обработки.



а



в

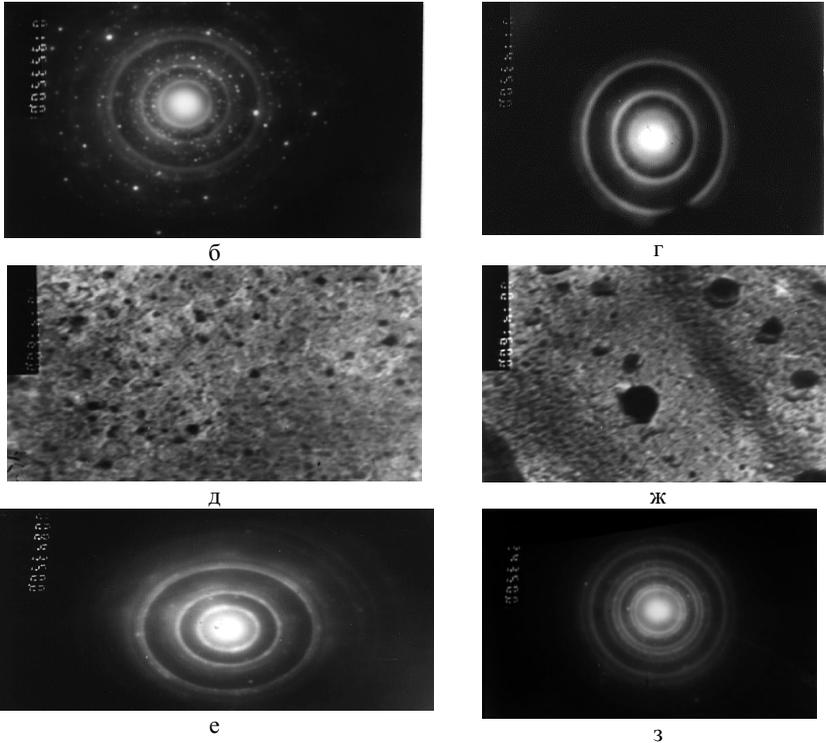


Рис. 3.34. Структуры и кольцевые электронограммы ТЭП на основе $ZrO_2-Y_2O_3$:
а, б – после напыления до обработки лазером; *в-з* – после импульсной обработки;
б – кольцевые электроны – моноклинный ZrO_2 (13–307), точечные электроны –
тетрагональный ZrO_2 (17–923); размытые точечные электроны – $Zr_3Y_4O_{12}$ (29–
1389); *г* – кольцевые электроны – тетрагональный ZrO_2 (17–923); *д* – кольцевые
электроны – $Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,93}$ (30–1468), точечные электроны – тетрагональный ZrO_2
(17–923); *з* – кольцевые электроны – тетрагональный ZrO_2 (14–534), точечные элек-
троны – тетрагональный ZrO_2 (17–923); ($\times 60000$)

Обработка непрерывным CO_2 лазером ($\lambda = 10,6$ мкм). При использо-
вании непрерывного лазера основные закономерности изменения
структуры сохраняются. Однако зоны термического влияния (ЗТВ)
характеризуются значительно большей глубиной и образующиеся
трещины распространяются через ЗТВ и далее в покрытие [70, 71,
125, 129]. Критическая плотность мощности радиации, при которой
начинается плавление, равна 2 кВт/см^2 . Зависимость толщины мо-

дифицированного слоя h от плотности энергии радиации q представлена на рис. 3.35.

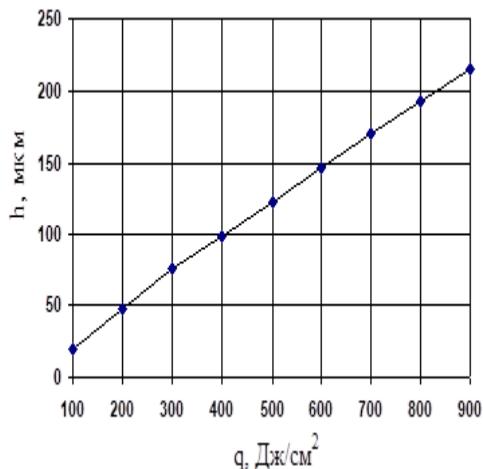


Рис. 3.35. Зависимость толщины обработанного непрерывным лазером ТЗП h от плотности энергии излучения q

Изучение поперечных сечений покрытий и проверка покрытий на герметичность показали, что качество модифицированной поверхности гораздо лучше, чем в случае применения непрерывного лазера Nd^{3+} IAG LTN-103. Наилучшие результаты достигаются, когда имеют место щадящие условия облучения (рис. 3.36, z). Если плотность энергии излучения q превышает 150 Дж/см², образуются широкие сквозные трещины. Если q превышает 400 Дж/см², имеет место эрозия поверхности и в ней появляются отверстия диаметром 70 мкм и глубиной 20 мкм (рис. 3.36, d).

При обработке лазером с различными диаметрами пятна наблюдается следующая картина. Диаметр пятна – 7 мм. Глубина ЗТВ порядка 40–80 мкм (рис. 3.36, a), однако существенной разницы в структуре и четкой границе раздела между обработанной и необработанной областями нет. Наблюдается лишь некоторое перераспределение темных включений с образованием у поверхности тонкого слоя толщиной до 10–15 мкм без включений.

С увеличением плотности мощности (диаметр пятна 5 мм) увеличивается глубина ЗТВ до 55–125 мкм (рис. 3.36, б).

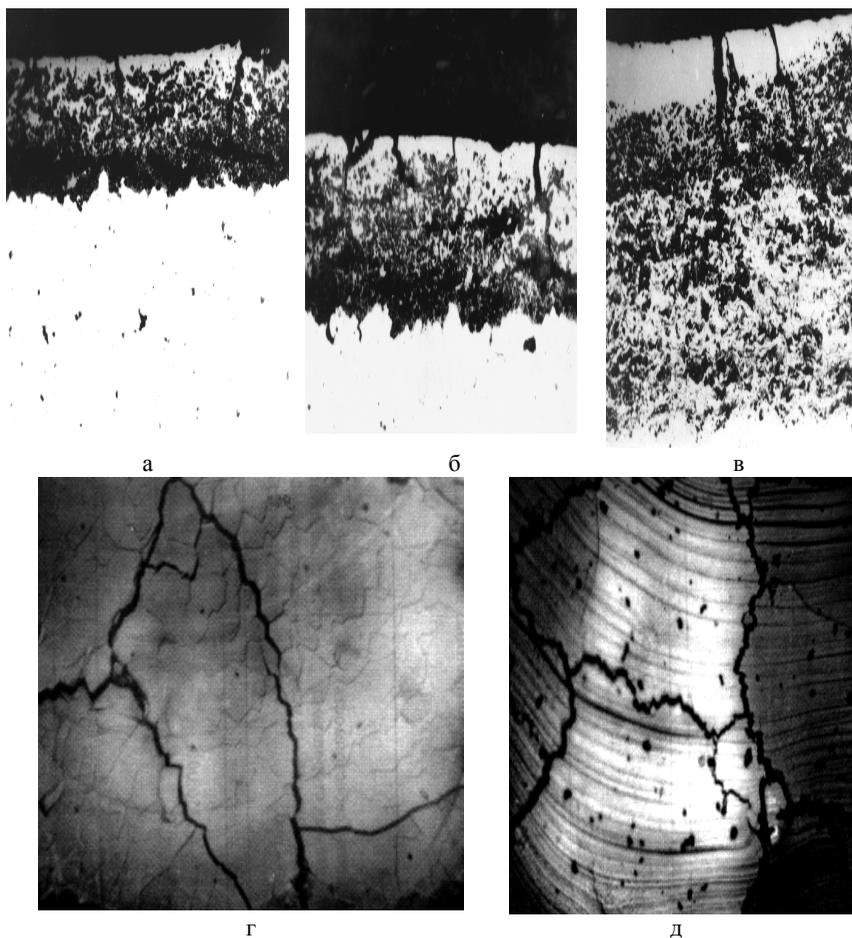
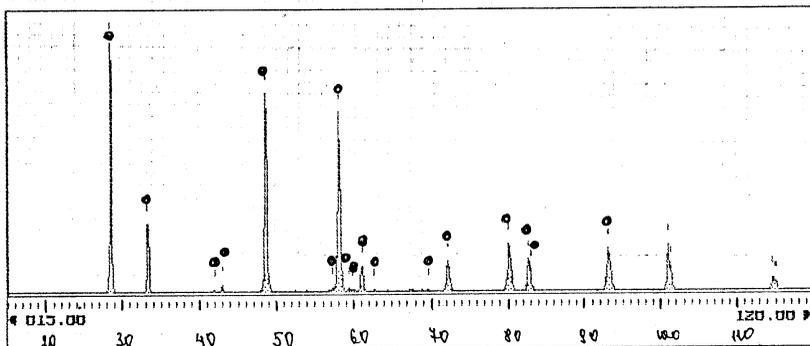


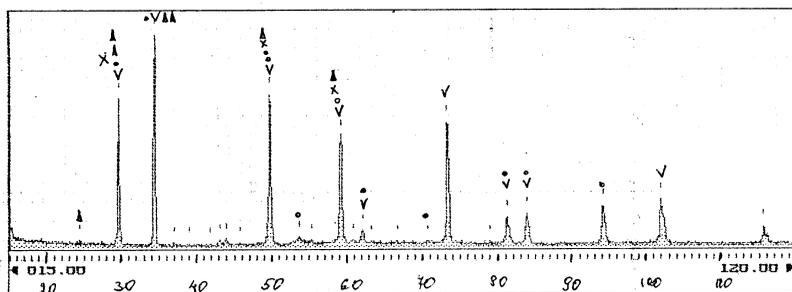
Рис. 3.36. Структуры ТЗП, обработанные лазером с различным диаметром пятна (*а* – 7; *б* – 5; *в* – 4 мм) и поверхность (*г, д*). Увеличение: 400 (*а, г, д*), $\times 200$ (*б, в*)

РСА фиксирует отсутствие моноклинной модификации и наличие сильно пересыщенного твердого раствора на основе тетрагонального диоксида циркония (17–923) со сложным оксидом $Zr_3Y_4O_{12}$ (29–1389) (рис. 3.37, *а*). Диаметр пятна 4 мм (рис. 3.36, *в*).

Четко выделяется ЗТВ толщиной 175 мкм без темных включений, в котором нет моноклинной модификации. Можно идентифицировать тетрагональные модификации 17–923, 14–534 и сложный оксид $Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{0,93}$ (30–1468). Причем, только для этой рентгенограммы наблюдается сильное перераспределение относительных интенсивностей, характерное для тетрагональной модификации 14–534 (рис. 3.37, б).



а



б

Рис. 3.37. Дифрактограммы ТЗП, обработанных непрерывным лазером с различным диаметром пятна:
а – 5; б – 4 мм

Результаты термоциклирования показали, что обработанные импульсным лазером ТЗП выдерживают в 1,5 раза больше термоциклов (рис. 3.38).

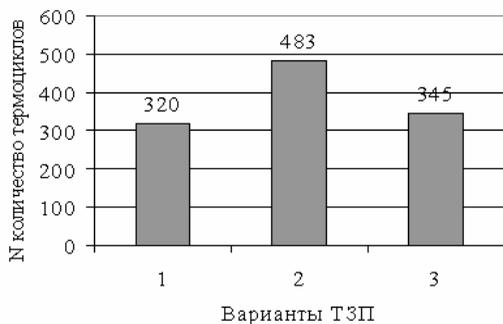
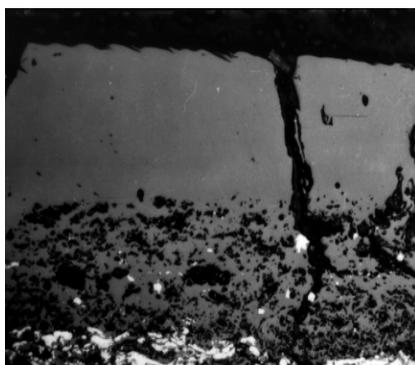


Рис. 3.38. Значения термостойкости теплозащитных покрытий:
 1 – ТЗП, не обработанное лазером, 2 – ТЗП, обработанное импульсным CO_2 -лазером, 3 – ТЗП, обработанное непрерывным CO_2 -лазером

Обработка многослойных теплозащитных покрытий лазером. На основании результатов, полученных при обработке лазером двухслойных ТЗП, для увеличения термостойкости многослойных ТЗП был выбран импульсный CO_2 -лазер с длиной волны $\lambda=9,25$ мкм, с различной плотностью энергии импульса – 100 Дж/см^2 , 150 Дж/см^2 , 200 Дж/см^2 . Структуры многослойных ТЗП, обработанных лазером, показаны на рис. 3.39.



а



б

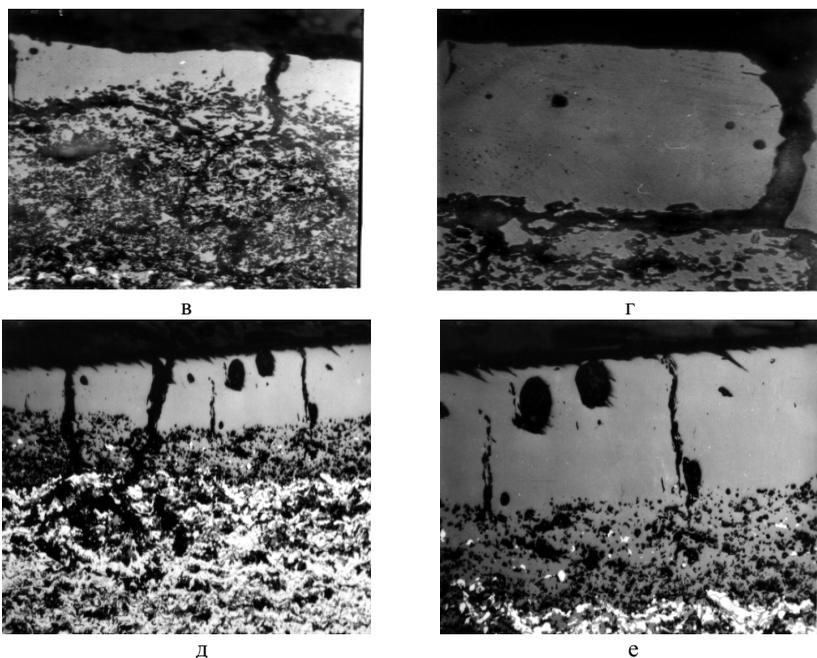
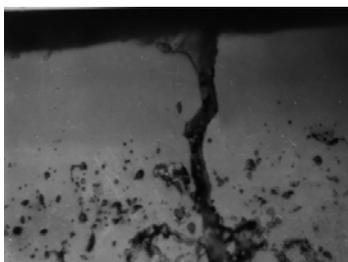


Рис. 3.39. Структура многослойного ТЗП, обработанного импульсным CO_2 лазером с длиной волны $\lambda=9,25$ мкм ($\delta - \times 100$; $a, в, e - \times 200$; $б, z, \times 500$) и с различной плотностью энергии импульса ($a, б - 100$ Дж/см²; $в, z - 150$ Дж/см²; $д, e - 200$ Дж/см²)

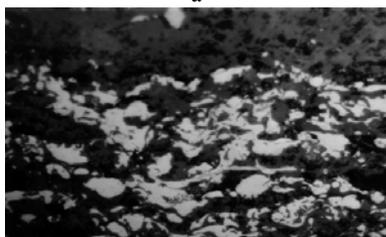
Заметно, что при увеличении значений плотности энергии импульса, увеличивается количество трещин, возрастает глубина зоны термического влияния [80, 86–89]. Однако, начиная с плотности энергии импульса 150 Дж/см² (рис. 3.39, $в, z$) в покрытии появляются мелкие сферические поры, а при 200 Дж/см² (рис. 3.39, $д, e$) крупные поры и полости, которые значительно уменьшают термостойкость ТЗП. Более подробно структура многослойного ТЗП, обработанного импульсным CO_2 -лазером с длиной волны $\lambda=9,25$ мкм и плотностью энергии импульса 100 Дж/см² показана на рис. 3.40. Проведенное термоциклирование данного покрытия (нагрев до 1370К, выдержка 15 мин., охлаждение до комнатной температуры сжатым воздухом) показало возрастание в 1,15 раза количества термоциклов (556) по сравнению с двухслойным ТЗП, обработанном импульсным CO_2 -лазером на тех же режимах (рис. 3.40).



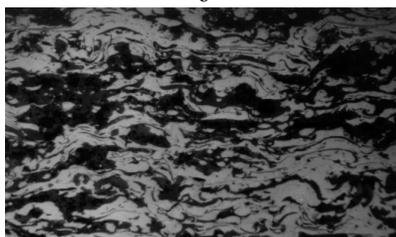
а



б



в



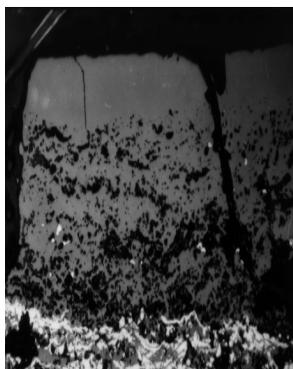
г

Рис. 3.40. Структура многослойного ТЗП, обработанного импульсным CO_2 -лазером с длиной волны $\lambda=9,25$ мкм и плотностью энергии импульса 100 Дж/см^2 ($\times 500$):

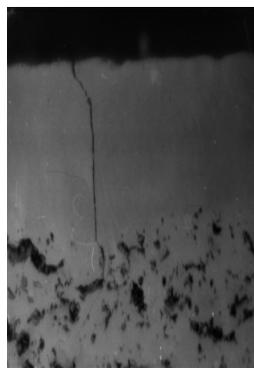
а – наружный слой, обработанный лазером, *б* – внешний слой, частично оплавленный лазером, *в* – зона, прилегающая к подложке, *г* – центральная переходная зона



а



б



в

Рис. 3.41. Структура многослойного ТЗП, обработанного импульсным CO_2 -лазером с длиной волны $\lambda=9,25$ мкм и плотностью энергии импульса 100 Дж/см^2 после термообработки (556 циклов – нагрев до 1370K , выдержка 15 мин., охлаждение до комнатной температуры сжатым воздухом), *а* – $\times 200$; *б* – $\times 500$; *в* – $\times 1000$

ГЛАВА 4. БИОКЕРАМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ

4.1. Современное состояние технологии нанесения плазменных биокерамических покрытий

Наиболее часто в качестве исходного материала для биоактивных покрытий применяется гидроксиапатит (ГА); $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. При плазменном напылении ГА покрытий существует проблема сохранения исходного химического состава при создании определенной структуры покрытия. Поэтому для напыления используют и родственные ГА соединения: тетракальцийфосфат (ТТКФ) $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_4$, трикальцийфосфат (ТКФ) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, фторапатит (ФА). Для формирования покрытий применяют биоактивные стекла как самостоятельно, так и в качестве добавок (до 50%) к порошку ГА. Недостатком биокерамических материалов являются так же сравнительно невысокие механические прочностные характеристики (прочность на сжатие, изгиб, при знакопеременных нагрузках и др.) и возможность растрескивание покрытия, особенно в области границы с имплантатом [130–134]. В ряде работ для соединения имплантата с костью используются и более инертные керамики – Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 . Добавки порошков оксида алюминия, оксида титана, оксида циркония до 20–50% повышают адгезию покрытий до 60 МПа, что объясняется влиянием частиц оксидов на процесс распространения трещин при разрушении [135–137]. Традиционный химический способ получения ГА, основанный на реакции между ортофосфорной кислотой и гидроксидом кальция, не позволяет производить порошки, размер и прочность которых являются оптимальными для плазменного напыления. Такие порошки имеют широкий дисперсный состав и разрушаются при просеве и подаче их в плазматрон [138–140]. Можно выделить следующие положения разработки и исследования порошков для нанесения биокерамических покрытий: состав покрытия из таких порошков не должен содержать токсичных компонентов; покрытие должно обладать высокой химической стойкостью и не изменять pH жидкости организма; обеспечивать сплошность материала при введении наполнителя в количествах, эквивалентных содержанию фосфатов кальция в костных тканях. Высокая температура плазменной струи вызывает изменения хими-

ческого состава напыляемого материала, а высокая скорость охлаждения напыляемых частиц при их затвердевании на подложке приводит к изменениям фазового состава напыляемого материала [141–143]. При плазменном напылении величина отношения Ca/P для химического состава покрытия увеличивается по сравнению с исходным порошком ГА. Это, а также фиксация при напылении высокотемпературных фаз приводит к изменениям фазового состава исходного ГА порошка [144,145]. В покрытии фиксируется, в основном, две фазы ГА: кристаллическая и аморфная [146].

Гидроксиапатит является структурным аналогом главной неорганической составляющей костной и зубной тканей организма, имеет тот же химический состав, сходные физико–химические и механические свойства и обладает высокой биосовместимостью. Его относят к биоактивной керамике, способной растворяться в физиологических жидкостях и образующей биохимическое сцепление с живой тканью [147–153]. Такая керамика не содержит токсичных веществ и может быть использована для получения искусственных костей. Гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ относится к группе апатитов и имеет гексагональную кристаллическую структуру, в которой ион Ca^{2+} окружён 6 атомами кислорода и соединён с группами PO_4^{3-} и ОН. Атомы фосфора тетраэдрически окружены 4 атомами кислорода, образуя структуру, близкую к регулярной. Получение гидроксиапатита осуществляют осаждением из растворов.

Наибольший интерес вызывает нанесение биокерамических покрытий, имеющих различную биодинамику взаимодействия с костной тканью. При напылении бионертных материалов (Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 и др.) на имплантаты основной задачей является получение покрытий с развитой и пористой поверхностью. Размеры микропор рекомендуется поддерживать 30–100 мкм. В этом случае происходит врастание ткани в микронеровности и пустоты покрытия и часто механическое закрепление имплантата. Наличие пористости–необходимое условие применения материала в качестве биоактивного имплантата для прорастания волокон коллагена и кровеносных сосудов. Кроме того, доказано, что в структурно–механическом аспекте пустоты сильно влияют на сопротивление сдвигу и прочность при сжатии. Пористость, с одной стороны, лимитирует механическую стабильность материала, а с другой – выступает в роли амор-

тизатора нагрузок. Значения механических свойств ограничены пределом, допускающим обрабатываемость материала стандартными хирургическими инструментами. Применение напыленных био-керамических покрытий дает возможность изменять размеры и формы унифицированных имплантатов с учетом индивидуальных анатомических особенностей пациента. Процесс промышленно освоен. Недостатком является образование прослойки фиброзной ткани, что снижает надежность фиксации имплантатов в костной ткани и может привести к вторичному хирургическому вмешательству. При напылении биоактивных материалов на поверхность имплантатов наиболее часто используют гидроксипатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ в смеси с биоинертными или другими материалами (Al_2O_3 , TiO_2 и др.) [130–135]. Уже есть опыт клинического применения этого метода. Недостатком таких имплантатов является существенное растрескивание покрытия, особенно в области границы с имплантатом. Это приводит к нарушению связи покрытия с имплантатом, в то время как связь покрытия с костью остается хорошей. Указанные недостатки обуславливают ограниченное применение таких имплантатов в медицинской практике. В Институте порошковой металлургии разработана технология плазменного напыления покрытий на основе гидроксипатита с повышенными механическими характеристиками. Содержание гидроксипатита в покрытии не менее 80 %. Толщина – 50–90 мкм. Повышение механических характеристик, отсутствие трещин, прочная связь с основой (до 40 МПа) достигнуты за счет оптимального выбора режимных, технологических и конструктивных параметров процесса напыления. Покрытие имеет достаточно развитую поверхность, плотное прилегание к основе, отсутствуют микротрещины [130–135].

При плазменном напылении ГА покрытий существует проблема сохранения исходного химического состава при создании определенной структуры покрытия. Поэтому для напыления используют и родственные ГА соединения: тетракальцийфосфат (ТТКФ) $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_4$, трикальцийфосфат (ТКФ) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, фторapatит (ФА). Для формирования покрытий применяют биоактивные стекла как самостоятельно, так и в качестве добавок (до 50%) к порошку ГА. В ряде работ для соединения имплантата с костью используются и более инертные керамики – Al_2O_3 , ZrO_2 . Традиционный химический способ

получения ГА, основанный на реакции между ортофосфорной кислотой и гидроксидом кальция, не позволяет производить порошки, размер и прочность которых являются оптимальными для плазменного напыления. Такие порошки имеют широкий дисперсный состав и разрушаются при просеве и подаче их в плазмотрон. Проведен анализ порошков, получаемых как традиционным химическим способом, так и после дополнительной сфероидизации в плазменном потоке или в пламени газовой горелки. Порошки, прошедшие плазменную струю, собирали в дистиллированную воду на дистанции 350 мм. Анализ структуры, выполненный оптической микроскопией, был подтвержден и рентгеновским анализом. Установлено, что полностью расплавленные частицы диаметром 30 мкм имели аморфную структуру, а частицы диаметром 55 мкм имели кристаллическое ядро. Относительный размер кристаллического ядра в частицах размером 75 мкм больше, чем в частиц диаметром 55 мкм, однако более крупные частицы не обладают сферической формой вследствие относительно малого объема расплавленного материала. Необходимо отметить, что данная классификация частиц по размерам имеет относительный характер, так как зависит от эффективности нагрева порошка в плазменной струе [136–138].

Для напыления ГА или аналогичного материала используют, в основном дуговые плазмотроны. Для напыления используют общепринятую схему, когда подложка расположена от плазмотрона на дистанции 80–100 мм. При напылении оксидов и материалов с близкими к ним теплофизическими свойствами используют смеси плазмообразующих газов, один из которых обладает высокой энтальпией, например H_2 и N_2 [130–133]. Это обусловлено достаточно высокой температурой плавления и относительно малой теплоемкостью материала частиц. Поэтому для сохранения частицы в расплавленном состоянии до соударения с подложкой необходим достаточно эффективный нагрев частиц. В этом случае мощность плазмотрона должна быть 29–40 кВт, но может быть уменьшена до 6 кВт при использовании в качестве плазмообразующего газа азота.

Содержание аморфной фазы в плазменных ГА покрытиях существенно зависит от параметров напыления. При этом можно предположить, что такие зависимости связаны, с одной стороны, со степенью нагрева частиц в плазменной струе до их соударения с под-

ложкой, а с другой – со скоростью охлаждения частиц при их затвердевании на подложке. С увеличением среднего размера напыляемых частиц ГА с 15 мкм до 80 мкм содержание аморфной фазы в покрытии линейно снижалось от 100 до 0% [132]. При увеличении размера напыляемых частиц снижается и температура их нагрева в плазме. Однако известно, что для получения аморфной структуры частиц после затвердевания на подложке необходим определенный перегрев жидких напыляемых частиц в плазме для перевода их исходной кристаллической структуры в гомогенный расплав, не имеющий остаточных кристаллических структур. Другие параметры напыления в большей степени влияют на скорость охлаждения частиц при их затвердевании на подложке. При увеличении дистанции напыления с 45 до 200 мм содержание аморфной фазы в покрытии повышается с 38 до 93%. Увеличение дистанции напыления существенно снижает тепловое воздействие плазменного потока на подложку и затвердевающие частицы. В этом случае скорость охлаждения частиц увеличивается. Увеличение расхода плазмообразующего газа при постоянной мощности плазмотрона также уменьшает тепловое воздействие плазменного потока на формируемое покрытие и увеличивает скорость охлаждения частиц при их затвердевании. Температура подложки во время напыления во многом определяет прочность сцепления покрытия с подложкой. Температура подложки определяется как температурой ее предварительного нагрева, так и скоростью перемещения подложки относительно плазмотрона. При напылении ГА и ФА плазмотрон перемещается относительно подложки со скоростью 0,1 м/с. Температуру подложки в более широких пределах (до 800°C) можно регулировать предварительным нагревом, например, плазменным потоком [136–139]. Однако следует учитывать возможность образования трещин в керамических покрытиях при высоких температурах подложки. Из полностью расплавленных частиц формируется плотная структура покрытия, состоящая из дискообразных аморфных частиц. Уменьшение эффективности нагрева частиц приводит к сохранению в них нерасплавленного ядра и повышению пористости покрытия. Повышение содержания кристаллических фаз в покрытии при его формировании не полностью расплавленными частицами имеет два аспекта: повышение стабильности кристаллического ГА в процессе экс-

плутации имплантата (меньшая степень растворения ГА, увеличение вероятности разрушения пористого покрытия, сформированного слабдеформированными и не полностью расплавленными частицами [130–135].

Прочное соединение материалов, имеющих существенные отличия атомного строения и, как следствие, физико–химических свойств, представляет значительные трудности. В таком соединении существуют нежелательные остаточные напряжения вследствие различия коэффициентов термического расширения (КТР). Для сплава TiAl6V4 КТР равен $9,4\text{--}10\text{--}6$ град $^{-1}$, а для ГА КТР $13,3\text{--}10\text{--}6$ град. При напылении покрытий с повышенной степенью надежности применяют подслои, которые позволяют получить более прочное сцепление с имплантатом и уменьшить концентрацию остаточных напряжений на границе "подложка–покрытие". Вероятно, это обусловлено более низким модулем упругости напыленного материала и развитым рельефом его поверхности. Оптимальная структура поверхности на имплантатах должна иметь композиционное строение. На титановом имплантате формируют следующие слои: 1) подслои титана толщиной 5–10 мкм – порошком с размером 5–10 мкм; 2) слой титана – порошком с размером 50–100 мкм; 3) слой титана и ГА – смесью порошка титана с размером 40–70 мкм и порошка ГА с размером 5–10 мкм; 4) верхний слой – порошком ГА с размером частиц 40–70 мкм. В качестве подслоя используют покрытие титана. При напылении ГА покрытий использовали подслои ZrO₂, Zr–Ti, Ti. Подслои ZrO₂ позволяют уменьшить скорость охлаждения напыляемых частиц ГА при их затвердевании на подложке. Подслои Zr–Ti и Ti позволяют увеличить адгезию ГА покрытий на 50 и 100% соответственно. В опубликованных работах толщина ГА была в пределах 50–150 мкм, но чаще 50 мкм. Переходный слой можно получить иначе, например, нагревом титанового протеза до– или после напыления основного покрытия ГА. В этом случае на поверхности титанового сплава формируется слой оксида титана [139].

Адгезия покрытия к подложке при напылении ГА равна 60–70 МПа, а при напылении ГА – 20–30 МПа, что достаточно для применения имплантатов с покрытиями на практике. Адгезия покрытий к подложке мало зависела от дисперсности порошка и была в пределах 31,4–33,4 МПа. Для ГА покрытий она была несколько

ниже, 30,5 МПа. Добавки порошка оксида алюминия до 20–50% повышают адгезию покрытий до 60 МПа, что авторы объяснили влиянием частиц оксида алюминия на процесс распространения трещин при разрушении [137–141].

Высокая температура плазменной струи вызывает изменения химического состава напыляемого материала, а высокая скорость охлаждения напыляемых частиц при их затвердевании на подложке приводит к изменениям фазового состава напыляемого материала. По равновесной диаграмме состояния при температурах, характерных для плазменного напыления (выше температуры плавления ГА), вообще не может быть зафиксирован кристаллический ГА, однако вследствие малого времени пребывания порошка в жидком состоянии (10^3 с) кристаллическая структура может наследоваться жидкими напыляемыми частицами. При плазменном напылении величина отношения Са/Р для химического состава покрытия увеличивается по сравнению с исходным порошком ГА. Это, а также фиксация при напылении высокотемпературных фаз приводит к изменениям фазового состава исходного ГА порошка. В покрытии фиксируется, в основном, две фазы ГА: кристаллическая и аморфная. Так, при напылении ГА содержание кристаллической фазы ГА уменьшается с 58% (при мощности плазмотрона 30 кВт) до 45% (при мощности 40 кВт). Наличие аморфной фазы в ГА покрытиях установили и другие исследователи. При напылении на нагретую до 800°С подложку аморфная фаза в покрытии не фиксируется, однако в то же время фиксируются дополнительные фазы: ТКФ и ТТКФ. Для увеличения содержания кристаллической фазы ГА в покрытии в состоянии после напыления провели исследование поведения при напылении шести порошков, отличающихся фракционным составом. Средние размеры порошков находились в интервале 60–165 мкм. Зависимость содержания кристаллической фазы от среднего размера напыляемых частиц имела нелинейный характер. Минимальное содержание кристаллической фазы – 33% зафиксировали в частицах со средним размером 106 мкм, причем содержание плавленных частиц в покрытии при этом было максимальным – 68%. Максимальное содержание кристаллической фазы 58–62% содержат покрытия, напыленные порошком крупных фракций 150–180 мкм, при этом содержание плавленных частиц было минимальным – 37 и

42%. Фактически, в рассмотренной работе пытались увеличить содержание кристаллической фазы за счет уменьшения объема расплавленной части напыляемых частиц. Как правило, такие режимы напыления значительно уменьшают коэффициент осаждения материала и приводят к формированию пористой структуры покрытия, частицы которого имеют малую когезионную прочность [142–147]. Полученная структура обладала повышенной растворимостью в воде при испытании в течение одного месяца. В плазменных ГА покрытиях, напыленных при токах дуги плазмотрона –300–450А, и дистанциях напыления– 60–140 мкм обнаружили дополнительные фазы СаО и ТТКФ. Увеличение тока и дистанции напыления повышает содержание СаО фазы с 9–22 до 15–40%. Увеличение дистанции напыления повышает содержание ТТКФ с 8–25% до 25–35% [141].

При напылении покрытий из ГА существует противоречие между получением плотной структуры покрытия ГА, состоящей из аморфных (полностью расплавленных при напылении) частиц, и более быстрым растворением этих аморфных частиц в организме человека [147–150]. Это противоречие можно устранить последующей термообработкой аморфного покрытия с целью перевода его в кристаллическое состояние [151–153]. Однако термообработка напыленного покрытия может изменить его фазовый состав. Покрытие, напыленное на подложку без ее предварительного подогрева, не изменяет своего фазового состава до температуры 870К. В интервале 870–900К аморфная фаза ГА переходит в кристаллическую. При температуре 1070К начинается разложение ГА. После 1270К ГА разлагается в ТТКФ и ТКФ. При анализе термообработанных слоев ГА, расположенных на границе с титановой подложкой, дополнительно фиксируется оксид титана (TiO_2) и некоторое количество $CaTiO_3$. В работе [154] предлагается использовать имплантаты с покрытиями ГА после отжига при температуре 870 К. Для плазменных покрытий предлагается отжиг при 820К в атмосфере аргона. Обработку плазменно–напыленного ГА покрытия при температуре 400К в течение 6 ч в среде водяного пара следует считать гидротермической обработкой. Такой обработкой достигаются три цели: повышение содержания кристаллической фаз с 26 до 88%, увеличение содержания ОН групп в ГА и уменьшение содержания продуктов разложения ГА. Положительным результатом этой обра-

ботки является уменьшение почти в три раза скорости растворения покрытия в дистиллированной воде в течение 200 ч. ТСП и ТТСП могут быть переведены в ГА химической обработкой [150]. Авторы работы предполагают, что при длительной термообработке и СаО может перейти в ГА. Термообработка ведется в специальном устройстве, в котором газ проходит через воду и поступает в подогреваемую камеру с образцами. Структура и фазовый состав плазменно-напыленных ГА покрытий могут быть изменены при воздействии лазера [154]. Побочным эффектом такого воздействия является возникновение трещин на поверхности покрытия.

4.2. Композиционные биокерамические порошки на основе гидроксиапатита и диоксида титана

Для предания прочности имплантируемым материалам используют такие соединения как диоксид титана (TiO_2) [144], диоксид циркония (ZrO_2) [145] и другие, которые, с одной стороны являются биологически инертными, а с другой, придают имплантатам прочность. При этом уменьшается неоднородность напыленных металлических имплантатов в переходной зоне от покрытия к подложке. Авторами разработана технология получения и напыления покрытия [145,146,153–157], состоящего из гидроксиапатита и диоксида титана, наносимого на металлическую, титановую, основу. Полученные имплантаты должны быть пригодными для использования в качестве искусственных костей даже в высоконапряжённых условиях, вследствие их высокой способности соединяться с костью, а также высокой прочности. Авторами отработаны и предлагаются два способа получения биосовместимого композиционного материала на основе гидроксиапатита и диоксида титана, пригодного для плазменного напыления на поверхность титановых имплантатов. Первый способ заключается в проведении совместного синтеза ГА и TiO_2 , путём осаждения данных препаратов из водных растворов их солей в сильно щелочной среде. Композиционный материал, полученный по второму способу, представляет собой простую механическую смесь аморфного гидроксиапатита и золя диоксида титана. 1 способ – совместное осаждение гидроксиапатита и диоксида титана. В качестве исходных реагентов используют водные раство-

ры хлорида кальция, гидрофосфата аммония и тетрахлорида титана, концентрированный раствор аммиака. Для приготовления растворов берут бидистиллированную воду. В связи с тем, что кристаллический гексагидрат хлорида кальция ($\text{CaCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, марка осч или фарм) обладает высокой гигроскопичностью, для проведения синтеза используется его раствор, концентрация которого предварительно определяется путем титрования его трилоном Б. Для получения гидроксиапатита использовали раствор гидрофосфата аммония концентрацией 0,553 моль/л, приготовленный из препарата марки чда, разбавленный раствор хлорида кальция концентрацией 0,328 моль/л. Использовалась эквимольная загрузка реагентов, обеспечивающая достижение соотношения ионов кальция и фосфат-ионов в растворе, равное стехиометрическому n (Ca^{2+})/ n (PO_4^{3-}) = 1,67. Выполнение данного требования необходимо для получения чистого гидроксиапатита, не содержащего примесей ортофосфата и оксида кальция. Для установления и поддержания уровня pH, необходимого для формирования стехиометрического ГА, используют концентрированный раствор аммиака марки ОСЧ. Раствор хлорида титана для синтеза TiO_2 готовят следующим образом: к охлажденной смеси воды и небольшого количества соляной кислоты при постоянном перемешивании и охлаждении по каплям добавляется рассчитанное количество тетрахлорида титана, после чего полученный раствор разбавляется до концентрации TiCl_4 порядка 0,153 моль/л. Для выполнения синтеза в реакционный сосуд, снабженный механической мешалкой помещается раствор хлористого кальция и аммиак. К полученному аммиачному раствору CaCl_2 при постоянном перемешивании из двух капельных воронок ведётся одновременное добавление капель растворов TiCl_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Скорость добавления капель в растворы гидрофосфата аммония и тетрахлорида титана подбиралась таким образом, чтобы степень расходования реагентов была приблизительно равной. После завершения добавления реагентов полученную смесь оставляют на 7–10 суток при постоянном перемешивании. Процесс созревания проводят до тех пор, пока качественная проба на ионы Ca^{2+} в жидкой фазе оксалат-ионом не будет давать отрицательный результат. Для предотвращения потерь аммиака при выдерживании смеси необходимо реакционный сосуд закрыть пробкой с отверстием для мешалки. При выполнении дан-

ного условия уровень рН в смеси держится практически на постоянном уровне. Если же полученная смесь созревает в открытом реакционном сосуде, то в результате улетучивания аммиака наблюдается постоянное падение уровня рН. В таком случае на протяжении всего периода выдерживания осадка необходимо контролировать значение рН и регулярно добавлять аммиак для поддержания сильно щелочной реакции среды. После завершения процесса созревания осадок неоднократно промывают декантацией или центрифугированием до тех пор, пока рН промывных вод не понизится до значений, близких к нейтральному. Отмытый осадок сушат в сушильном шкафу при температуре 310 К. Было отмечено, что полученный образец смеси гидроксиапатита и диоксида титана обладает довольно высокой гидрофильностью и с трудом теряет воду при высушивании, поэтому для ускорения процесса сушки рекомендуется предварительно нанести осадок тонким слоем на стеклянные пластины и в таком виде проводить высушивание. Полученный высушенный образец представляет собой аморфный однородный порошок белого цвета (рис.4.1, а). 2 способ – механическая смесь гидроксиапатита и диоксида титана. Для приготовления механической смеси двух веществ использовали раздельно синтезированные порошки аморфного гидроксиапатита и сухого золь диоксида титана. Золь TiO_2 получали гидролизом тетрахлорида титана, в качестве стабилизатора использовали азотную кислоту в соотношении $TiO_2 : HNO_3 = 5:1$. Золь высушивался под вакуумом (водоструйный насос) при температуре ~ 315 К. Аморфный гидроксиапатит был получен способом, описанным выше, и высушен на воздухе при 315 К. Полученные таким образом вещества смешивались в массовом соотношении 1:1 и тщательно перетирались в агатовой ступке и подвергались термической обработке. Образцы совместно осажденных и механически смешанных гидроксиапатита и диоксида титана прокаливали при 670, 870, и 1070 К и исследовали их структуру при помощи рентгенофазового анализа. Рентгенофазовые исследования проводились при помощи дифрактометра ДРОН–3,0 (излучение CoK_{α}). Рентгенограммы термообработанных образцов приведены на рисунках 4.1 и 4.2.

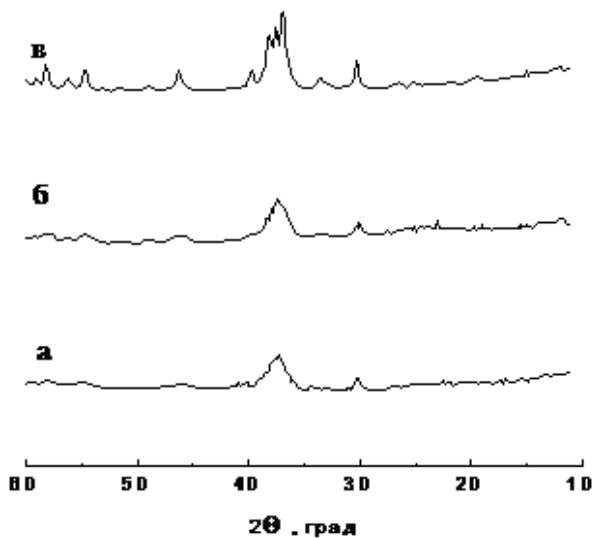


Рис.4.1. Рентгенограммы совместно осажденных гидроксиапатита и диоксида титана, прогретых при 670 К (а), 870 К(б) и 1070 К (в)

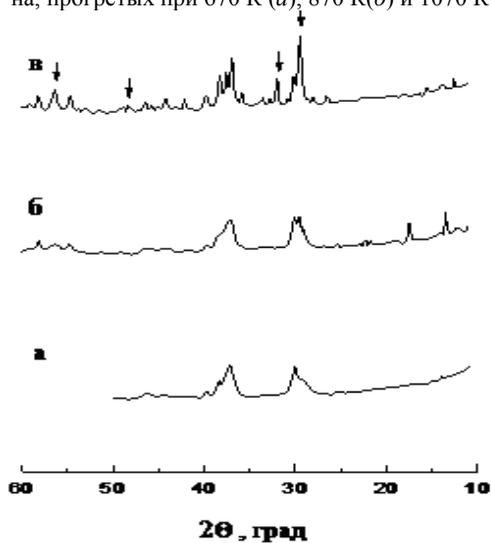


Рис. 4.2. Рентгенограммы механической смеси гидроксиапатита и диоксида титана, прокаленных при 670 К (а), 870 К(б) и 1070 К (в). Стрелками выделены пики, характеризующие фазу TiO_2

Как видно из рисунков, в обоих случаях (механическая смесь и совместно осажденные гидроксиапатит и диоксид титана) с увеличением температуры прокаливания образцов наблюдается увеличение интенсивности пиков и уменьшение их ширины, что говорит об увеличении размеров частиц вещества и степени их кристалличности. Изучение рентгенограмм показало, что в случае механической смеси химического взаимодействия между компонентами смеси не происходит, гидроксиапатит и диоксид титана проявляются на рентгенограмме как индивидуальные соединения, их решетки не искажены, что наблюдалось бы при взаимодействии между ними. В случае совместного осаждения данных веществ на рентгенограммах проявляются пики только гидроксиапатита, диоксид титана, по-видимому, находится в рентгеноаморфном виде и его пики не проявляются.

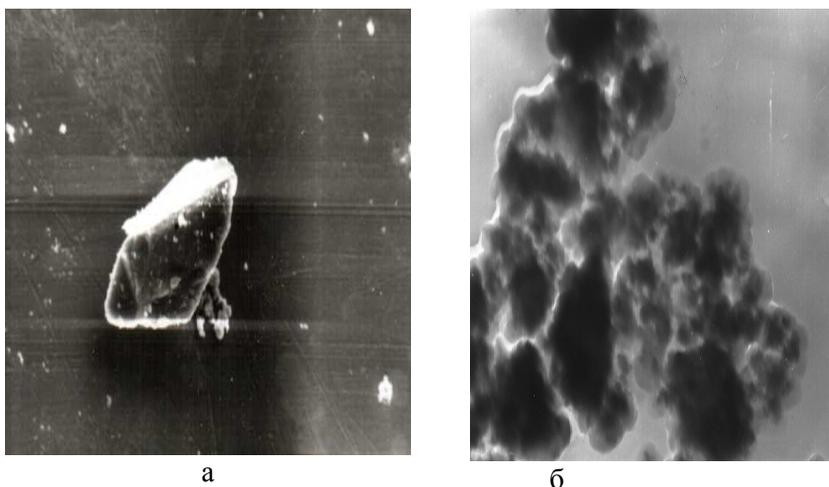


Рис. 4.3. Композиционный порошок на основе матрицы из нанокристаллического диоксида титана с инкорпорированными частицами гидроксиапатита:
a – морфология частицы порошка ($\times 2500$); *б* – электронно-микроскопическая фотография порошка ($\times 20000$)

На рис. 4.3 приведена электронно-микроскопические фотографии композиционного порошка на основе матрицы из нанокристаллического диоксида титана с инкорпорированными частицами гидроксиапатита. Она свидетельствуют о том, что порошок синтезирован в виде

композиционных частиц, которые состоят из чередующихся более мелких частиц TiO_2 и ГА.

4.3. Композиционные биокерамические порошки на основе гидроксиапатита и диоксида циркония

Проектирование плазменных биокерамических покрытий с заданными свойствами обуславливает необходимость поиска критериев подбора компонентов по физико–химическим, тепловым, механическим, технологическим и другим свойствам. Положительный результат, достигаемый в разработанных авторами способах получения и напыления покрытия, состоящего из гидроксиапатита и оксидной керамики на основе диоксида циркония, обусловлен высокой термодинамической устойчивостью и химической стойкостью ZrO_2 , и, главное, возможностью обеспечения высоких механических свойств (вязкость разрушения, прочность на сжатие и изгиб при знакопеременных нагрузках) упрочненной керамики. Трансформационное упрочнение оксидной керамики на основе диоксида циркония происходит вследствие торможения движения трещин по механизму микрорастрескивания. При этом в многофазной керамике реализуются также общие механизмы упрочнения, связанные с ветвлением и изменением направления движения трещин, а также микропластической деформацией. Механизм упрочнения микрорастрескиванием проявляется в керамических материалах, представляющих собой матрицу из кубического ZrO_2 с вкраплениями дисперсных частиц ZrO_2 , подверженных обратимому фазовому переходу $(\text{ZrO}_2)_{\text{тетрагональный}} \rightarrow (\text{ZrO}_2)_{\text{моноклиный}}$. В результате такого превращения при охлаждении ниже температуры фазового перехода $(\text{ZrO}_2)_{\text{тетрагональный}} \rightarrow (\text{ZrO}_2)_{\text{моноклиный}}$ объем дисперсных частиц ZrO_2 увеличивается на 3–5%. В матрице вблизи превращенных частиц возникают напряжения растяжения, которые могут вызвать её ограниченное микрорастрескивание. Образовавшиеся в матрице при взаимодействии с растущей магистральной трещиной микротрещины, благодаря своей способности расширяться в поле напряжений растущей трещины либо разветвлять её, абсорбируют (диссипируют) энергию трещины. Таким образом, взаимодействие между дисперсными превращенными частицами и полем напряжений у вершины трещины приводит к развитию микрорастрескивания, ветвле-

нию и изменению ориентации трещины, что предотвращает катастрофическое разрушение материала. Оптимальные условия реализуются тогда, когда частицы достаточно велики, чтобы при охлаждении превратиться из тетрагональной в моноклинную форму, но еще малы, чтобы вызвать развитие ограниченного микрорастрескивания. Именно поэтому биокерамика на основе гидроксиапатита и диоксида циркония потенциально может иметь значительно более высокую вязкость разрушения по сравнению с биокерамикой на основе гидроксиапатита и диоксида титана. Однако, несмотря на понимание, в целом, механизма упрочнения керамического материала за счет введения диоксид-циркониевой фазы, на основании существующего уровня техники не представляется возможным сделать выводы о том, каким образом можно изготовить ZrO_2 -гидроксиапатитовый композит, обладающий необходимыми функциональными характеристиками, какие режимы его нанесения, какие соотношения компонентов и др. факторы, позволят получить биокерамическое покрытие с требуемыми характеристиками. Нами предлагается новый способ получения биосовместимого композиционного материала на основе гидроксиапатита и оксидной керамики, пригодного для плазменного напыления на поверхность титановых имплантатов. Этот способ базируется на результатах проведенного экспериментального исследования, свидетельствующего, что наилучшими характеристиками, обеспечивающими высокие прочностные и другие функциональные свойства керамического покрытия, обладают композиции на основе смешения индивидуального геля гидроксиапатита и индивидуального золя гидратированного диоксида циркония. Данные композиции принципиально отличаются от гидроксиапатит-диоксид-циркониевых композиций, полученных путем совместного механического смешивания порошков гидроксиапатита и диоксида циркония, а также полученных путем синтеза ГА и ZrO_2 методом соосаждения данных соединений из водных растворов их солей в сильно щелочной среде.

Образование геля ГА и золя гидратированного диоксида циркония $ZrO_2 \cdot nH_2O$ (который также можно рассматривать как оксогидроксид циркония $ZrO(OH)_2 \cdot nH_2O$ либо гидроксид циркония $Zr(OH)_4$).

В качестве исходных реагентов используют водные растворы хлорида кальция (нитрата, ацетата или любой иной растворимой соли кальция), гидрофосфата аммония (моно-, ди-, три- либо полифосфата

аммония либо иного щелочного или щелочноземельного фосфата), оксинитрата циркония (либо иной другой растворимой в воде соли циркония), концентрированный водный раствор аммиака. Для приготовления растворов берут дистиллированную воду. При получении геля гидроксиапатита, в связи с тем, что кристаллический гексагидрат хлорида кальция ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, квалификация «осч» или «фарм») обладает высокой гигроскопичностью, для проведения синтеза используют его раствор, концентрация которого предварительно определяется путем титрования его трилоном Б. Оттитрованным раствором хлорида кальция его концентрацию доводят до 0,328 моль/л. В качестве источника фосфатных групп используют раствор гидрофосфата аммония концентрацией 0,553 моль/л, приготовленный из препарата квалификации «чда». Используют эквимольную загрузку реагентов, обеспечивающую достижение соотношения ионов кальция и фосфат-ионов в растворе, равное стехиометрическому $n(\text{Ca}^{2+}) / n(\text{PO}_4^{3-}) = 1,67$. Выполнение данного требования необходимо для получения чистого гидроксиапатита, не содержащего примесей ортофосфата кальция и оксида кальция. Для установления и поддержания уровня pH 10,5, необходимого для формирования стехиометрического ГА, используют концентрированный раствор аммиака квалификации «осч». Полученный гель гидроксиапатита несколько раз отмывается дистиллированной водой до достижения pH не выше 7,5. Конкретный метод синтеза гидроксиапатита может быть заменен на любой другой известный процесс синтеза гидроксиапатита из водных либо неводных сред, позволяющий получить это соединение в форме водного геля. Золь гидратированного диоксида циркония (оксогидроксида циркония, гидроксида циркония) получают трансформацией его из соответствующего геля (то есть «золь-гель» методом). Для получения золя гидратированного диоксида циркония охлажденный до 0 °С водный раствор $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ – оксонитрат циркония либо цирконил азотнокислый, в концентрации 1 моль/л, для предотвращения гидрлиза подкисляют 0,65 М раствором соляной кислоты, затем при интенсивном перемешивании механической мешалкой по каплям добавляют в охлажденный до 0 °С 12 масс.% водный раствор аммиака. Процесс осаждения заканчивают по достижении величины pH, равной 3,5. Образующийся гель гидратированного диоксида циркония тщательно отмывают водой от примесей и отделяют центрифугированием при скорости вращения

около 5000 об/мин. Затем отделенный концентрированный гель превращают в золь; для этого гель разбавляют дистиллированной водой с добавлением ледяной уксусной кислоты в качестве стабилизатора в соотношении «гидратированный диоксид циркония: уксусная кислота» = 2:1 (по массе) и далее подвергают действию ультразвука при частоте 22 КГц, 5 мин, генератор УЗДН–2Т. Получается оптически прозрачный с легкой опалесценцией золь гидратированного диоксида циркония, стабильный в течение не менее 10–20 суток при выдерживании при комнатной температуре. Конкретный метод синтеза гидратированного диоксида циркония (гидроксида циркония) может быть заменен на любой другой известный процесс синтеза гидратированного диоксида циркония (оксогидроксида циркония, гидроксида циркония) из водных либо неводных сред, позволяющий получить это соединение в форме водного золя. Для получения композиционного порошка смешивают заданные объемы водного геля гидроксиапатита и золя гидратированного диоксида циркония при непрерывном перемешивании с последующим выделением осадка путем фильтрования либо центрифугирования.

Выделенный осадок подвергают высушиванию при умеренных температурах (от комнатной до 120 °С), затем термообработке на воздухе при температуре из интервала 400–1400 °С для компактирования порошка, удаления избыточной воды, перехода аморфного гидроксиапатита в кристаллический и перехода гидратированного диоксида циркония $ZrO_2 \cdot nH_2O$ (гидроксида циркония $ZrO(OH)_2 \cdot nH_2O$) в безводную фазу диоксида циркония (ZrO_2). В табл. 2 приведены данные рентгенографического анализа полученных по изобретению (путем смешивания геля гидроксиапатита и золя гидратированного диоксида циркония) композиционных порошков «гидроксиапатит – диоксид циркония», термообработанных при 800 °С (5 часов) и 1300 °С (3 часа). Из приведенных в табл. 4.1 результатов следует, что при термообработке, полученного смешением геля ГА и золя гидратированного диоксида циркония, композиционного порошка при 800 °С в течение 5 ч, в состав порошка входит гидроксиапатит (идентифицирован путем сравнения с данными ASTM [156]) и диоксида циркония тетрагональной модификации [157,158], причём химического взаимодействия между фазами не происходит – фазы новых химических соединений не появляются.

Таблица 4.1

Результаты “сплэт-теста” и значения коэффициентов использования материала (%) для различных значений тока и величины

Покр ^т ия	1) ГА				2) ГА-20% TiO ₂				3) ГА-70% TiO ₂			
	8	10	12	14	8	10	12	14	8	10	12	14
H ₂												
200 А	-	20	29	24	-	-	-	-	-	-	-	-
300 А	24	28	41	30	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	+/-	-								
400 А	36	46	50	38	60	62	54	51	50	52	51	49
	+/-	+	+	+/-	+	+	+	+	+	+	+	+/-
500 А	40	50	58	50	64	70	62	60	59	65	60	54
	+/-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
600 А	35	48	52	44	57	57	50	53	51	54	50	51
	+/-	+	+	+/+	+	+	+	+	+	+	+	+

+ - частицы расплавлены; +/- - частицы переплавлены;

- частицы нерасплавлены.

Стопроцентный пик диоксида циркония уширен, на основании чего рассчитан средний размер кристаллитов порядка 20–70 нм, соответствующий наноструктурному состоянию данной фазы.

Из исследований следует, что при повышении температуры прокаливания композиционного порошка до 1300 °С фаза диоксида циркония начинает раскристаллизовываться в две тетрагональные фазы, одна из которых является менее высокотемпературной модификацией (1020°С) [28], а другая – более высокотемпературной (1250°С) [158]. Также при прокаливании данного порошка при 1300 °С появляется фаза трикальцийфосфата (ТКФ) [159].

Композиционный порошок путем совместного осаждения (соосаждения) гидроксиапатита и гидратированного диоксида циркония получают одновременным введением в щелочную среду (водный раствор аммиака с концентрацией, поддерживаемой на уровне рН от 8,0 до10,0) соли кальция (хлорид либо нитрат либо ацетат кальция и аналоги), соли циркония (цирконил-нитрат и другие водорастворимые соли), источника фосфат-ионов – дигидрофосфат либо моногидрофосфат аммония в соотношении, определяемом из стехиометрических уравнений. Полученный соосаждением кальция, циркония и фосфат-ионов осадок подвергают вначале высушиванию при умеренных температурах (от комнатной до 120 °С), затем

термообработке на воздухе при температуре из интервала 400–1400 °С для компактирования порошка, удаления избыточной воды, перехода аморфного гидроксиапатита в кристаллический и перехода гидратированного диоксида циркония $ZrO_2 \cdot nH_2O$ (гидроксида циркония $ZrO(OH)_2 \cdot nH_2O$) в безводную фазу диоксида циркония (ZrO_2). Приведены данные рентгенографического анализа полученных путем соосаждения композиционных порошков «гидроксиапатит – диоксид циркония», термообработанных при 800 °С (5 часов) и 1300 °С (3 часа). Из проведенных исследований видно, что при термообработке композиционного порошка, полученного соосаждением ГА и гидратированного диоксида циркония, происходит появление фазы диоксида циркония не только тетрагональной сингонии, но и до 36 % диоксида циркония кубической фазы [160], которая является нежелательной примесью, значительно ослабляющая прочность получаемой керамики. Кроме того, при получении композиционного порошка методом соосаждения при $pH=8,0-8,66$ в растворе обнаруживается значительная часть ионов Ca^{2+} , не вошедших в состав осадка, а ионы PO_4^{3-} и Zr^{4+} отсутствуют.

Отношение Ca/P в твердых фазах составляет 1,5, что приводит к образованию лишь фазы $Ca_3(PO_4)_2$, а не гидроксиапатита, при термической обработке. При увеличении pH до 8,86 и 9,0 отношение Ca/P в твердых фазах составляет 1,56–1,61. Это соответствует образованию фаз переменного состава, включающих гидроксид циркония и смесь двух фосфатов: трикальцийфосфата (ТКФ) и ГА с увеличивающей долей последнего по мере возрастания pH . При pH 9,1–9,35 осаждаются гидроксид циркония и ГА. Установлено, что составы твердых фаз характеризуются брутто-формулой $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \cdot qZr(OH)_4 \cdot xH_2O$, где $q=0,5-1,5$, $x=9;12$. С $pH>9,42$ часть $Zr(OH)_4$, ввиду амфотерности, переходит в маточный раствор. Таким образом, в процессе соосаждения часть исходных реагентов теряется бесполезно, не формируя конечный продукт – композиционный порошок, а оставаясь в маточном растворе в виде ионов либо образуя примеси.

Это является весьма негативным фактором еще и потому, что оказывается трудно контролировать соотношение компонентов в конечном продукте путем введения в реакционную смесь заданных количеств исходных соединений. Обеднение по одному из компо-

ентов, а именно по гидроксиапатиту, композиционного порошка установлено экспериментально, путем определения содержания ГА в композиционном порошке с помощью выщелачивания ГА из порошка 12%-ным раствором соляной кислоты. Оказалось, что в композиционном порошке ГА–ZrO₂, полученном смешением индивидуальных геля ГА и золя гидратированного ZrO₂ на 7% больше диоксида циркония, чем в порошке, полученном соосаждением ГА и гидратированного ZrO₂.

4.4. Исследование и оптимизация процесса плазменного напыления биокерамических покрытий

При напылении биокерамических плазменных покрытий на основе ГА существует противоречие между получением плотной структуры покрытия ГА, состоящей из аморфных (полностью расплавленных при напылении) частиц, и более быстрым растворением этих аморфных частиц в организме человека.

Содержание аморфной фазы в плазменных ГА покрытиях существенно зависит от параметров напыления. При этом можно предположить, что такие зависимости связаны, с одной стороны, со степенью нагрева частиц в плазменной струе до их соударения с подложкой, а с другой – со скоростью охлаждения частиц при их затвердевании на подложке. С увеличением среднего размера напыляемых частиц ГА с 15 мкм до 80 мкм содержание аморфной фазы в покрытии линейно снижалось от 100 до 0% [147, 148, 161–164]. При увеличении размера напыляемых частиц снижается и температура их нагрева в плазме. Однако известно, что для получения аморфной структуры частиц после затвердевания на подложке необходим определенный перегрев жидких напыляемых частиц в плазме для перевода их исходной кристаллической структуры в гомогенный расплав, не имеющий остаточных кристаллических структур. Другие параметры напыления в большей степени влияют на скорость охлаждения частиц при их затвердевании на подложке. При увеличении дистанции напыления с 45 до 200 мм содержание аморфной фазы в покрытии повышается с 38 до 93%. Увеличение дистанции напыления существенно снижает тепловое воздействие плазменного потока на подложку и затвердевающие частицы. В этом случае скорость охлаждения частиц увели-

чивается [162]. Увеличение расхода плазмообразующего газа при постоянной мощности плазмотрона также уменьшает тепловое воздействие плазменного потока на формируемое покрытие и увеличивает скорость охлаждения частиц при их затвердевании [164–166]. Температура подложки во время напыления во многом определяет прочность сцепления покрытия с подложкой. Температура подложки определяется как температурой ее предварительного нагрева, так и скоростью перемещения подложки относительно плазмотрона. При напылении ГА и ФА плазмотрон перемещается относительно подложки со скоростью 0,1 м/с. Температуру подложки в более широких пределах (до 800°C) можно регулировать предварительным нагревом, например, плазменным потоком [141, 164–167]. Однако следует учитывать возможность образования трещин в керамических покрытиях при высоких температурах подложки. Из полностью расплавленных частиц формируется плотная структура покрытия, состоящая из дискообразных аморфных частиц. Уменьшение эффективности нагрева частиц приводит к сохранению в них нерасплавленного ядра и повышению пористости покрытия. Повышение содержания кристаллических фаз в покрытии при его формировании не полностью расплавленными частицами имеет два аспекта: повышение стабильности кристаллического ГА в процессе эксплуатации имплантата (меньшая степень растворения ГА, увеличение вероятности разрушения пористого покрытия, сформированного слабдеформированными и не полностью расплавленными частицами [167, 168].

Прочное соединение материалов, имеющих существенные отличия атомного строения и, как следствие, физико-химических свойств, представляет значительные трудности. В таком соединении существуют нежелательные остаточные напряжения вследствие различия коэффициентов термического расширения (КТР). Для сплава TiAl6V4 КТР равен $9,4\text{--}10\text{--}^6$ град⁻¹, а для ГА КТР $13,3\ 10\text{--}^6$ град. При напылении покрытий с повышенной степенью надежности применяют подслои, которые позволяют получить более прочное сцепление с имплантатом и уменьшить концентрацию остаточных напряжений на границе "подложка – покрытие". Вероятно, это обусловлено более низким модулем упругости напыленного материала и развитым рельефом его поверхности. Оптимальная структура поверхности на имплантатах должна иметь композиционное строение. В качестве

подслоя используют покрытие титана [39]. Адгезия покрытия к подложке при напылении ГА равна 60–70 МПа, а при напылении ФА – 20–30 МПа, что достаточно для применения имплантатов с покрытиями на практике. Адгезия покрытий к подложке мало зависит от дисперсности порошка и была в пределах 31,4–33,4 МПа. Добавки порошка оксида титана до 20–50% повышают адгезию покрытий до 60 МПа, что авторы объяснили влиянием частиц оксида титана на процесс распространения трещин при разрушении [169].

Высокая температура плазменной струи вызывает изменения химического состава напыляемого материала, а высокая скорость охлаждения напыляемых частиц при их затвердевании на подложке приводит к изменениям фазового состава напыляемого материала [170]. По равновесной диаграмме состояния при температурах, характерных для плазменного напыления (выше температуры плавления ГА), вообще не может быть зафиксирован кристаллический ГА, однако вследствие малого времени пребывания порошка в жидком состоянии (10^3 с) кристаллическая структура может наследоваться жидкими напыляемыми частицами. При плазменном напылении величина отношения Са/Р для химического состава покрытия увеличивается по сравнению с исходным порошком ГА. Это, а также фиксация при напылении высокотемпературных фаз приводит к изменениям фазового состава исходного ГА порошка. В покрытии фиксируется, в основном, две фазы ГА: кристаллическая и аморфная. Так, при напылении ГА содержание кристаллической фазы ГА уменьшается с 58% (при мощности плазматрона 30 кВт) до 45% (при мощности 40 кВт). В плазменных ГА покрытиях, напыленных при токах дуги плазматрона – 300–450А, и дистанциях напыления–60–140 мкм обнаружили дополнительные фазы СаО и ТТКФ. Увеличение тока и дистанции напыления повышает содержание СаО фазы с 9–22 до 15–40%. Увеличение дистанции напыления повышает содержание ТТКФ с 8–25% до 25–35%.

Оптимизация параметров APS процесса для порошков ГА и ГА – TiO_2 проводилась на первом этапе с использованием “Splat-test”. “Сплэт-тест” – плазменное напыление покрытий на полированные пластины из Ti с большой скоростью передвижения плазматрона, в результате на подложке оказываются одиночные частицы материала. При рассмотрении в микроскоп можно заметить расплавленные, не-

расплавленные или перегретые частицы, что косвенно свидетельствует о правильности выбора режимов напыления. Результаты “сплэт-теста” приведены в табл. 4.3. Затем проводилась оптимизация режимов напыления на основании получения максимального коэффициента использования материала. 1) На первом этапе режимы оптимизировались при постоянной дистанции напыления $L = \text{const}$, изменяющихся значениях тока I и величины плазмообразующего газа H_2 . 2) На втором этапе для оптимальных постоянных значений I и H_2 изменялась дистанция напыления. 3) На третьем этапе для оптимальных значений величины плазмообразующего газа H_2 и дистанции напыления L варьировались значения тока I . Результаты приведены в табл. 4.1–4.4 и на рис. 4.4–4.6.

Таблица 4.2

Значения коэффициентов использования материала (%)
для различных значений дистанций напыления

Вид покрытия	Дистанция напыления					
	40	60	80	100	120	140
ГА	51	58	60	50	-	-
ГА-20%TiO ₂	-	45	60	70	61	-
ГА-70%TiO ₂	-	-	45	65	75	54

1) $I = 500$ А, $H_2 = 12$; 2) $I = 500$ А, $H_2 = 10$; 3) $I = 500$ А, $H_2 = 12$;

Таблица 4.3

Значения коэффициентов использования материала (%)
для различных значений тока

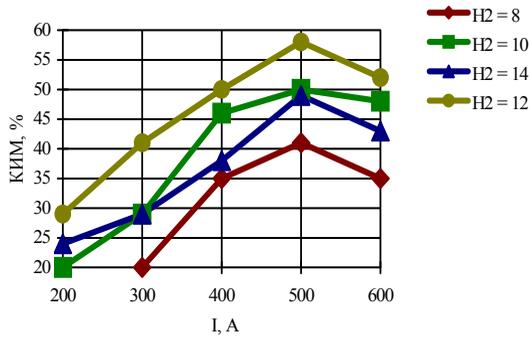
Вид покрытия	Значения тока I , А				
	400	450	500	550	600
ГА	50	50	60	63	52
ГА-20%TiO ₂	48	52	70	72	56
ГА-70%TiO ₂	50	64	75	68	60

1) $L = 80$ мм, $H_2 = 12$; 2) $L = 100$ мм, $H_2 = 10$; 3) $L = 100$ мм, $H_2 = 12$;

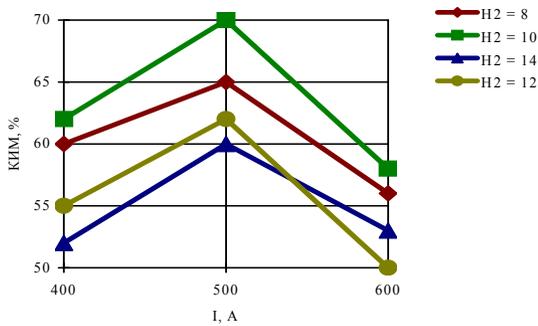
Таблица 4.4.

Оптимальные режимы напыления биокерамических покрытий

Вид покрытия	Расход H_2 , л /мин	Дистанция напыления L, мм	Значения тока I, А	Расход порошка, кг /ч
Гидроксиапатит	12	80	550	3
ГА– 20% TiO_2	10	100	550	3,5
ГА– 70% TiO_2	10	120	500	3,5



а



б

Рис. 4.4. Значения КИМ в зависимости от величины тока и расхода H_2 :
а – ГА, б – ГА–20% TiO_2

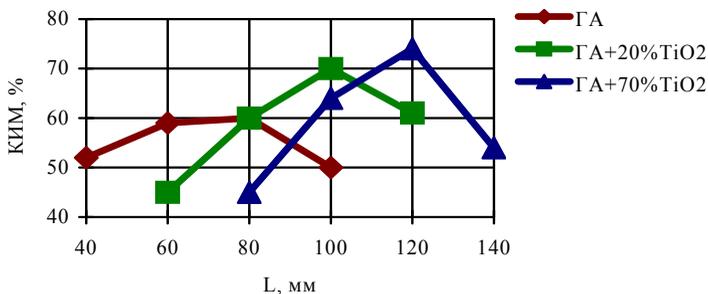


Рис. 4.5.

Значения КИМ в зависимости от дистанции напыления

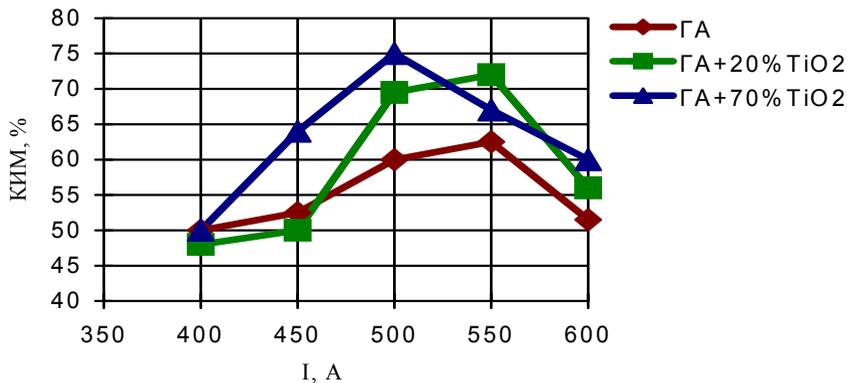


Рис. 4.6. Значения КИМ на оптимальных режимах

Для покрытий были использованы порошки следующих материалов: а) для подслоя: порошок титана с фракцией 45–75 мкм; б) гидроксиапатита с фракцией 63–100 мкм; в) порошок гидроксиапатита, синтезированный с 20 и 70% оксида титана. Напыление покрытий ГА на образцы производилось на установке плазменного напыления на воздухе УПУ-3Д (режимы напыления в табл. 4.5 и 4.6).

Таблица 4.5

Режимы напыления подслоя

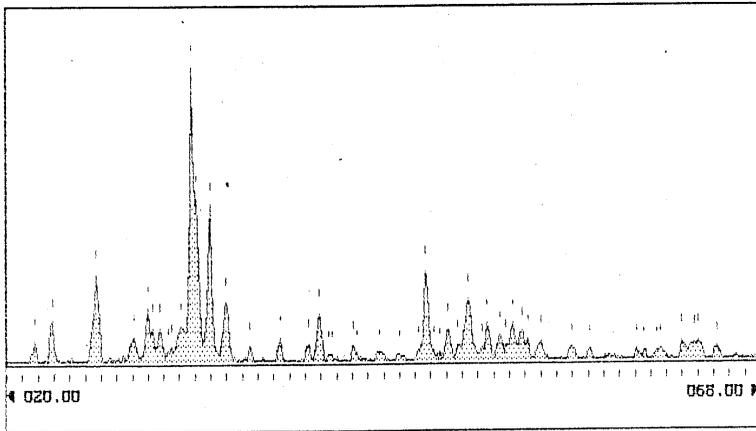
Режим напыления	Значение режима
Ток дуги плазмотрона, А	360
Напряжение дуги, В	62
Дистанция напыления, мм	100
Расход плазмообразующего газа-аргона, SLMP	35
Расход плазмообразующего газа-водорода, SLMP	10
Расход транспортирующего газа-аргона, SLMP	9
Расход порошка-титана	20

Таблица 4.6

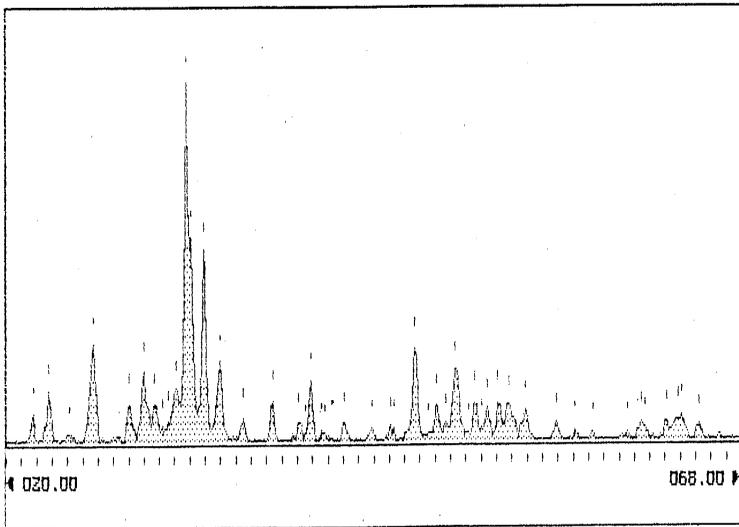
Режимы напыления промежуточного слоя

Режим напыления	Значение режима	
	TiO ₂ -ГА	ZrO ₂ -ГА
Ток дуги плазмотрона, А	450	550
Напряжение дуги, В	62	75
Дистанция напыления, мм	90	110
Расход плазмообразующего газа-аргона, SLMP	40	45
Расход плазмообразующего газа-аргона, SLMP	9	9
Расход порошка TiO ₂ -ГА, RPM	30	30

Подслоей – титан, наносили на следующих режимах: $I = 360$ А, $U = 62$ В, аргон – 2 л/мин, дистанция напыления – 100 мм. При варьировании режимов напыления величина КИМ гидроксиапатита изменялась от 20 до 63%, ГА+20% TiO₂ от 45 до 72% и ГА–70% TiO₂ от 45 до 75%, увеличение тока дуги плазмотрона (рис. 4.7) вызывало монотонное возрастание КИМ, с получением максимальных значений для ГА и ГА–20% TiO₂ при 550 А, для ГА–70% TiO₂ – 500 А.



а



б

Рис. 4.7. Рентгенограмма покрытия из ГА (а) и ГА – 20% TiO₂ (б)

Напыление покрытий ZrO₂–ГА на образцы производилось на установке плазменного напыления на воздухе УПУ-3Д (режимы на-

пыления в табл. 4.7–4.9). Плазмообразующий газ: аргон – 40 атм, транспортирующий газ: аргон – 4 атм, скорость перемещения плазмотрона при нанесении покрытия на образец – 150 мм/с. Нанесение покрытия осуществляли на поверхность титановой пластины, размерами $40 \times 12 \pm 0,1$ мм. При этом вначале напыляли подслоя с применением порошка титана (аналог – порошок Vactex 22-00 фирмы «Plasma-Technik AG»). В табл. 4.6. приведены режимы напыления промежуточного слоя из биокерамики с применением разработанного композиционного порошка ZrO_2 -ГА и порошка TiO_2 -ГА. Толщина подслоя и покрытия на нем соответственно составляли 0,05 и 0,3 мм. В табл. 4.7. приведены режимы напыления наружного покрытия из чистого гидроксиапатита.

Таблица 4.7

Режимы напыления внешнего слоя из гидроксиапатита

Режим напыления	Значение режима
Ток дуги плазмотрона, А	450
Напряжение дуги, В	70
Дистанция напыления, мм	150
Расход плазмообразующего газа-аргона, SLMP	30
Расход плазмообразующего газа-аргона, SLMP	4
Расход порошка гидроксиапатита, RPM	50

Напыленные покрытия термообработывали при 873–1073 К в течение 1–2 часов в термопечи СНОЛ-1. После окончания операции термообработки нагревательные элементы печи отключали и в рабочее пространство печи подавался аргон марки А. При достижении 373 К подачу газа прекращали и охлаждение порошка дальше до комнатной температуры происходило вместе с печью. Структуру покрытий изучали на хрупком изломе образцов. Исследование хрупкого излома проводили на сканирующем электронном микроскопе «Nanolab-7» фирмы «Оптон» (Германия) при увеличении $\times 100$, $\times 250$, $\times 1000$. Замеры пористости осуществляли на полуавто-

матическом анализаторе изображения МОР-АМОЗ. Микроструктура покрытия из TiO_2 -ГА и ZrO_2 -ГА на образцах из титана приведены на рис. 4.7 и 4.8.

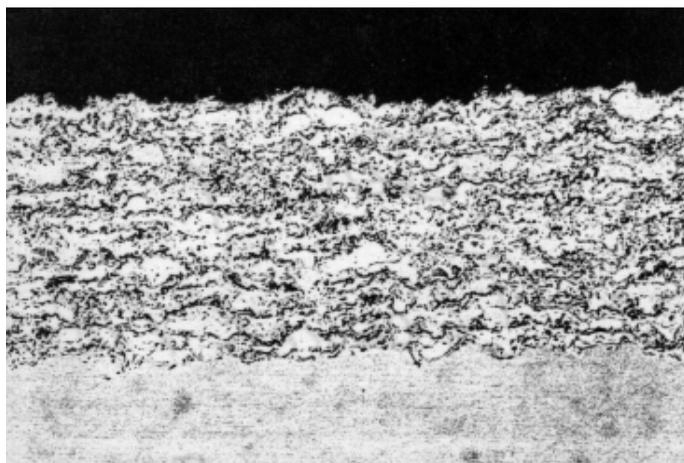


Рис. 4.7. Микроструктура покрытия из TiO_2 -ГА на образце из титана



Рис. 4.8. Микроструктура покрытия из ZrO_2 -ГА на образце из титана

Механическое испытание осуществляли на установке Instron 1195 (фирмы Instron Ltd, Англия). В табл. 4.10 приведены результаты измерения прочности сцепления напыленных покрытий из биокерамики с

применением разработанного композиционного порошка ZrO_2 -ГА и порошка TiO_2 -ГА. Как видно из табл. 4.10., прочностные характеристики покрытия, полученного с применением разработанного композиционного порошка ZrO_2 -ГА, имеющего состав 10 масс.% ZrO_2 : 90 масс.%ГА, в 1,3 раза выше, чем покрытия того же состава, полученного из TiO_2 -ГА. При снижении содержания гидроксиапатита в смеси ниже 10 масс. % наряду с потерей биосовместимости покрытия, снижается как адгезионная, так и когезионная прочность; при повышении содержания гидроксиапатита выше 90% также происходит уменьшение прочности покрытия до уровня, близкого к достигаемому по прототипу.

Напылением промежуточного покрытия ZrO_2 -ГА на титан, из композиционного порошка на основе оксидной керамики из диоксида и частиц гидроксиапатита, полученного совместным осаждением гидроксиапатита и оксидной керамики, получены образцы, структура и свойства которых в достаточной мере удовлетворяют требованиям, предъявляемым к имплантатам, устанавливаемым в костную ткань.

Таблица 4.8

Прочностные характеристики биокерамических покрытий, полученных с использованием промежуточного слоя из порошка ZrO_2 -ГА и порошка TiO_2 -ГА

Вид покрытия	Содержание масс, %	Адгезионная прочность, Мпа	Когезионная прочность, Мпа
ZrO_2 -ГА	50:50	52	54
	10:90	60	76
	90:10	50	50
TiO_2 -ГА	10:90	46	63

*Наружный слой получали напылением порошка гидроксиапатита в соответствии с режимом согласно приведенному в табл. 4.8.

Развитая пористость покрытия и заполнение пор костной тканью способствуют надежной циркония фиксации имплантата. Материал покрытия характеризуется биологической совместимостью с костной тканью (за счет содержания ГА) и инертностью по отношению к агрессивным жидкостным средам человеческого организма (за счет содер-

жания оксидной керамики). Возможность неравномерного распределения ГА и керамики в нанесенном слое ограничивается использованием при напылении специально разработанного композиционного порошка на основе материала из оксидной керамики на основе диоксида циркония и частиц гидроксиапатита.

4.5. Структура и свойства биокерамических плазменных покрытий, напыленных при оптимальных режимах

Микроструктура покрытия из гидроксиапатита и гидроксиапатита – TiO_2 нанесенного методом APS, напыленные на режимах, описанных в разделе 4.4., приведены на рисунках 4.9–4.11.

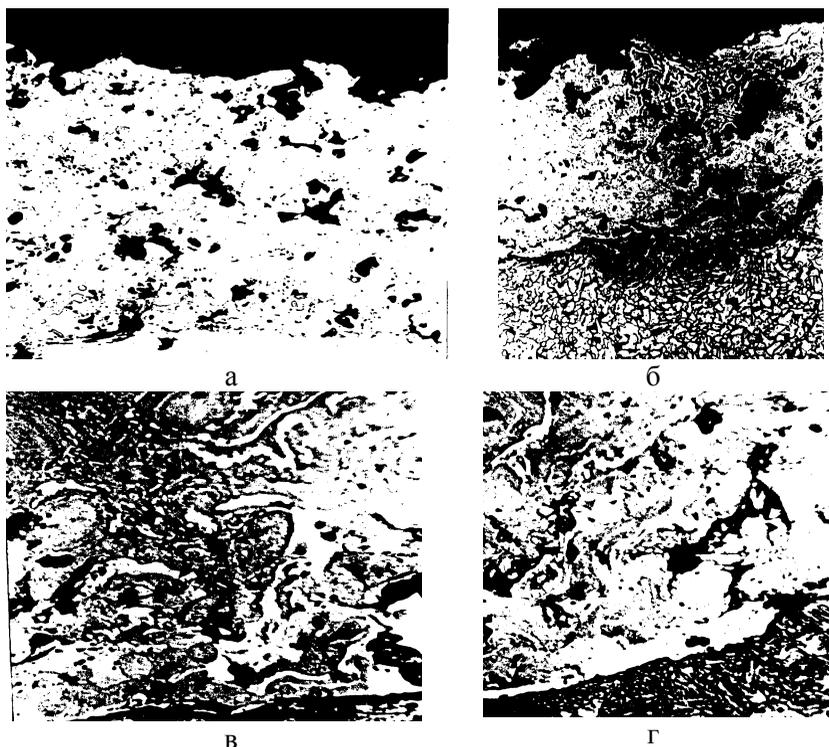


Рис. 4.9. Микроструктура покрытия из гидроксиапатита нанесенного методом APS ($\times 500$)

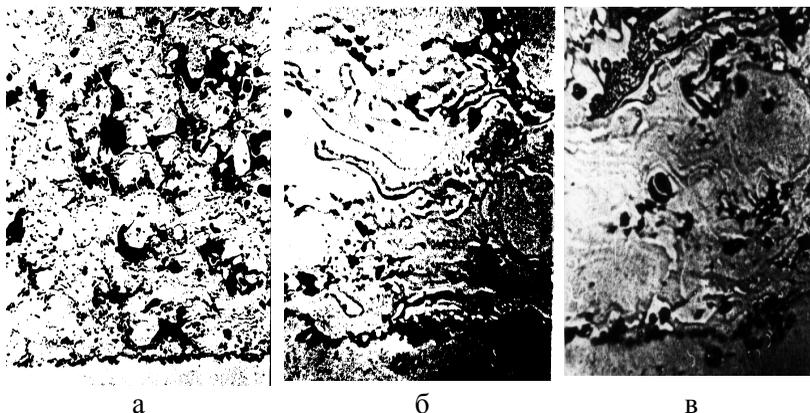


Рис. 4.10. Микроструктура покрытия из гидроксиапатита – 20% TiO_2 нанесенного методом APS ($\times 500$)

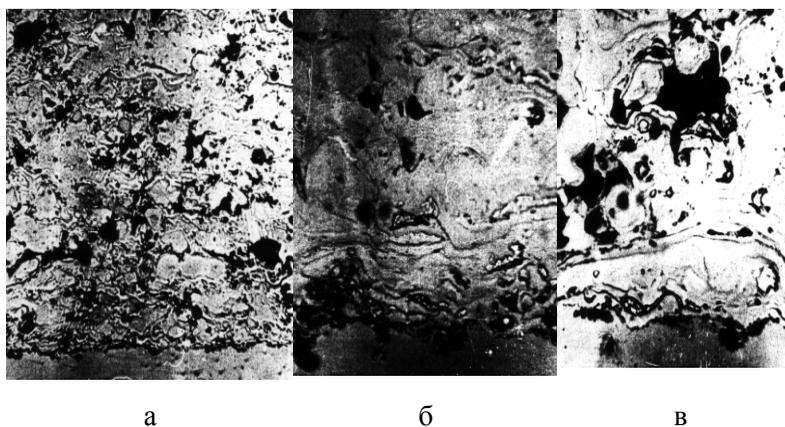
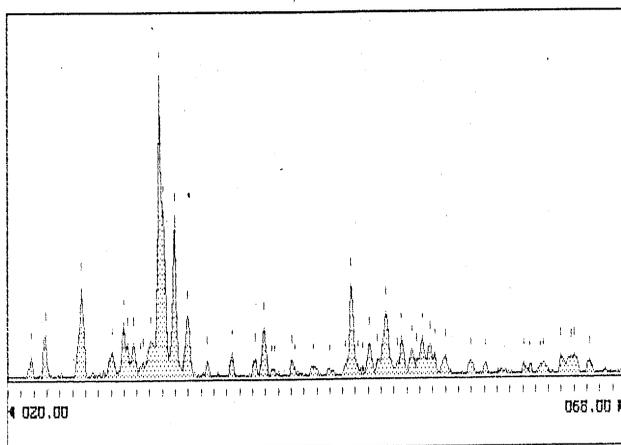


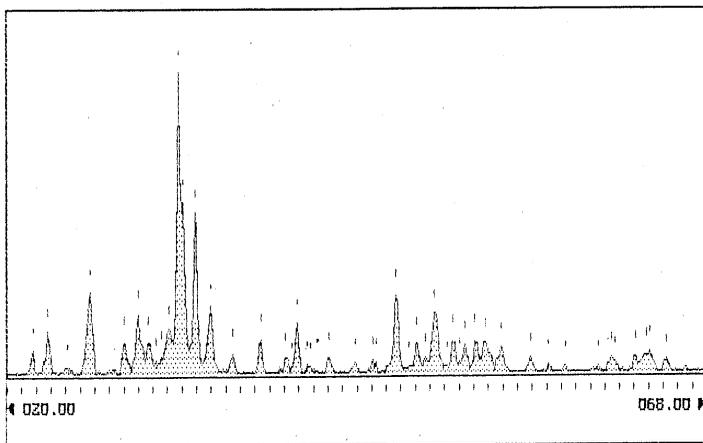
Рис. 4.11. Микроструктура покрытия из гидроксиапатита – 70% TiO_2 нанесенного методом APS ($\times 500$)

В покрытиях из ГА, нанесенного методом APS было выделено 4 типа микроструктуры: 1) переплавленная поверхность с большим количеством дефектов (рис. 4.9, *а*), такое покрытие образуется при небольшой дистанции напыления, до 40 мм; 2) частично расплавленное покрытие с небольшим количеством нерасплавленных час-

тиц (рис. 4.9, б), такое покрытие образуется при дистанции напыления 40–60 мм; 3) хорошо проплавленное покрытие, сформированное в основном расплавленными частицами (рис. 4.9, в), такое покрытие образуется при дистанции напыления 60–80 мм; 4) покрытие, сформированное в основном нерасплавленными частицами (рис. 4.9, г), такое покрытие образуется при дистанции напыления более 80 мм. В покрытиях из ГА – 20 % TiO_2 и ГА – 70 % TiO_2 , нанесенного методом APS было выделено по 3 типа микроструктуры: 1) переплавленная (рис. 4.10, а и рис. 4.11, а), такое покрытие образуется при дистанции напыления до 90 мм для ГА – 20 % TiO_2 и до 100 мм для ГА – 70 % TiO_2 ; 2) хорошо проплавленное покрытие, (рис. 4.10, б и рис. 4.11, б), такое покрытие образуется при дистанции напыления 90–110 мм для ГА – 20 % TiO_2 и 100–130 мм для ГА – 70 % TiO_2 ; 3) покрытие, сформированное в основном нерасплавленными частицами (рис. 4.10, в и рис. 4.11, в), такое покрытие образуется при дистанции напыления более 110 мм для ГА – 20 % TiO_2 и более 130 мм для ГА – 70 % TiO_2 . Причем покрытие ГА – 70 % TiO_2 даже на оптимальных режимах, характеризуется большим количеством дефектов и неоднородностью по сравнению с ГА – 20 % TiO_2 , что связано по-видимому с большим количеством керамической составляющей в исходном порошке. Рентгенограмма покрытия из ГА и ГА – 20% Al_2O_3 показаны на рис. 4.12.



а



б

Рисунок 4.12. Рентгенограмма покрытия из ГА (а) и ГА – 20% TiO₂ (б)

В покрытии фиксируются в основном две фазы гидроксиапатита – кристаллическая и аморфная, о чем свидетельствует наличие пиков и гало на рентгенограммах, наличие кристаллической фазы порядка 45%–52%, что подтверждает необходимость последующей обработки для уменьшения аморфной фазы, которая в поверхностных слоях покрытия при эксплуатации имплантата подвергается растворению в живом организме и способствует деградации покрытия.

Структуру покрытий изучали так же на хрупком изломе образцов. При подготовке хрупкого излома на противоположной покрытию стороне образца вырезали лунку. Материалы охрупчивали обработкой жидким азотом. Исследование хрупкого излома проводили на сканирующем электронном микроскопе «Nanolab-7» фирмы «Оптон» (Германия) при увеличении $\times 100$, $\times 250$, $\times 1000$. Замеры пористости осуществляли на полуавтоматическом анализаторе изображения МОР-АМОЗ. На рис. 4.14 показаны фотографии микроструктуры покрытия, нанесенного по технологии плазменного напыления композиционного из порошка TiO₂–ГА (рис 4.13). Согласно рисунку покрытие сформировано из деформированных частиц порошка.

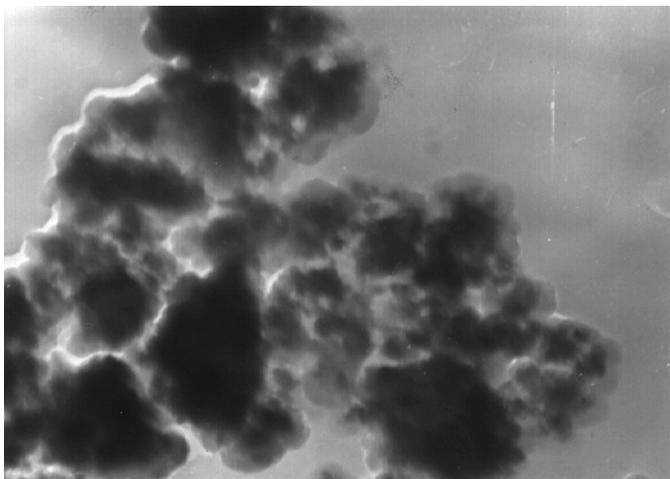


Рис. 4.13. Электронномикроскопическая фотография TiO_2 -ГА ($\times 20000$)



Рис. 4.14. Микроструктура покрытия из TiO_2 -ГА на образце титана ($\times 500$)

На фотографиях заметны границы между частицами, нанесенными слоями, покрытием и подложкой. Вместе с тем в сравнении с напылением на титан однородных частиц ГА граница между покрытием и подложкой выражена менее четко (рис. 4.14). Это дает осно-

вание полагать, что напыление композиционного порошка TiO_2 -ГА позволяет уменьшить неоднородность напыленных изделий из титана в переходной зоне от покрытия к подложке. Создаются предпосылки увеличения прочности изделий, что улучшает их эксплуатационные свойства. На рис. 4.12 приведена рентгенограмма покрытия TiO_2 -ГА и переходной зоны к образцу из титана, компактированного РКУ прессованием. Согласно рентгенограммы наряду с гидроксипатитом $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ обнаружены линии фазы, которая является продуктом взаимодействия напыленной биокерамики и титановой подложки, компактированной РКУ прессованием. В данном случае химическое соединение фосфида титана и как следствие прочный адгезионный контакт биокерамики образуется за счет получения связи ковалентного типа. Установлено, что содержание фосфида титана в общем объеме покрытия вместе с переходной зоной составляет 6,2 %. Результаты замеров общей пористости напыленного композиционного материала свидетельствуют о том, что средние значения этого параметра соответственно составляют 16,8 и 2,4 %. Прочное сцепление между напыляемым материалом и основой обычно рассматривается как химическая реакция на границе раздела фаз, вступающих в физический контакт в результате деформации и растекания частиц. Природа материалов основы и частиц, их энергетическое состояние в момент соударения являются определяющими факторами образования прочной связи.

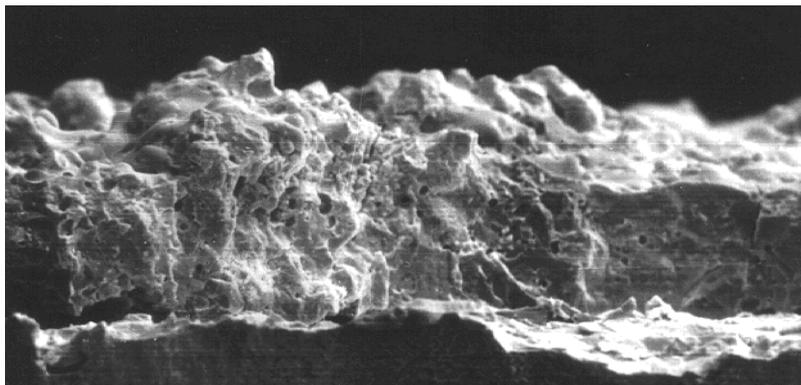


Рис. 4.15. Граница между покрытием из ГА и титановой подложкой ($\times 2000$)

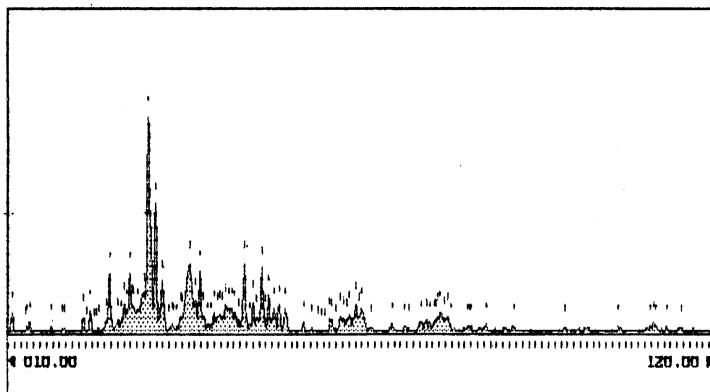


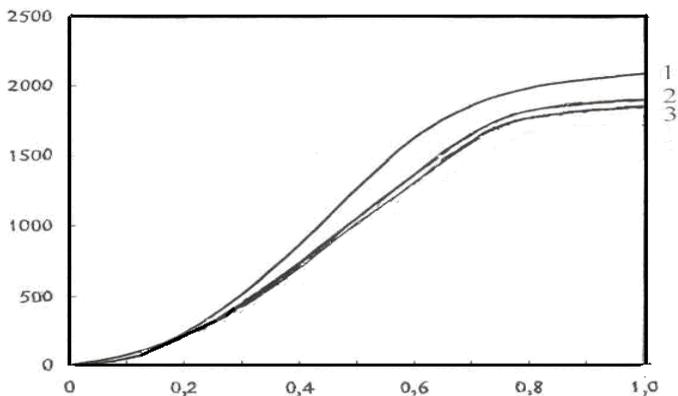
Рис. 4.16. Рентгенограмма покрытия TiO_2 -ГА и переходной зоны к образцу из титана, компактированного РКУ прессованием

Адгезионный контакт образуется либо за счет коллективизации валентных электронов атомами контактных поверхностей с образованием металлической связи, или путем локализации электронной плотности вблизи электроотрицательных атомов с образованием связей ковалентного типа. Первый вид химической связи характерен для соединений металлов и сплавов, второй – для соединений керамических и разнородных материалов. Кинетика осуществления химического взаимодействия характеризуется энергетическим барьером, который преодолевают атомы для перехода из одного устойчивого состояния в другое (энергия активации взаимодействия). Выделяют три основные стадии процесса: образование физического контакта, активация контактных поверхностей и химическое взаимодействие материалов на границе раздела фаз (объемное взаимодействие). Наиболее медленной и, следовательно, лимитирующей стадией при напылении является активация поверхности основы. Стадия образования физического контакта в результате деформации и растекания частицы, а также последующие процессы перераспределения электронной плотности и вызванная ими перегруппировка атомов (собственно химическое взаимодействие) протекают намного быстрее. При плазменном напылении в процессе активации по-

верхности основы в свою очередь выделяют три фазы: 1) локальное снижение активационного энергетического барьера поверхности основы под действием давления от удара частицы вследствие упругих искажений решетки и пластической деформации; 2) переход в активированное состояние группы атомов в рассматриваемой локальной области за счет внутренней энергии колебаний атомов в твердом теле, т.е. термическая активация; 3) распад активированного комплекса, в результате которого в зависимости от вида напряженного состояния образуется новая атомная группировка (очаг взаимодействия) или исходные поверхностные связи. Согласно рассмотренного механизма образования прочных адгезионных связей важная роль принадлежит активации поверхности подложки. При напылении порошка TiO_2 -ГА на титан, компактированный РКУ прессованием, усиливается эффект локального снижения активационного энергетического барьера (за счет измельченной структуры и повышенной поверхностной энергии подложки). В результате, как отмечалось, прочность сцепления покрытия TiO_2 -ГА в сравнении с напылением его на титан, полученный переплавкой, возрастает. Механизм образования адгезионных связей с химическим взаимодействием материалов на границе «покрытие ГА-титан, компактированный РКУ прессованием», подтверждается рентгенограммой на рис. 4.16. Как видно из рисунка, на границе имеется продукт химического взаимодействия в виде фазы Ti_4P_3 . При механическом испытании адгезионной прочности покрытий выполняли одновременную деформацию изгиба покрытия и подложки (изгибающая нагрузка прилагалась со стороны подложки). Показателем, характеризующим адгезионную прочность, служила деформация изгиба, при которой происходило разрушение покрытия с возникновением в нем трещин. Механическое испытание основано на следующих теоретических предпосылках. При изгибе образца покрытие и контактирующая с ним поверхность подложки подвергаются растяжению с различной степенью деформации. Покрытие стремится к сдвигу относительно поверхности подложки. При достижении критических касательных напряжений, соответствующих адгезионной прочности покрытия на сдвиг, происходит разрушение контакта между напыленным материалом и подложкой. Покрытие, отделенное от подложки, не выдерживает растягивающих напряжений и разрушается с возникновением трещины. Механическое испытание осуществляли на установке Instron 1195

(фирмы Instron, Ltd, Англия). При этом возрастание деформации изгиба образца с увеличением нагрузки фиксировалось записывающим прибором установки с построением графической зависимости. По характерной точке экспериментальной кривой, соответствующей увеличению скорости возрастания деформации, судили о начале процесса разрушения покрытия с возникновением в нем трещин. На рис. 4.17 показана кривая увеличения изгиба напыленного образца при возрастании нагрузки, вызывающей деформацию (зависимость 2). Для сравнения показана также зависимость 1, установленная на предыдущем этапе исследований при предварительной оценке прочности сцепления слоя TiO_2 -ГА на титане, полученном переплавкой. Как видно из рисунка, экспериментальная кривая 2 имеет характерную точку, соответствующую нагрузке 1600 Н и деформации 0,8 мм.

Нагрузка
на образец, N



Деформация
изгиба, мм

Рис. 4.17. Зависимость между деформацией изгиба и нагрузки на образец:
1 – напыление на титан, полученный переплавкой; 2 – напыление покрытия на подложку из титана, полученного РКУ прессованием; 3 – образец из титана, полученного РКУ прессованием, без покрытия

При дальнейшем повышении нагрузки наблюдается увеличение скорости возрастания изгиба образца, что свидетельствует о возникновении трещины в напыленном покрытии.

Таким образом, покрытие TiO_2 -ГА на титане, компактированном РКУ прессованием, отделяется от подложки и разрушается при дефор-

мации изгиба 0,8 мм. У покрытия TiO_2 -ГА на титане, полученном переплавкой, критическая деформация изгиба – 0,7 мм. Сравнение деформаций позволяет утверждать, что адгезионная прочность покрытий TiO_2 -ГА, напыленных на титан, компактированных РКУ прессованием, повышается в сравнении с литым титаном.

На рис. 4.18. зафиксированы следы разрушения покрытия при механическом испытании на адгезионную прочность. На фотографии образца хорошо заметны трещины напыленного слоя, развитие которых стимулировалось отделением покрытия от подложки.

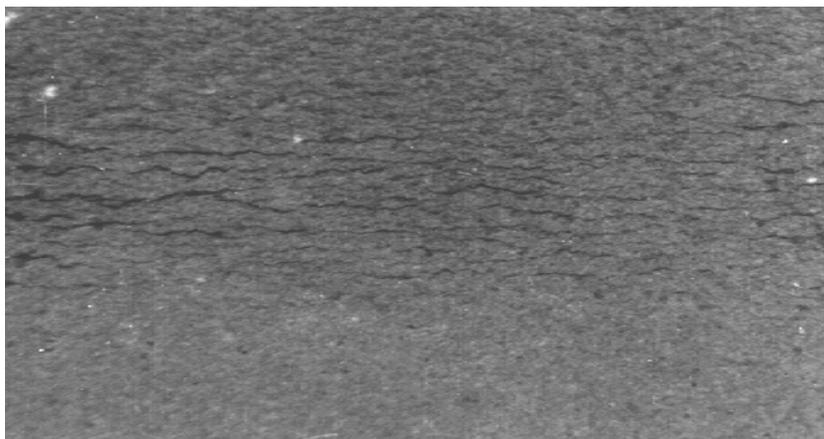


Рис. 4.18. Внешний вид покрытия TiO_2 -ГА после деформации изгиба напыленного образца, подвергнутого механическому испытанию адгезионной прочности биокерамического слоя ($\times 200$)

4.6. Структура и свойства титановой подложки после нанесения на нее биокерамических покрытий

На рис. 4.19.–4.22. показаны фотографии микроструктур нанокристаллических подложек титана и его композиций в исходном состоянии и после оптимизированного плазменного напыления на них покрытий из ГА и ГА-керамика. Исследование сечения образца проводили на сканирующем электронном микроскопе «Nanolab-7» фирмы «Оптон» (Германия) при увеличении $\times 250$, $\times 500$. Согласно рисункам 4.19, а и 4.20, б подложки в исходном состоянии и после напыления ГА во многом идентичны. Для них, например, характерны

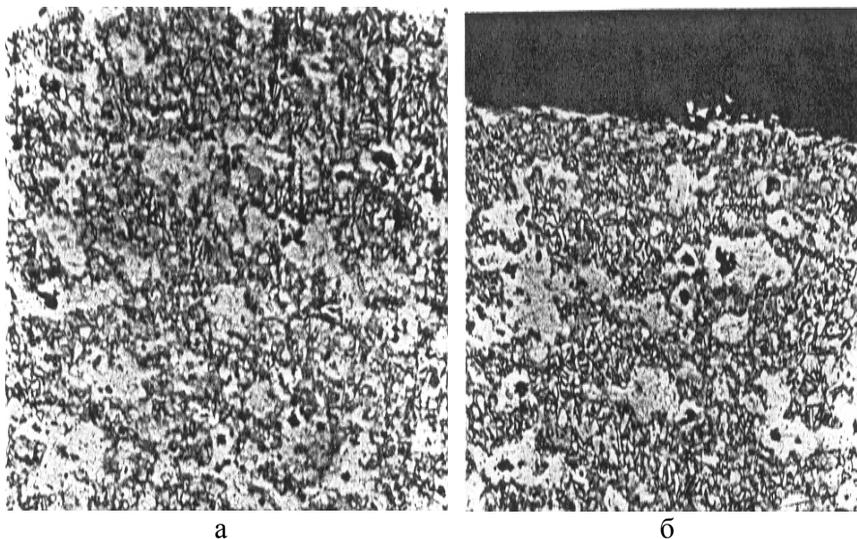


Рис. 4.20. Микроструктура нанокристаллического композиционного материала $Ti+5\% TiO_2$ ($\times 250$):
a – до напыления ГА; *б* – после напыления ГА на дистанции 80

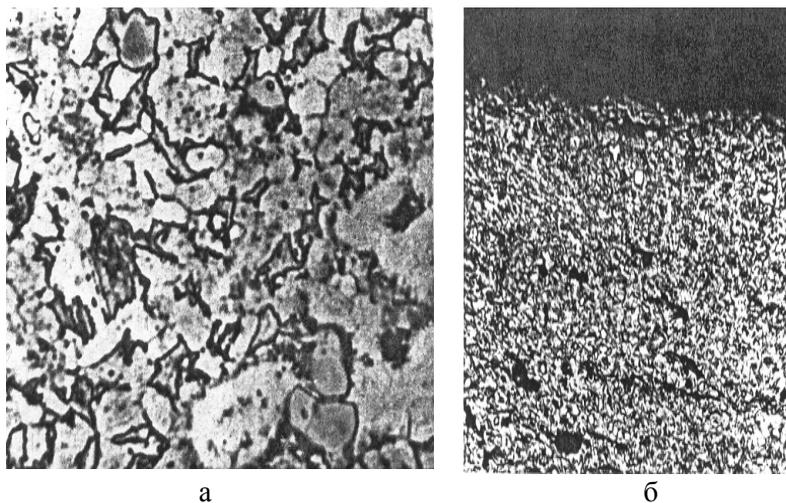


Рис. 4.21. Микроструктура нанокристаллического композиционного материала $Ti+10\% TiO_2$ ($\times 250$):
a – до напыления ГА; *б* – после напыления после напыления ГА на дистанции 80 мм

Согласно рис. 4.20 и 4.21 подложка из композиции титана с добавкой 5 % TiO_2 и 10 % TiO_2 достаточно однородна, заметная неравномерность распределения частиц TiO_2 отсутствует. Концентрация твердых и хрупких включений в поверхности слоя различных подложек и толщина слоев практически одинакова при оптимизированных режимах напыления ГА. Однако суммарное количество включений в напыленном образце с добавкой 10 % TiO_2 существенно увеличивается за счет фазы в объеме основного материала. Отрицательный эффект избытка твердых и хрупких включений поверхности подложки усиливается за счет аналогичной фазы в объеме основного материала. При такой структуре фактор упрочняющего армирования основного материала фазой TiO_2 может оказаться малоэффективным для эксплуатации имплантатов в условиях переменных нагрузок. Возникающие на поверхности подложки усталостные трещины могут беспрепятственно развиваться в глубь основного материала за счет избыточной твердой и хрупкой фазы TiO_2 . Поэтому содержание TiO_2 в композиции титан – диоксид титана не должно превышать 10%.

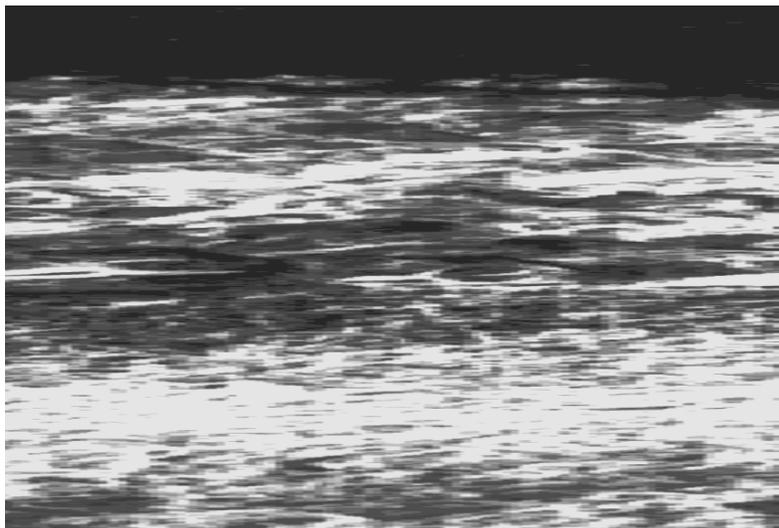


Рис. 4.22. Микроструктура покрытия из TiO_2 -ГА ($\times 500$) на образце титана

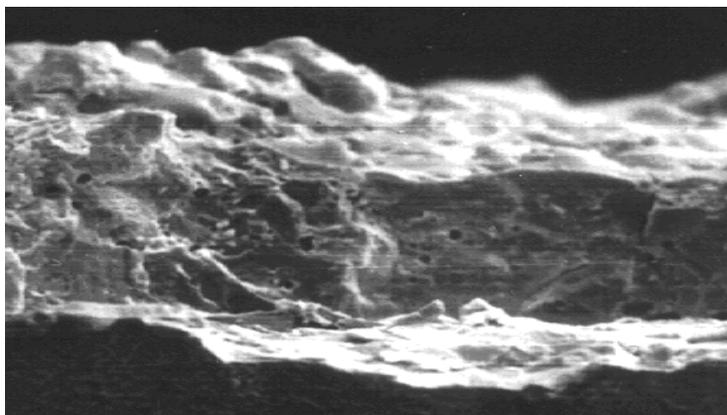


Рис. 4.23. Граница между покрытием из ГА и титановой подложкой ($\times 500$)

На рис. 4.22 и 4.23 приведены фотографии микроструктуры покрытия из ГА + 5% TiO_2 , напыленного на оптимальных режимах на подложку из нанокристаллического титана. Согласно рис. 4.22 покрытие сформировано из деформированных частиц порошка. На фотографиях заметны границы между частицами, нанесенными слоями, покрытием и подложкой. Вместе с тем в сравнении с напылением на титан гомогенных частиц ГА граница между покрытием и подложкой выражена менее четко (рис. 4.23). Это дает основание полагать, что напыление композиционного порошка TiO_2 –ГА позволяет уменьшить неоднородность напыленных изделий из титана в переходной зоне от покрытия к подложке. Для сравнения характеристик покрытия из биокерамики наносили на технически чистый титан и титан полученный по технологии равноканального углового (РКУ) и на стандартную подложку из сплава $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$. Прессование и отжиг компактированного материала выполняли в вакууме (10–2 мм рт. ст.). Режимы прессования: температура – 550°C; давление – 0,8 ГПа. Режимы отжига: температура – 800°C; длительность – 1 час. Эта технология обеспечивает интенсивную пластическую деформацию и измельчение структуры частиц порошка титана до нанокристаллического уровня с размером зерен металла порядка 300 нм. Композиции титана с добавкой 5 % TiO_2 и 10 % TiO_2 (рис. 4.21 и 4.22) получена по технологии РКУ прессования смеси

соответствующих порошков. Размер частиц Ti составлял порядка 36 мкм, TiO₂ применялся в виде нанопорошка. Прессование и отжиг компактированного материала выполняли в вакууме (10–12 мм рт.ст.). Режимы прессования: температура – 550°C; давление – 0,55 ГПа. Режимы отжига; температура –500°C; длительность 30 мин. После этого компактированный материал подвергался специальной обработке с дополнительным пластическим деформированием.

Фазовый состав покрытий определялся методом рентгеноструктурного анализа на рентгенографическом дифрактометре ДРОН-3. Количественное содержание фаз и равномерность их распределения определяли на сканирующем электронном микроскопе “Nanolab-7” при увеличении от 5000 до 20000 раз. Прочность сцепления определяли на отрывной машине “Instron”. Количественные оценки параметров определялись как усредненные по пяти измерениям. Сравнительные данные свойств покрытий, приведены в табл. 4.9.

Таблица 4.9

Технологических параметры напыления и импульсно-плазменной обработки композиционного биокерамического покрытия (определялись как усредненные по пяти измерениям)

Покрытие	Пористость слоев, %		Прочность сцепления слоев, МПа	Фазовый состав гидроксиапатита % (аморф / крист)					
	Переходный	Наружный		Переходный		Наружный	Переходный		Наружный
			1	2	1		2	1	
1-й импульс на дистанции 0.10м	17,1	-	4,4	25	-	35	42/58	-	4/96
1-й импульс на дистанции 0.08м	10,2	-	трещины 11,6	20	-	-	29/71	-	-
1-й импульс на дистанции 0.13м	19,4	-		22		28	41/59		34/66
2-й импульс на дистанции 0.10 м	2,4	-	4,5	54	-	49	36/64	-	2/98
3-й импульс на дистанции 0.12 м	2,5	2,0	4,7	60	69	53	35/65	18/72	3/97

Как видно из табл. 4.9, биокерамические покрытия, нанесенные на подложку из нанокристаллических титана имеют в 1,3 раза больше прочность сцепления с основой, коэффициентом использования порошка до 56% и максимальное содержанием кристаллической фазы – 98%, без изменения структуры нанокристаллического материала подложки по сравнению с биокерамическими покрытиями, нанесенные на подложку из сплава $Ti_6 Al_4V$.

4.7. Обработка биокерамических покрытий импульсами компрессионной плазменной струи

Для выполнения своих функций биокерамическое покрытие титанового внутрикостного имплантата должно иметь повышенную прочность и обладать биосовместимостью с костной тканью. Недостатком биокерамических материалов являются относительно невысокие механические прочностные характеристики (прочность на сжатие, изгиб, при знакопеременных нагрузках и др.) и возможность растрескивание покрытия, особенно в области границы с имплантатом. Для устранения этого недостатка структура поверхности на имплантатах должна иметь композиционное строение с градиентным изменением коэффициента термического расширения по слоям покрытия. При напылении покрытий из ГА существует противоречие между получением плотной структуры покрытия ГА, состоящей из аморфных (полностью расплавленных при напылении) частиц и более быстрым растворением этих аморфных частиц в организме человека, в результате чего покрытие деградирует: его объем уменьшается, механические свойства ухудшаются. Тем не менее наличие аморфной фазы на границе с титановой подложкой благоприятно влияет на прочность сцепления. Покрытия нанесенные на режимах, обеспечивающих формирование аморфной структуры, имеют прочность сцепления с подложкой более высокую (в 1,3–1,5 раза) по сравнению с такими же покрытиями, но с кристаллической структурой. Это объясняется тем, что аморфные фазы характеризуются более плотной упаковкой атомов (размер областей ближнего порядка составляет 1,3–1,8 нм. При этом усиливается межатомное взаимодействие в объемах фаз граничных с подложкой слоев, возрастает их когезионная прочность. Содержание аморфной фазы в

плазменных ГА покрытиях можно существенно изменить параметрами напыления или последующей термической обработкой [135, 136]. Повышенная прочность достигается усилением когезионных и адгезионных связей покрытия. Для этого нанесенный газотермическим напылением материал из биокерамики, содержащей гидроксипатит (ГА), уплотняют и модифицируют его тонкую структуру. Последняя также влияет на фактор совместимости. Упомянутые принципы управления свойствами нанесенной биокерамики реализуются при воздействиях на нее импульсами компрессионных плазменных потоков [140, 141].

При кратковременных воздействиях импульсами с высоким уровнем их локализации и концентрации выделяемой энергии тонкие слои напыленных материалов нагреваются до температуры, которая больше температуры плавления элементов покрытий [141]. Первый импульс оплавляет тонкий поверхностный слой. При повторном импульсе теплопередача через этот слой облегчается, а тепловая энергия концентрируется в следующем по толщине покрытия слое, который в свою очередь оплавляется, и т.д. до полного оплавления покрытия. Таким образом, особенности технологии с одинаковыми повторными импульсами создают условия для послойной обработки напыленных покрытий с различными параметрами воздействий, при которых формируется градиент свойств поверхностных и граничных с подложкой слоев напыленных материалов. Представляется возможность получения покрытий, у которых имеет место оптимальное сочетание свойств поверхностных и граничных с подложкой слоев, необходимое по механизму разрушения нанесенного материала при эксплуатации изделий. Необходимое сочетание (градиент) свойств достигается оптимизацией режимов воздействий импульсами компрессионных плазменных потоков. Оптимизация позволит получать структуры, соответствующие требованиям эксплуатации изделий.

При воздействиях импульсами за счет тепловой и кинетической энергии плазменных потоков происходит оплавление и уплотнение покрытий, формируются аморфная или кристаллическая структуры. Аморфная фаза образуется от первого импульса в наружном слое покрытия за счет сверхбыстрого охлаждения расплава. Второй импульс обрабатывает переходный слой ГА–TiO₂, с его аморфизацией.

При этом наружный слой подвергается сравнительно небольшому, но достаточному для изменения тонкой структуры нагреву, вызывающему переход аморфизированного состояния в кристаллическое. Третий импульс, который завершает обработку покрытия ГА–TiO₂ по всей толщине, формирует двухслойное покрытие в переходном слое ГА–TiO₂ с градиентным изменением (уменьшением) процентного содержания аморфной фазы от подслоя к наружному слою [142]. Рассмотренная конструкция является оптимальной и сочетает повышенную прочность (когезионную и адгезионную) оплавленного, уплотненного аморфизированного переходного слоя ГА–TiO₂ с биосовместимостью кристаллического наружного слоя, контактирующего с костной тканью. Градиентное изменение фазового состава в переходном слое ГА–TiO₂, без резких границ раздела, равномерное изменение микротвердости и сближение модулей упругости слоев приводят к снижению концентрации напряжений и увеличению прочности сцепления. Кроме того сохраняющаяся после обработки пористость, в том числе открытая для костной ткани, способствует созданию "замков прочности" за счет врастания костной ткани в поровое пространство. При этом возрастает надежность фиксации имплантата в костной ткани

Для достижения вышеупомянутой конструкции обработанного биокерамического покрытия проводилась отработка оптимальных режимов воздействий импульсами плазмы. Критерием оптимизации импульсно–плазменной обработки напыленных покрытий служило получение плотной, оплавленной структуры верхнего слоя гидроксиапатита с максимальным содержанием кристаллической фазы и сохранением определенной пористости в переходном слое при градиентном изменении содержания аморфной фазы.

Оптимизация по указанным критериям осуществлялась при варьировании дистанции (энергетического уровня) воздействий импульсами плазмы и суммарного количества импульсов. Путем варьирования дистанции обработки и количества повторяющихся импульсов изменялась интенсивность и суммарная энергия теплового и динамического воздействия на покрытия. При этом достигалась различная микрогеометрия поверхности покрытий, изменяющаяся глубина расплавления и степень нагрева расплавленного слоя. Для увеличения передаваемой энергии и уменьшения суммарного коли-

чества импульсов целесообразно снижение дистанции обработки. Были представлены результаты оптимизации с исследованием влияния дистанции на качество обработки слоев биокерамического покрытия. Качество контролировали путем металлографического анализа образцов. Оптимальная дистанция обработки находится в пределах 0,10–0,12 м. Превышение этой дистанции вызывает неполное оплавление слоев с наличием неоплавленных микрообъемов, приводит к значительному увеличению пористости с 4,4 % до 11,6 %, что зафиксировано на рис.4.24.

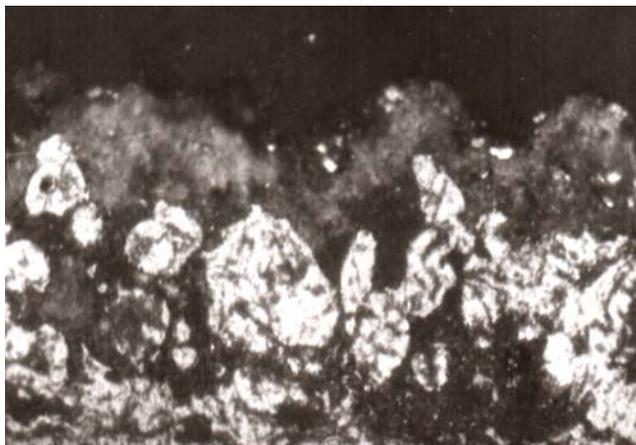


Рис.4.24. Структура оплавленного слоя при воздействии импульсами компрессионного плазменного потока: превышение оптимальной дистанции (0,13 м) вызывает неполное оплавление слоев с наличием неоплавленных микрообъемов ($\times 100$)

Для увеличения передаваемой энергии и уменьшения суммарного количества импульсов целесообразно снижение дистанции обработки. Вместе с тем при понижении дистанции до 0,08 м силовой фактор (ударно-волновое воздействие компрессионного плазменного потока, скорость которого достигает 2×10^5 м/с) оказывает отрицательное влияние на микрогеометрию поверхности покрытия с возможным разрушением напыленного материала (рис. 4.25). Как показали эксперименты, для оплавления слоев по всей толщине покрытия необходимое и достаточное количество импульсов состав-

ляет 3. Значимость оптимизации суммарного количества импульсов плазмы, воздействующих на биокерамику, возрастает. Это объясняется необходимостью точного расположения граничного с титановой подложкой слоя покрытия с аморфной структурой. Недостаточное количество импульсов не обеспечит обработку граничного слоя. Чрезмерное количество импульсов на режимах, вызывающих повторный нагрев граничного слоя вызывает переход его аморфного состояния в кристаллическое.

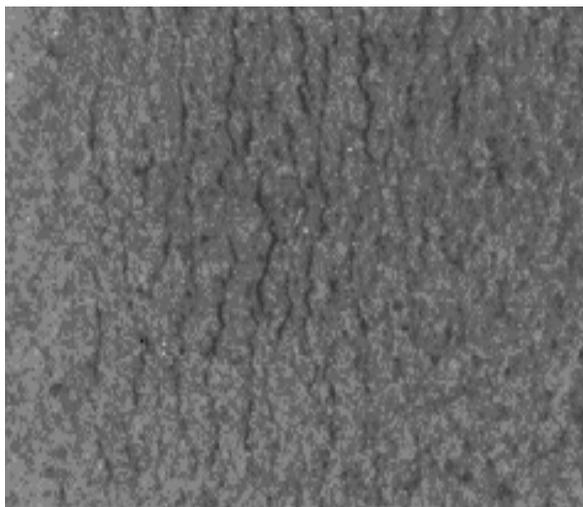


Рис.4.25. Структура оплавленного слоя при воздействия импульсами компрессионного плазменного потока: при дистанции 0,08 м произошло разрушением напыленного материала ($\times 100$)

На рис. 4.27 представлена структура покрытия ГА – TiO_2 , обработанного на оптимальных режимах. Согласно фотографий структуры в сравнении с необработанной биокерамикой (рис. 4.26) произошло оплавление и уплотнение покрытия по всей толщине, что способствует повышению его прочности. Пористость покрытия после воздействий на него импульсами компрессионных плазменных потоков уменьшилась. Вместе с тем, поры с размерами порядка 20–30 мкм сохранились, что способствует созданию "замков прочности" за счет врастания костной ткани в поровое пространство. Полученное покрытие на рис. 4.27

характеризуется градиентом свойств, переходный слой ГА – TiO_2 состоит из двух слоев с градиентным изменением (уменьшением) процентного содержания аморфной фазы от подслоя к наружному слою.

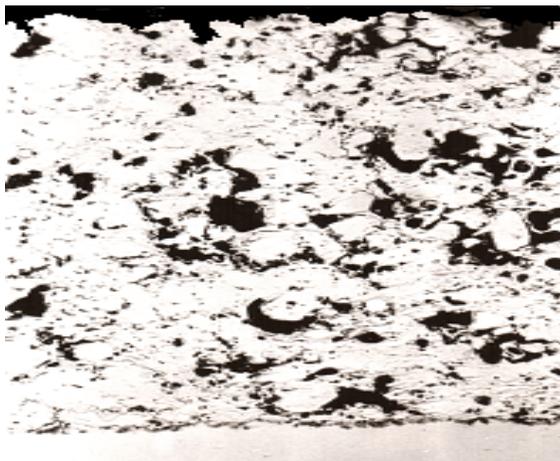


Рис. 4.26. Структура исходного необработанного биокерамического покрытия ($\times 200$)

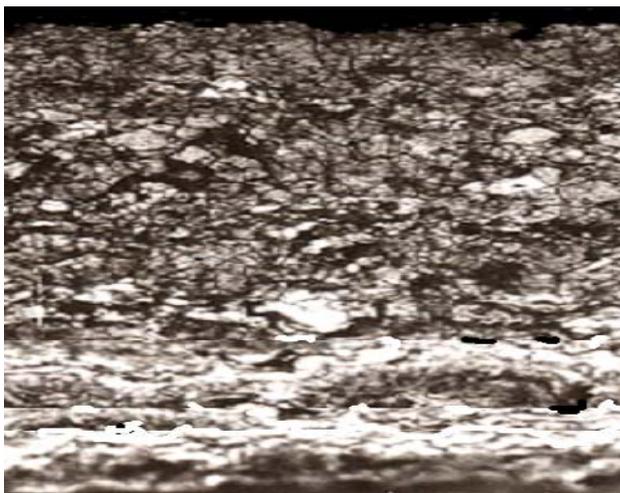


Рис.4.27. Структура биокерамического покрытия после воздействий на него импульсами компрессионных плазменных потоков ($\times 200$)

Это подтверждается рентгенограммой композиционной биокерамики ГА – TiO_2 , напыленной и обработанной импульсами плазмы по

предлагаемой технологии (рис. 4.28). На рентгенограмме наблюдаются "пики" (кристаллическое состояние) и "гало" (аморфное состояние) основных фаз слоев покрытия. Как отмечалось, полученное градиентное покрытие сочетает повышенную прочность и биосовместимость. Последняя достигается стабильным кристаллическим наружным слоем, контактирующими с костной тканью. Плазменное напыление биокерамических покрытий проводили на образцы из сплава $Ti_6 Al_4V$. Внешний и промежуточный слои покрытия наносили на установке плазменного напыления на воздухе APS фирмы "Плазма-Техник АГ" на одинаковых режимах. Подслой на установке плазменного напыления в вакууме VPS. Нанесения подслоя: ток – 360 А, напряжение – 65 В, плазмообразующих газов – 35 л/мин (аргон) и 8 л/мин (водород), давление в камере 140 МБар, дистанция напыления – 270 мм, расход порошка титана – 6 г/мин, толщина слоя 20 мкм. Нанесение переходного слоя: мощность плазменной струи – 30кВт, расход плазмообразующих газов – 30 л/мин (аргон) и 5 л/мин (водород) расход транспортирующего газа – 3 л/мин, дистанция напыления – 150 мм, расход композиционного порошка (гидроксиапатит от 10 до 90 масс.% ,остальное оксид титана) – 6 г/мин, толщина слоя 40 мкм.

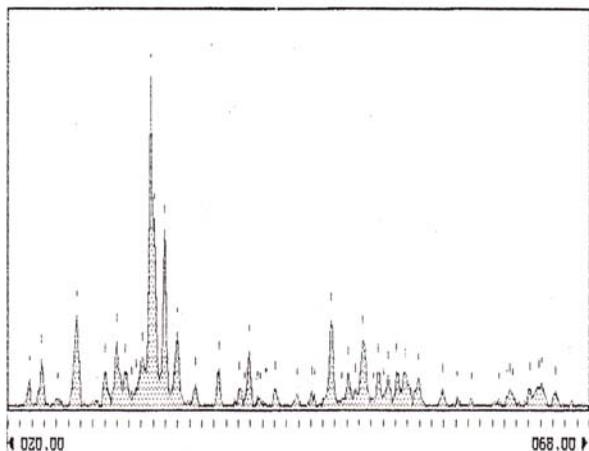


Рис. 4.28. Рентгенограмма композиционной биокерамики ГА – TiO_2 , напыленной и обработанной 3-мя импульсами компрессионных плазменных потоков

Нанесение наружного слоя: мощность плазменной струи – 30 кВт, расход плазмообразующих газов – 30 л/мин (ар-

гон) и 5 л/мин (водород), расход транспортирующего газа – 3 л/мин, дистанция напыления – 130 мм, расход порошка гидроксиапатита – 5 г/мин, толщина слоя 40 мкм.

Импульсная обработка осуществлялась компрессионными плазменными потоками на установке, представляющей собой квазистационарный сильноточный плазменный ускоритель (КСПУ). Были оптимизированы технологические параметры обработки импульсами компрессионных плазменных потоков. Исследования показали, что требуемую структуру можно получить при повторяющихся импульсно-плазменных воздействиях. Для модификация покрытия толщиной 80 мкм потребовалось 3 импульса при начальном напряжении накопителя второй ступени установки 4,8 кВ. Первые два импульса выполняются на одинаковых режимах: длительность импульса 500 мкс, дистанция импульсно-плазменной обработки – 0,10 м; температура и скорость плазмы 30000 К и $(1-2) \times 10^7$ см/с). Третий импульс выполнялся на режиме: длительность импульса 300 мкс, дистанция импульсно-плазменной обработки – 0,12 м; температура и скорость плазмы 25000 К и $(1 - 2) \times 10^7$ см/с). Количество импульсов и дистанция обработки подбирались таким образом, чтобы создать в слое, прилегающем к основе имплантата градиентное уменьшение процентного содержания аморфной фазы от подслоя к внешнему слою. При воздействии одним импульсом плазменной струи на композиционное покрытие на дистанции 0,10 м имеет место уплотнение и упрочнение поверхностного слоя покрытия толщиной ~40 мкм, промежуточный слой не трансформируется. При обработке двумя импульсами на той же дистанции композиционное покрытие толщиной ~ 80 мкм полностью трансформировано и в наружном слое формируется кристаллическая фаза ГА, а в промежуточном аморфная. При обработке 3-им импульсом в переходном слое формируется градиентное изменение процентного содержания аморфной фазы: в слое, прилегающем к наружному слою происходит уменьшение количества аморфной фазы с 37% до 18%. Пористость покрытий определялась металлографическим методом на поперечных шлифах покрытий. Фазовый состав покрытий определялся методом рентгеноструктурного анализа на рентгенографическом дифрактометре ДРОН-3. Количественное

содержание фаз и равномерность их распределения определяли на сканирующем электронном микроскопе “Nanolab-7” при увеличении от 5000 до 20000 раз. Прочность сцепления определяли на отрывной машине “Instron”. Количественные оценки параметров определялись как усредненные по пяти измерениям. Прочность сцепления покрытий, у которых переходный слой формируется с градиентным изменением процентного содержания аморфной фазы от подслоя к наружному слою (уменьшением с 35% до 18%), возрастает в 1,25 раза, с 55 МПа до 69 МПа.

Для выполнения своих функций биокерамическое покрытие титанового внутрикостного имплантата должно иметь повышенную прочность и обладать биосовместимостью с костной тканью. В частности, надежность фиксации имплантата во многом зависит от адгезионной прочности. Поэтому последняя является важным показателем качества полученных по предлагаемой технологии биокерамических покрытий, модифицированных импульсами компрессионных плазменных потоков. Для исследования адгезионной прочности биокерамических покрытий выбрана методика, изложенная в источнике [143].

Как видно из табл. 4.10, прочность сцепления биокерамических покрытий, модифицированных обработкой импульсами компрессионных плазменных потоков, выше в 1,5 раза в сравнении с необработанными покрытиями того же состава. Это объясняется уплотнением и аморфизацией слоев модифицированной биокерамики, граничных с титановой подложкой. С уменьшением пористости граничных слоев адгезионная прочность покрытий повышается вследствие увеличения площади фактического контакта нанесенного материала и подложки, так как возрастает вероятность генерирования межатомных (химических) связей между ними, оказывающих решающее влияние на прочность. Что касается аморфных фаз, они характеризуются более плотной упаковкой атомов.

Прочность сцепления покрытий на сдвиг

Покрытие	Прочность на сдвиг (срез), МПа	
	диапазон	среднее значение
ГА – TiO ₂ , модифицирование обработкой импульсами компрессионных плазменных потоков	47,7 – 55,7	51,3
ГА – TiO ₂ , необработанные покрытия	28,4 – 37,1	33,6
Примечания: 1 – необработанные покрытия испытаны для получения сравнительных данных; 2 – каждый тип покрытия испытан на пяти комплектах образцов		

При этом усиливается межатомное взаимодействие в объемах фаз граничных с подложкой слоев, возрастает их когезионная прочность. Повышенная плотность упаковки атомов на границах между аморфными фазами, а также между ними и подложкой способствует увеличению количества активных центров межатомных адгезионных связей. В результате создаются условия возрастания прочности сцепления покрытий за счет упрочнения границы "покрытие – подложка". Упрочнение модифицированных биокерамических покрытий, подтверждается фотографией зоны разрушения испытанных экспериментальных образцов, рис. 4.29. На фотографии, полученной с помощью сканирующего электронного микроскопа, зафиксированы следы разрушения в виде чередующихся участков подложки с остатками материала покрытия и без него.

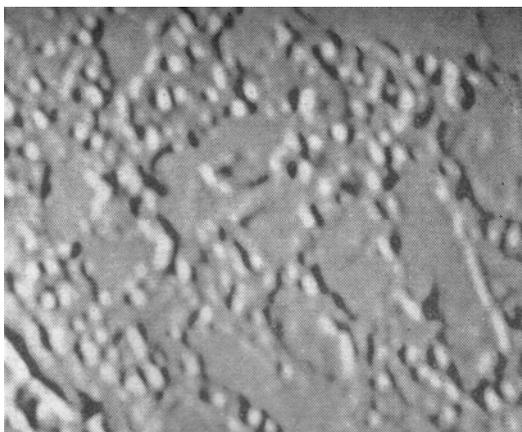


Рис. 4.29. Зона разрушения испытанных экспериментальных образцов (подложка в плоскости среза покрытия), $\times 500$

В первом случае наблюдается превышение адгезионной над когезионной прочностью граничных с подложкой слоев покрытия. Во втором случае имеет место превышение когезионной составляющей прочности. Таким образом, модифицирование биокерамических покрытий при воздействии импульсами компрессионных плазменных потоков позволяет упрочнить границу "покрытие – подложка" с формированием в определенной степени равнопрочной системы, в которой затрудняется концентрация механических напряжений и снижается вероятность разрушающих нагрузок. Необходимо также отметить, что достигнутое увеличение прочности сцепления нанесенной биокерамики с титановой подложкой (более 50 МПа) является достаточным для применения имплантатов с покрытиями на практике.

4.8. Разработка научных основ и технологических принципов модифицирования структуры биокерамических плазменных покрытий при их обработке высококонцентрированными потоками энергии

Представленная система процессов и управление ими направлены прежде всего на получение градиентных покрытий. Вместе с тем

имеются отличительные особенности: варьирование свойств слоев напыленного материала, содержащего гидроксиапатит (ГА), достигается изменениями тонкой структуры с переходами из аморфного в кристаллическое состояние; послойная обработка осуществляется импульсами плазмы с постоянным энергетическим уровнем, а изменения тонкой структуры происходят за счет повторности импульсов с частичным нагревом предыдущего обработанного слоя. При этом создается конструкция покрытия с наружными кристаллическими и аморфным граничным с подложкой слоем. Такое градиентное покрытие сочетает повышенную прочность и биосовместимость. Последняя достигается стабильными кристаллическими наружными слоями, контактирующими с костной тканью. В сравнении с кристаллическим аморфный ГА быстрее растворяется в организме человека. В результате покрытие деградирует, его объем уменьшается, механические свойства ухудшаются. Предлагаемая конструкция покрытия предотвращает упомянутое нежелательное развитие процессов. Кроме того сохраняющаяся после обработки пористость, в том числе открытая для костной ткани, способствует созданию "замков прочности" за счет врастания костной ткани в поровое пространство. При этом возрастает надежность фиксации имплантата в костной ткани инкорпорированными частицами гидроксиапатита (патент РФ № 14593) и порошок на основе гидроксиапатита и диоксида циркония (патент РФ № 17320). Изучено влияние температуры прокаливания на структуру композиционного материала. При совместном осаждении гидроксиапатита (ГА) и диоксида титана последний не проявляется на рентгенограммах и является рентгеноаморфным в диапазоне температур 400...800° С. С применением сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии изучены форма, рельеф и размеры частиц разработанных порошков. Установлено, что материалы характеризуются достаточно сложными формой и рельефом поверхности частиц. Синтезированные и термообработанные порошки гидроксиапатита состоят из нанокристаллических зерен $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, кроме того для композиционного порошка характерно равномерное распределение зерен TiO_2 в матрице из зерен $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Показано, что при термообработке, полученного смешением геля ГА и золя гидратированного диоксида циркония, композиционного порошка при 800°С в течение 5 ч, в состав порошка входит гидроксиапатит и диоксида циркония тетрагональной модификации,

причём химического взаимодействия между фазами не происходит – фазы новых химических соединений не появляются. При повышении температуры прокаливания композиционного порошка до 1300 °С фаза диоксида циркония начинает раскristализовываться в две тетрагональные фазы, одна из которых является менее высокотемпературной модификацией (1020°С), а другая – более высокотемпературной (1250°С). Также при прокаливании данного порошка при 1300 °С появляется фаза трикальцийфосфата (ТКФ). При термообработке композиционного порошка, полученного соосаждением ГА и гидратированного диоксида циркония, происходит появление фазы диоксида циркония не только тетрагональной сингонии, но и до 36 % диоксида циркония кубической фазы, которая является нежелательной примесью, значительно ослабляющая прочность получаемой керамики. Кроме того, при получении композиционного порошка методом соосаждения при рН=8,0–8,66 в растворе обнаруживается значительная часть ионов Ca^{2+} , не вошедших в состав осадка, а ионы PO_4^{3-} и Zr^{4+} отсутствуют. Отношение Са/Р в твердых фазах составляет 1,5, что приводит к образованию лишь фазы $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, а не гидроксиапатита, при термической обработке. Исследованы и оптимизированы технологические параметры плазменного напыления биосовместимых покрытий, на основе порошка ГА, ГА – 20 % TiO_2 и ГА – 70 % TiO_2 . Установлено, что в зависимости от типа напыляемого материала и параметров напыления покрытие формируется из частиц с определенными геометрическими характеристиками и микроструктурой. В покрытиях из ГА, нанесенного методом APS было выделено 4 типа микроструктуры: 1) переплавленная поверхность с большим количеством дефектов; 2) частично расплавленное покрытие с небольшим количеством нерасплавленных частиц; 3) хорошо проплавленное покрытие, сформированное в основном расплавленными частицами; 4) покрытие, сформированное в основном нерасплавленными частицами. В покрытиях из ГА –20 % TiO_2 и ГА – 70 % TiO_2 , нанесенного методом APS было выделено по 3 типа микроструктуры: 1) переплавленная; 2) хорошо проплавленное; 3) покрытие, сформированное в основном нерасплавленными частицами. Причем покрытие ГА – 70 % TiO_2 даже на оптимальных режимах, характеризуется большим количеством дефектов и неоднородностью по сравнению с ГА – 20 % TiO_2 , что связано по-видимому с большим количеством керамической составляющей в исходном порошке. В по-

крытии фиксируются в основном две фазы гидроксиапатита – кристаллическая и аморфная, о чем свидетельствует наличие пиков и гало на рентгенограммах, наличие кристаллической фазы порядка 45%–52%, что подтверждает необходимость последующей обработки для уменьшения аморфной фазы, которая в поверхностных слоях покрытия при эксплуатации имплантата подвергается растворению в живом организме и способствует деградации покрытия. Проведены исследования структуры, свойств и оптимизация напыленных покрытий из диоксида титана с инкорпорированными частицами гидроксиапатита (Патент РФ №14953). Покрытия наносили плазменным напылением на подложку из нанокристаллического титана. Анализ структуры нанесенных слоев, выполненный на хрупком изломе образцов, показал, что в сравнении с напылением гомогенных частиц ГА граница между покрытием TiO_2 –ГА и подложкой выражена менее четко. Это дает основание полагать, что напыление композиционного порошка TiO_2 –ГА позволяет уменьшить неоднородность напыленных изделий из титана в переходной зоне от покрытия к подложке. Создаются предпосылки увеличения прочности изделий, что улучшает их эксплуатационные свойства. Результаты замеров общей и открытой пористости напыленного композиционного материала свидетельствуют о том, что средние значения этого параметра соответственно составляют 16,8 и 2,4 %. Механические испытания нанесенных слоев на адгезионную прочность, которые осуществляли путем одновременной деформации изгиба покрытия и подложки, показали, что отделение напыленного материала от титана, компактированного РКУ прессованием, происходит при деформации изгиба образца 0,8 мм. При напылении на титан, полученный переплавкой показатель деформации составляет 0,7 мм. Это свидетельствует о том, что адгезионная прочность покрытий TiO_2 –ГА при нанесении на титан, компактированный РКУ прессованием, повышается. Таким образом при формировании плазменных биокерамических покрытий TiO_2 –ГА на титане, компактированном равноканальным угловым (РКУ) прессованием, получены образцы, структура и свойства которых улучшены и в достаточной мере удовлетворяют требованиям, предъявляемым к имплантатам, устанавливаемым в костную ткань. При этом увеличена прочность напыленных образцов. Развитая пористость покрытий и заполнение пор костной тканью способствуют надежной фиксации имплантата. Материал покрытия характеризуется

биологической совместимостью с костной тканью (за счет содержания ГА) и инертностью по отношению к агрессивным жидкостным средам человеческого организма (за счет содержания TiO_2). Возможность неравномерного распределения ГА и TiO_2 в нанесенном слое ограничивается использованием при напылении специально разработанного композиционного порошка на основе матрицы из диоксида титана с инкорпорированными частицами гидроксиапатита.

Микроструктуры нанокристаллических подложек титана и его композиций в исходном состоянии и после оптимизированного плазменного напыления на них покрытий из ГА и ГА–керамика во многом идентичны. Для них характерны образования гидридов, оксидов, нитридов. Эти вещества являются продуктами взаимодействия титана с водородом, кислородом, азотом воздуха и технологических газов операции напыления гидроксиапатита. Указанные образования имеются как в пределах покрытия, так и на границе зерен металла.

Покрытие сформировано из деформированных частиц порошка, заметны границы между частицами, нанесенными слоями, покрытием и подложкой. Вместе с тем при напылении TiO_2 –ГА в сравнении с напылением на титан гомогенных частиц ГА граница между покрытием и подложкой выражена менее четко. Это дает основание полагать, что напыление композиционного порошка TiO_2 –ГА позволяет уменьшить неоднородность напыленных изделий из титана в переходной зоне от покрытия к подложке. Создаются предпосылки увеличения прочности изделий, что улучшает их эксплуатационные свойства. В данном случае химическое соединение фосфида титана и как следствие прочный адгезионный контакт биокерамики образуется за счет получения связи ковалентного типа. Установлено, что содержание фосфида титана в общем объеме покрытия вместе с переходной зоной составляет 6,2 %.

Биокерамические покрытия, нанесенные на подложку из нанокристаллического титана имеют в 1,3 раза больше прочность сцепления с основой, коэффициентом использования порошка до 56% и максимальное содержанием кристаллической фазы – 98%, без изменения структуры нанокристаллического материала подложки по сравнению с биокерамическими покрытиями, нанесенные на подложку из сплава $Ti_6 Al_4 V$.

Импульсная обработка осуществлялась компрессионными плазменными потоками на установке, представляющей собой квазистационарный сильноточный плазменный ускоритель (КСПУ). Были оптимизированы технологические параметры обработки импульсами компрессионных плазменных потоков. Исследования показали, что требуемую структуру можно получить при повторяющихся импульсно-плазменных воздействиях. Для модификация покрытия толщиной 80 мкм потребовалось 3 импульса при начальном напряжении накопителя второй ступени установки 4,8 кВ. Первые два импульса выполняются на одинаковых режимах: длительность импульса 500 мкс, дистанция импульсно-плазменной обработки – 0,10 м ; температура и скорость плазмы 30000 К и $(1 - 2) \times 10^7$ см/с). Третий импульс выполнялся на режиме: длительность импульса 300 мкс, дистанция импульсно-плазменной обработки – 0,12 м; температура и скорость плазмы 25000 К и $(1 - 2) \times 10^7$ см/с). Количество импульсов и дистанция обработки подбирались таким образом, чтобы создать в слое, прилегающем к основе имплантата градиентное уменьшение процентного содержания аморфной фазы от подслоя к внешнему слою.

Прочность сцепления биокерамических покрытий, модифицированных обработкой импульсами компрессионных плазменных потоков, выше в 1,5 раза в сравнении с необработанными покрытиями того же состава. Это объясняется уплотнением и аморфизацией слоев модифицированной биокерамики, граничных с титановой подложкой. С уменьшением пористости граничных слоев адгезионная прочность покрытий повышается вследствие увеличения площади фактического контакта нанесенного материала и подложки, так как возрастает вероятность генерирования межатомных (химических) связей между ними, оказывающих решающее влияние на прочность. Что касается аморфных фаз, они характеризуются более плотной упаковкой атомов. При этом усиливается межатомное взаимодействие в объемах фаз граничных с подложкой слоев, возрастает их когезионная прочность. Повышенная плотность упаковки атомов на границах между аморфными фазами, а также между ними и подложкой способствует увеличению количества активных центров межатомных адгезионных связей. В результате создаются условия возрастания прочности сцепления покрытий за счет упрочнения границы "покрытие – подложка". Таким образом, модифицирование биокерамических покрытий при воздействии

импульсами компрессионных плазменных потоков позволяет упрочнить границу "покрытие – подложка" с формированием в определенной степени равнопрочной системы, в которой затрудняется концентрация механических напряжений и снижается вероятность разрушающих нагрузок. Необходимо также отметить, что достигнутое увеличение прочности сцепления нанесенной биокерамики с титановой подложкой (более 50 МПа) является достаточным для применения имплантатов с покрытиями на практике.

При обобщении результатов исследований разработаны научные основы и технологические принципы модифицирования структуры покрытий из биокерамики при воздействии на материалы импульсами компрессионных плазменных потоков. Научные основы базируются на изученных процессах формирования упрочненных структур. При этом предлагается система процессов и управление ими путем варьирования технологических параметров получения модифицированных покрытий. Для реализации научных основ предлагаются технологические принципы формирования рассматриваемого типа газотермических композиционных покрытий. Принципы включают схемы операций на всех стадиях нанесения композиций, включая подготовку подложки, синтез частиц порошков, их плазменное распыление, высокоэнергетические воздействия на распыленный материал при его модифицировании.

Результаты исследований могут использоваться при нанесении композиционной биокерамики, содержащей гидроксипатит, для изготовления внутрикостных имплантатов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Нанесение покрытий плазмой/ В. В. Кудинов [и др.]. – Москва : Наука, 1990. – 244 с.
2. Анциферов, В. Н. Газотермические покрытия / В. Н. Анциферов. – Екатеринбург : Наука, 1994. – 324 с.
3. Куприянов, И. Л. Газотермические покрытия с повышенной прочностью сцепления / И. Л. Куприянов. – Мн. : Наука, 1990. – 254 с.
4. Газотермическое напыление композиционных порошков / А. Я. Кулик [и др.]. – Ленинград : Машиностроение, 1985. – 261 с.
5. Ильющенко, А. Ф. Теплозащитные покрытия на основе ZrO_2 / А. Ф. Ильющенко, В. С. Ивашко, В. А. Оковитый. – Минск : Ремика, 1998. – 128 с.
6. Акишин, А. И. Космическое материаловедение. Методическое и учебное пособие / А. И. Акишин. – М. : НИИЯФ МГУ, 2007. – 209 с.
7. Новые наукоемкие технологии в технике: Воздействие космической среды на материалы и оборудование космических аппаратов энциклопедия : в 17 т / Новикова Л. С. [и др.] .– М. : Изд-во ЭНЦИ-ТЕХ, 2000. – т. 17. – 276 с.
8. Akishin, A. I. Effects of Space Conditions on materials / A. I. Akishin. – New York : Nova Science Publ., 2001. – 199 p.
9. Асташинский, В. М. Получение и исследование элементов экранной противометеорной защиты на основе многослойных композиционных плазменных покрытий $NiAl-Al_2O_3$ / В. М. Асташинский [и др.] //15 минский международный форум по теплообмену : материалы международного форума, Минск, 23–26 мая 2016. – Минск, 2016. – Т. 3.– С. 7–10.
10. Достанко, А.П. Процессы плазменного нанесения покрытий: теория и практика / А. П. Достанко, А. Ф. Ильющенко, С. П. Кундас. – Минск : Армита-Маркетинг, Менеджмент, 1999. – 436 с.
11. Safai, S. Plasma sprayed coating – their ultra microstructure / S. Safai // T. Advances in surface coating technology. – 2008. – 1.– P. 1–14.
12. Хасуй, А. Техника напыления / А. Хасуй. – М. : Машиностроение, 1975. – 286 с.
13. Борисов, Ю. С. Применение плазменных покрытий в машиностроении / Ю. С. Борисов // Защитные покрытия на металлах. – 1999. – №13 .– С. 93–95.

14. Eschnauer, H. Pulverformige keramische werkstoffereum plasmaspriten / H. Eschnauer // Ber. Dtsch. keram. Ges. – 2000.– № 57. – P. 94–98

15. Meclocklin, R. S. Thermal spray coatings for computer components / R. S. Meclocklin // T. Val. Sei and Technol. – 2005. – № 12.– P. 783–785.

16. Оковитый, В. А. Оптимизация процесса напыления керамических плазменных покрытий / В. А. Оковитый [и др.] // Машиностроение и техносфера 21 века: научно-техническая конференция, Севастополь, 12–19 сентября 2016 г.: тез. докл. Севастополь, 2016. – Т. 2. – С. 123–127.

17. Ивашко, В. С. Современные технологии нанесения теплозащитных керамических покрытий / В. С. Ивашко, А. Ф. Ильющенко, В. А. Оковитый // Известия Белорусской инженерной академии. – 1997. – № 2 (4). – С. 28–32.

18. Pyuschenko, A. Aspects of deposition of the thermal barrier coatings / A. Ilyuschenko, V. Okovity, S. Sobolevsky // TECHNOLOGY-97 : international conf. – Bratislava (Slovakia), 1997. – P. 672–673.

19. Vityaz, P. Effect of chemical, phase composition and heat resistance of a ceramic layer coating on resistance to temperature cycling // P. Vityaz, A. Ilyuschenko, V. Okovity // Danube adria association for automation and manufacturing: proc. of the 4-s international conference. – Tallinn, 1997. – P. 137–140.

20. Витязь, П. А. Особенности формирования керамического слоя теплозащитного покрытия / П. А. Витязь, А. Ф. Ильющенко, В. А. Оковитый // Порошковая металлургия. – 1997. – № 20. – С. 81–86.

21. Ильющенко, А. Ф. Формирование газотермических покрытий: теория и практика / А. Ф. Ильющенко, В. А. Оковитый, С. П. Кундас. – Минск : Беспринт, 2002. – 480 с.

22. Пантелеенко, Ф. И. Оптимизация процесса напыления керамических плазменных покрытий на модели элементов экранов противометеорной защиты/ Пантелеенко Ф. И. [и др.] // Машиностроение и техносфера 21 века: научно-техническая конференция, Севастополь, 15–20 сентября 2014 г. : тез. докл. Севастополь, 2016.– Т. 2. – С. 123–127.

23. Девойно, О. Г. Плазменные теплозащитные покрытия на основе диоксида циркония с повышенной термостойкостью /

О. Г. Девойно, В. В. Оковитый // «Наука и техника», БНТУ. – Минск, 2014. – Вып. 6. – С. 3–10.

24. Пантелеенко, Ф. И. Разработка технологии нанесения плазменных композиционных покрытий на основе диоксида циркония для систем космических аппаратов / Ф. И. Пантелеенко, В. А. Оковитый, В. А. Девойно // «Наука и техника», БНТУ. – Минск, 2015. – Вып. 3. – С. 5–9.

25. Оковитый, В. В. Выбор оксидов для стабилизации диоксида циркония при получении теплозащитных покрытий аппаратов / В. В. Оковитый // «Наука и техника», БНТУ. – Минск, 2015. – Вып. 5. – С. 26–32.

26. Оковитый, В. А. Оптимизация процесса напыления керамических плазменных покрытий на основе диоксида циркония на модели элементов экранов противометеорной защиты / В. А. Оковитый [и др.] // Машиностроение и техносфера 21 века: научно-техническая конференция, Севастополь, 12–19 сентября 2016 г. : тез. докл. Севастополь, 2016. – Т. 2. – С. 231–237.

27. Оковитый, В. В. Технологические особенности формирования теплозащитных покрытий / В. В. Оковитый, О. Г. Девойно, В. А. Оковитый // «Наука и техника». БНТУ, 2016. – Вып. 3. – С. 193–199.

28. Оковитый, В. А. Формирование и исследование многослойных композиционных оксидных покрытий на элементах экранной противометеорной защиты ” / В. А. Оковитый [и др.] // «Наука и техника», БНТУ. – 2016. – Вып. 4. – С. 270–276.

29. Пантелеенко, Ф. И. Исследование плазменных двухслойных композиционных покрытий диоксид циркония–нихром / Ф. И. Пантелеенко, В. А. Оковитый, Е. Ф. Пантелеенко // Актуальные проблемы в машиностроении, НГТУ. – Новосибирск, 2017. – Том 4. – № 3. – С. 100–105.

30. Демиденко, Л. М. Высокоогнеупорные композиционные покрытия / Л. М. Демиденко. – М. : Металлургия, 1989. – 216 с.

31. Кудинов, В. В. Нанесение плазмой тугоплавких покрытий / В. В. Кудинов. – М. : Машиностроение, 1981. – 192 с.

32. Вяльцев, А. М. Синтез керамических материалов для высокоплотных покрытий / А. М. Вяльцев. – Киев : ИПМ, 1988. – 353 с.

33. Бузовкина, Т. Б. Исследование теплопроводности и физико-химических характеристик высокотемпературных напыленных покрытий на основе окиси алюминия: автореф. дис. на соискание ученой степени кандидата технических наук : 01.04.01 / Т. Б. Бузовкина. – Ленинградский институт точной механики и оптики. – Л., 1993. – 21 с.

34. Ильющенко, А.Ф. Формирование износостойких плазменных покрытий на основе композиционных самосмазывающихся материалов/А.Ф.Ильющенко, В. А. Оковитый, А.И.Шевцов.– Минск: Беспринт, 2005.– 253 с.

35. Витязь, П. А. Основы нанесения износостойких, коррозионно-стойких и теплозащитных покрытий / П. А. Витязь, А. Ф. Ильющенко, А. И. Шевцов. – Минск : Беларус. наука, 2006. – 435 с.

36. Ильющенко, А. Ф. Высокоэнергетическая обработка плазменных покрытий / А. Ф. Ильющенко, В. А. Оковитый, А. И. Шевцов. – Минск : Беспринт, 2007.– 246. с.

37. Оковитый, В. А. Получение композиционного керамического материала для нанесения износостойких покрытий / В. А. Оковитый, А. И. Шевцов, В. В. Оковитый // Порошковая металлургия. – Минск : Белорусская наука, 2008. – Вып. 31. – С. 156–162

38. Оковитый, В. А. Модификация плазменных износостойких покрытий импульсным лазером / В. А. Оковитый, Ф. И. Пантелеенко, О. Г. Девойно, А. Ф. Пантелеенко, В. В. Оковитый // Вестник Брестского государственного технического университета. Машиностроение. – Брест, 2009. – Вып. 4 (58). – С. 49–53 .

39. Оковитый, В. А. Исследование процессов модификации плазменных износостойких плазменных покрытий импульсно-плазменной обработкой / В. А. Оковитый, В. М. Асташинский, В. В. Оковитый // Вестник Белорусского национального технического университета, БНТУ. – Минск, 2009.– Вып. 5. – С. 38–43 .

40. Sulit, R. A. Thermal spray applications in the U.S. / R. A. Sulit // Thin Thin Solid Films. – 1991. – № 3. – P. 373–374.

41. Лузан, С. А. Повышение долговечности деталей тракторов плазменным напылением/ С. А. Лузан // Автоматическая сварка. – 1992. – № 7. – С. 74 – 75.

42. Ханзаров, Г. М. Повышение износостойкости деталей машин плазменным напылением / Г. М. Ханзаров // Защита металлов. – 1992. – № 3. – С. 453 – 454.
43. Хасуй, А. Наплавка и напыление. – М.: Машиностроение, 1985. – 240 с.
44. Valarezo, A. An integrated assessment of process-microstructure-property relationships for thermal-sprayed NiCr coatings / A. Valarezo, S. Sampath // Thermal spraying technology. – 2011. – № 20 – P. 1244–1258.
45. Теория и практика плазменного напыления // Труды Московского высшего технического училища им. Н. Э. Баумана. – М., 1997. – Вып. 1. – 128 с.
46. Шаривкер, С. Ю. Влияние скорости полета напыляемых частиц на прочность сцепления напыленных покрытий / С. Ю. Шаривкер // Физика и химия обработки материалов. – 1994. – № 5. – С. 157–162.
47. Оковитый, В. А. Исследование технологических параметров высокоэнергетической обработки покрытий из материалов на основе оксидной керамики с неравновесной структурой / В. А. Оковитый [и др.] // Машиностроение и техносфера 21 века: научно-техническая конференция, Севастополь, 12–19 сентября 2016 г. : тез. докл. Севастополь, 2016. – Т. 2. – С. 131–137
48. Okovity, V. Plasma wear-resistant coatings with inclusions of a solid lubricant / V. Okovity // J. Welding International. – 2003. – Vol. 16, № 11. – P. 918–920.
49. Оковитый, В. А. Триботехнические испытания образцов аморфизированных плазменных композиционных покрытий с включением твердой смазки / В. А. Оковитый, Ф. И. Пантелеенко, В. В. Оковитый // Вестник Брестского государственного технического университета. – 2008. – Вып 2. – С. 2–6 .
50. Оковитый, В. А. Керамический материал системы оксид титана–оксид алюминия–твердая смазка / В. А. Оковитый, О. Г. Девойно, А. Ф. Пантелеенко, В. В. Оковитый // Вестник Белорусского национального технического университета, БНТУ.– Минск, 2011. – Вып. 1. – С. 16–20.
51. Способ получения композиционного керамического материала для нанесения износостойких покрытий: пат. ВУ № 12435 /

В. А. Оковитый, Ф. И. Пантелеенко, О. Г. Девойно, А. Ф. Пантелеенко, В. В. Оковитый. – Оpubл.30.10.10.

52. Способ получения копозиционного керамического материала: пат. ВУ № 13690 Респ. Беларусь / В. А. Оковитый, Ф. И. Пантелеенко, О. Г. Девойно, А. Ф. Пантелеенко, В. В. Оковитый. – Оpubл. 30.10.10.

53. Плазменнодуговой переплав / Под ред. Б. Е. Патона. – Киев : Наукова думка, 1994. – 347 с.

54. Шевцов, А. И. Исследование параметров обработки импульсным лазером плазменных износостойких покрытий из плакированных композиционных порошков / А. И. Шевцов, А. Ф. Ильющенко, В. А. Оковитый // Порошковая металлургия. – Минск : РУП “Издательский дом “Белорусская наука”, 2009. – Вып. 32. – С. 194–199.

55. Стабильные и метастабильные равновесия в металлических системах / Под ред. М. Е. Дриц. – М. : Наука, 1985. – 230 с.

56. Способ нанесения износостойких покрытий: пат. ВУ № 12143 / В. А. Оковитый, А. Ф. Ильющенко, А. И. Шевцов, В. М. Асташинский. – Оpubл. 20.04.09.

57. Великович, Л. Физика ударных волн в газах и плазме / Л. Великович, М. Либерман. – М. : Наука, 1987. – 284 с.

58. Ytrehus, T. Asymmetries in evaporation and condensation Knudsen layer problem / T. Ytrehus // Phys. Fluids. – 1983. – V. 26. – № 4. – P. 939–949.

59. Вакуленко, В. М. Источники питания лазеров / В. М. Вакуленко, А. П. Иванов. – М. : Советское радио, 1980. – 102 с.

60. Калита, В. И. К вопросу о механизме формирования аморфной структуры в металлических сплавах при плазменном напылении / В. И. Калита, Д. И. Комлев // Металлы. – 2003. – № 6. – С. 30 – 37.

61. Bergstrom, T. Gas motion in front of a completely absorbing wall / T. Bergstrom, T. Ytrehus // Ibid. – 1984. – V. 27. – № 3. – P. 583–588.

62. Сулима, А. М. Поверхностный слой и эксплуатационные свойства деталей машин / А. М. Сулима, В. А. Шувалов, Ю. Д. Ягодкин. – М. : Наука, 1988. – 257 с.

63. Тушинский, Л. И. Исследование структуры и физико-механических свойств покрытий / Л. И. Тушинский, А. В. Плохов. – М. : Наука, 1986. – 200 с.

64. Ришин, В. В. Исследование прочности сцепления детонационных покрытий / В. В. Ришин, Ю. А. Харламов, Л. И. Калинин // Защитные покрытия. – Л. : Наука, 1979. – С. 100–104.

65. Шаронов, Е. А. Методика испытания на срез покрытий с повышенной прочностью / Е. А. Шаронов // Пленки и покрытия'2001: труды 6-й Международной конф. – СПб., 2001. – С. 618–620

66. Pyluschenko, A. Aspects of friction surface failure and prospects of strengthening of tribocouplings by gas thermal spraying of composite self-lubricating coatings / A. Pyluschenko, A. Shevtsov // Proceedings of the 10-th International Baltic Conference “Materials Engineering & Balttrib’2001”. – Jurmala, 2001. – P. 142–147.

67. Ильющенко, А. Ф. Исследование параметров напряженного состояния в системе напыленная частица – подложка / А. Ф. Ильющенко, В. А. Оковитый, А. И. Шевцов // Сборник «Материалы, технологии и оборудование для восстановления деталей машин». – Минск : ОДО «Тонпик». – 2003. – С. 164–166.

68. Шевцов, А. И. Исследование процессов трения и изнашивания газотермических композиционных покрытий, обработанных импульсами плазменной струи / А. И. Шевцов, А. Ф. Ильющенко, В. А. Оковитый // Порошковая металлургия. – Минск : ОДО «Тонпик», 2006. – Вып. 29. – С. 243–248.

69. Шевцов, А. И. Роль адгезии смазочного масла при граничной смазке / А. И. Шевцов, В. С. Ивашко, А. Ф. Ильющенко // Трение и износ. – 1998. – Т. 19. – № 3. – С. 350–354.

70. Оковитый, В. А. Формирование и исследование многослойных композиционных оксидных плазменных покрытий на элементах экранной противометеорной защиты / В. А. Оковитый, Ф. И. Пантелеенко, О. Г. Девойно // «Наука и техника», БНТУ, 2016. – Вып. 5. – С. 357–364.

71. Ильющенко, А. Ф. Плазменные покрытия на основе керамических материалов / А. Ф. Ильющенко, В. А. Оковитый, А. И. Шевцов. – Минск : Беспринт, 2006. – 316 с.

72. Ильющенко, А. Ф. Моделирование процессов газотермического напыления покрытий / А. Ф. Ильющенко, В. А. Оковитый, А. И. Шевцов. – Минск : Беспринт. – 2008. – 264 с.

73. Куприянов, И. Л. Плазменное напыление теплозащитных покрытий / И. Л. Куприянов, А. Ф. Ильющенко, В. А. Оковитый // Порошковая металлургия. – Минск: Вышэйшая школа, 1994.– Вып. 16. – С. 77–84.

74. Ильющенко, А. Ф. Исследование процесса формирования плазменных покрытий / А. Ф. Ильющенко, В. А. Оковитый, В. Н. Абрашин // Порошковая металлургия. – Солигорск : Институт проблем ресурсосбережения, 1996. – Вып. 19. – С. 10–16.

75. Оковитый, В. А. Влияние технологических параметров керамического слоя теплозащитного покрытия на стойкость к термодетерIORированию / В. А. Оковитый, // Порошковая металлургия. – Гомель : ИММС НАНБ, 1998. – Вып. 21. – С. 101.

76. Ильющенко, А. Ф. Формирование теплозащитных покрытий с использованием плазменного излучения / А. Ф. Ильющенко, В. А. Оковитый, Т. Л. Талако // Порошковая металлургия. – Минск : Институт технической кибернетики, 1999. – Вып. 22. – С. 50–57.

77. Ильющенко, А. Ф. Разработка технологии плазменного напыления теплозащитных покрытий на детали газотурбинных двигателей / А. Ф. Ильющенко, В. А. Оковитый, В. С. Ивашко // Практика противокоррозионной защиты. – М., 1999. – № 2. – С. 26–31.

78. Piuschenko, A. F. Optimisation of the technology of production of multilayered thermal barrier coatings/ A. F. Piuschenko, V. A. Okovity, A. I. Shevtsov // Welding International. – 2001. – vol. 15, № 3. – P. 238–242.

79. Ильющенко, А. Ф. Оптимизация технологии получения многослойных теплозащитных покрытий / А. Ф. Ильющенко, В. А. Оковитый, А. И. Шевцов // Сварочное производство. – М., 2000. – № 10. – С. 29–33.

80. Piuschenko, A. F. Laser processing of plasma spraying coatings / A. F. Piuschenko, V. A. Okovity, N. K. Tolochko // Materials and manufacturing processes. – New York (USA), 2002. – vol. 17, №2. – P. 157–167.

81. Оковитый, В. А. / Плазменные износостойкие покрытия / В. А. Оковитый // Сварочное производство. – М., 2002. – № 6. – С. 41–43.

82. Ильющенко, А. Ф. Формирование плазменных покрытий на основе частично стабилизированного диоксида циркония на эле-

менте топливной ячейки / А. Ф. Ильющенко, В. А. Оковитый, С. Б. Соболевский // Порошковая металлургия. – Минск : Тонпик, 2004. – Вып. 27. – С. 130–134.

83. Оковитый, В. А. Разработка теплозащитных плазменных покрытий / В. А. Оковитый // Сварка и родственные технологии. – Минск : Тонпик. – 2005. – Вып. 7. – С. 80–82.

84. Оковитый, В. А. Оптимизация процесса нанесения ZrO_2 – Y_2O_3 / В. А. Оковитый // Порошковая металлургия. – Минск : Белорусская наука, 2007. – Вып. 30. – С. 245–249.

85. Pyuschenko, A. Effect of Starting Powders' Quality on Structure and Properties of Thermal Barrier Coatings (TBC) / A. Pyuschenko, V. Okovity, V. Ivashko // *Materialy i technologie zwiakszajace trwalosc elementow maszyn i urzadzen w przemyśle energetycznym : Materialy III Konferencji Naukowo-Technicznej*. – Ustron, 1998. – P. 459–464.

86. Ilyuschenko, A. Laser processing of plasma spray coatings / A. Pyuschenko, V. V. Okovity // *Materials and manufacturing technologies: Proc. of the Romanian second international conference*. – Cluj-Napoca (Romania), 1998. – P. 836–839.

87. Pyuschenko, A. The experimental studies of the formation of plasma sprayed thermal barrier coatings / A. Ilyuschenko, V. Ivashko, V. Okovity // *Materials and manufacturing technologies: Proc. of the Romanian second international conference*. – Cluj-Napoca (Romania). – 1998. – P. 840–846.

88. Okovity, V. Analysis of the formation of plasma sprayed thermal burrier coatings / V. Okovity, A. Pyuschenko, T. Talako // *United thermal spray conference*. – Dusseldorf (Germany), 1999. – P. 805–808.

89. Okovity, V. Influence of pulsing streams on process formation of thermal barrier coatings / V. Okovity, A. Ilyuschenko, T. Talako // *Technology'99 : Proc. of the international conf.* – Bratislava (Slovakia), 1999. – P. 949–954.

90. Okovity, V. Development of thermal barrier coatings with optimal porosity / V. Okovity, A. Pyuschenko // *The 7th International Seminar of IFHT : Proc. of the conference*. – Budapest (Hungary), 1999. – P. 95–100.

91. Ильющенко, А. Ф. Разработка теплозащитных плазменных покрытий / А. Ф. Ильющенко, В. А. Оковитый, Н. Г. Кашин // *Nove smery vo vyrobnych technologiach 2000 : Proc. of 5 conference*. – Prešov (Slovenska republic), 2000. – С. 75–78.

92. Ilyuschenko, A. Laser processing of plasma spraying ZrO_2 coatings/ A. Ilyuschenko, A. Shevtsov, V. Okovity // Thermal Spray 2002: Proceedings of the International Thermal Spray Conference, 4–6 March, 2002. – Essen. – P. 788–792.

93. Okovity, V. Deposition of underlayer for heat shield coatings by methods of thermal spraying / V. A. Okovity, A. F. Ilyuschenko, A. I. Shevtsov // Danube Adria Association For Automation & Manufacturing : Proc. of the 3-d International Conference. – Tallinn (Estonia), 2002. – P. 197–200.

94. Оковитый, В. А. Аспекты получения градиентных теплозащитных покрытий/ В. А. Оковитый, Ф. Ильющенко, В. С. Ивашко // Порошки и покрытия'98 : Труды 5-й международной конференции. – Санкт-Петербург, 1998. – С. 109–111.

95. Ильющенко, А. Ф. Лазерная термообработка жаропрочных плазменных покрытий / А. Ф. Ильющенко, В. А. Оковитый, В. С. Ивашко// Защитные покрытия и сварка: Сб. докладов 29-ого межгосударственного семинара. – Минск, 1998. – С. 28–31.

96. Оковитый, В. А. Разработка многослойных теплозащитных покрытий / В. А. Оковитый, А. Ф.Ильющенко, С. Б. Соболевский // Сварка: Сб. докладов 3-й международной конференции. – Рига (Латвия), 1999. – С. 110–116.

97. Ильющенко, А. Ф. Исследования процесса формирования ТЗП с применением компьютерного моделирования / А.Ф. Ильющенко, В. А. Оковитый, С. П. Кундас // Прогрессивные технологии : Сб. Науч. трудов. – Донецк, 2000. – С. 19–21.

98. Оковитый, В. А. Конструирование теплозащитных плазменных покрытий / В. А. Оковитый, А. Ф. Ильющенко, Н. Г. Кашин // Порошки и покрытия' 2001: Труды 6-й международной конференции. – Санкт-Петербург, 2001. – С. 321–323.

99. Ильющенко, А. Ф. Формирование керамического слоя теплозащитного покрытия / А. Ф. Ильющенко, В. А. Оковитый, В. С. Ивашко // Прогрессивные технологии машиностроения и современность: Сб. трудов междунар. научно-технич. конф. в г. Севастополе 9–12 сентября 1997. – Донецк, 1997. – С. 112.

100. Ильющенко, А. Ф. Влияние качества исходных порошков на свойства ТЗП на основе диоксида циркония. / А. Ф. Ильющенко, В. А. Оковитый, С. П. Кундас // Упрочнение, восстановление и ре-

монт на рубеже веков. Сб. трудов междунар. научно-технич. конф.–Новополоцк, 2001. – С. 143–147.

101. Пантелеенко, Ф. И. Анализ и выбор возможных вариантов напыления композиционных многослойных покрытий из порошков оксидной керамики на модели элементов экранов противометеорной защиты/ Ф. И. Пантелеенко, В. В. Оковитый, В. А. Асташинский // Тезисы международной научно-технической конференции “Машиностроение и техносфера 21 века”, 12–17 сентября 2017 г., г. Севастополь. – Т. 1. – С. 185–190.

102. Витязь, П. А. Влияние реактивных элементов на жаростойкость сплавов металл–хром–алюминий / П. А. Витязь, А. Ф. Ильющенко, В. А. Оковитый // Прогрессивные технологии в машиностроении: Тез. докл. междунар. научно-технич. конф., г. Севастополь 9–12 сентября 1997. – Донецк, 1997. – С. 46.

103. Ивашко, В. С. Плазменное напыление теплозащитных покрытий на основе частично стабилизированного оксида циркония / В. С. Ивашко, А. Ф. Ильющенко, В. А. Оковитый // Современные технологические процессы упрочнения деталей: Тез. научно-технич. конф. – Новополоцк, 1996. – С. 24–26.

104. Ильющенко, А. Ф. Формирование теплозащитных покрытий повышенной эффективности на основе частично стабилизированного оксида циркония методом плазменного напыления / А. Ф. Ильющенко, А. А. Верстак, В. А. Оковитый // Эффективные технологические процессы и оборудование для восстановления и упрочнения деталей машин: Тез. докл. научно-технич. конф.– Пенза, 1991. – С. 12–13.

105. Ильющенко, А. Ф. Разработка плазменных теплозащитных покрытий на основе частично стабилизированного диоксида циркония / А. Ф. Ильющенко, А. А. Верстак, В. А. Оковитый // Защитные покрытия при изготовлении деталей машин и их ремонте: Тез. научно-технич. конф. – Минск.– 1992. – С. 70–71.

106. Витязь, П. А. Технологические особенности нанесения плазменных теплозащитных покрытий / П. А. Витязь, А. Ф. Ильющенко, В. А. Оковитый // Прогрессивная техника и технология машиностроения: Тез. докл. междунар. научно-технич. конф. – Севастополь, 1995.– С. 101–102.

107. Ильющенко, А.Ф. Формирование теплозащитных покрытий на основе ZrO_2 / А. Ф. Ильющенко, В. А. Оковитый, В. С. Ивашко // Передовые технологии в производстве материалов и восстановлении изношенных поверхностей : Тез. 2-й междунар. конф., 24–25 марта 1997. – Минск, 1997. – С. 28.

108. Многослойное покрытие для тепловой и коррозионной защиты : а.с. SU1623069 СССР / А. Ф. Ильющенко, С. Б. Соболевский, А. А. Верстак, В. А. Оковитый. – Оpubл. 22.10.89.

109. Способ получения керамических порошков.: а.с. SU 1736119 СССР / В. А. Оковитый. – Оpubл. 7.02.1991.

110. Способ плазменного напыления покрытий: пат. RU 2029792 / А. А. Верстак, С. Б. Соболевский, В. А. Оковитый. – Оpubл. 27.02.1995.

111. Многослойное покрытие для тепловой и коррозионной защиты: пат. ВУ 1983 / А. Ф. Ильющенко, С. Б. Соболевский, А. А. Верстак, В. А. Оковитый. – Оpubл. 26.08.1997.

112. Способ получения теплозащитного покрытия: пат. ВУ 2979 / В. А. Оковитый, А. Ф. Ильющенко, С. Б. Соболевский, А. А. Верстак. – Оpubл. 20.11.1999.

113. Способ обработки газотермических композиционных покрытий: пат. ВУ 8478 / А. Ф. Ильющенко, А. И. Шевцов, В. М. Асташинский, В. А. Оковитый. – Оpubл. 12.06.2006.

114. Способ нанесения слоя твердого электролита на элемент топливной ячейки: пат. ВУ 10343 / В. А. Оковитый, А. Ф. Ильющенко, С. Б. Соболевский. – Оpubл. 22.11.2007.

115. Способ нанесения пятислойного теплозащитного покрытия : пат. ВУ 11379 / В. А. Оковитый, А. Ф. Ильющенко, С. Б. Соболевский. – Оpubл. 05.09.2008.

116. Способ нанесения газотермического покрытия: пат. ВУ 13516 / В. А. Оковитый, С. Б. Соболевский, В. В. Оковитый, Ф. И. Пантелеенко. – Оpubл. 30.08.10

117. Способ плазменного напыления покрытий: пат. ВУ 13686 / В. А. Оковитый, С. Б. Соболевский, В. В. Оковитый, Ф. И. Пантелеенко, В. В. Оковитый. – Оpubл. 30.10.10.

118. Способ получения керамического порошка: пат. ВУ 13736 / В. А. Оковитый, С. Б. Соболевский, В. В. Оковитый, Ф. И. Пантелеенко, В. В. Оковитый. – Оpubл. 30.10.10.

119. Буйкус К. В. Упрочнение и восстановление поверхности деталей. Лабораторный практикум: учебное пособие/ К. В. Буйкус [и др]. – Минск : БНТУ, 2010. – 344 с.
120. Григорянц, А. Г. Основы лазерной обработки материалов / А. Г. Григорянц. – М., 1989. – 244с.
121. Bhat, H. Laser treatment of plasma-sprayed coatings / H. Bhat, H. Herman, S. Brook // DVS-BER. – 1993. – 80. – P. 21–23.
122. Bhat, H. Laser-treated plasma-sprayed Ni-base alloy coatings/ H. Bhat // High-temp. Coatings: Proc. sump., 12-th Meet., Atlanta, 7–8 May. – 1993. – P. 37–50.
123. Longa, Y. The yttrium effect on corrosion resistance of CO₂-CaCl₂ processed MCrAlY coatings/ Y. Longa // Oxid Metals.– 2004.– № 5. – P. 301–321.
124. Lugshader, E. Laser treatment of CoNiAlY VPS coatings/ E. Lugshader // 8th Plasma-Technik Symposium: Proc. sump. – 2001. – V. I. – P. 323–345.
125. Касаткин, А. В. Композиционные силицидно-оксидные покрытия на тугоплавких металлах/ А. В. Касаткин // Физика и химия обработки материалов. – 1995. – № 6. – С. 51–57.
126. Zhou, N. Microstructure control of zirconia thermal barrier coatings by using YAG-laser combined plasma spraying technique. Published by ASM international, Materials park, Ohio, USA. – 1997. – P. 315–321.
127. Касаткин, А. В. Формирование жаростойких покрытий при воздействии лазерного излучения / А. В. Касаткин, Н. В. Матвеевко, А. Ю. Себраинт // Физика и химия обработки материалов. – 2005. – № 3. – С. 67–72.
128. Паустовский, А. В. Влияние импульсного лазерного излучения на структуру твердых сплавов /А. В. Паустовский // Физика и химия обработки материалов. – 1995. – №5. – С. 48–52.
129. Толочко, Н. К. Исследование процесса лазерной обработки порошковых покрытий / Н. К Толочко // НИИ Технической акустики НАН РБ. – 1998. – 68 с.
130. Строганова, Е. Е. Биоактивные кальций-фосфатные стеклокристаллические материалы для костного эндопротезирования: автореф. дис. канд. техн. наук : 05.17.11 / Е. Е. Строганова. – М., 1998. – 16 с.

131. Riboud, P. V. Composition and stability of apatites in the system CaO–P₂O₅–iron oxide–H₂O at high temperature / P. V. Riboud // Ann. Chim. – 1998. – V 8. – P. 381–390.

132. Khor, K. A. Effect of powder stock on thermal sprayed hydroxyapatite coatings / K.A. Khor // Proc. 7th Nat. Thermal. Spray Conf., 20–24 June 2004. – Boston, Massachusetts, 2004. – P. 147–152.

133. Khor, K. A. Characterization of plasma sprayed hydroxyapatite powders and coatings / K.A. Khor // Proc. 2003 Nat. Thermal Spray Conf., 7–11 June 2003. – Anaheim, 2003. – P. 347–352.

134. Lugscheider, E. Production of biocompatible coatings of plasma spraying on air / E. Lugscheider // Mater. Sci. Eng. A. – 2001. – V. 139. – P. 45–48.

135. Weng, J. Integrity and thermal decomposition of apatites in coatings influenced by underlying titanium during plasma spraying and post-heat-treatment. / J. Weng, //J.Biomed.Mater. Res.– 1996.– V.30.– N.5–P.5–12.

136. Gross, K. A. Thermal processing of hydroxyapatite for coating production./ K. A.Gross //J. Biomed. Mater. Res. – 1998. – V. 39. – N. 4. – P. 580–587.

137. Gengwei, J. Coating of hydroxyapatite on porous alumina substrate through a thermal decomposition method / J. Gengwei //J. Biomed Mater. Res. – 1999. – V. 48. – N. 2. – P. 117–120.

138. Inadome, T. Comparison of bone implant interface shear strength hydroxyapatite-coated and alumina-coated metal implants / T. Inadome //J. Biomed Mater. Res. – 2005. – V. 29. – № 16. – P. 19–24.

139. Heimann, R. Microstructural coating of hydroxyapatite / R. Heimann //J. Biomed Mater. Res. – 2006. – V. 34– № 10.– P. 12–17.

140. Kulak, A. I. Technological concept of the formation of biocompatible plasma spray coatings// A. I. Kulak// International conference – Technologia' 97. – Bratislava. – 1997. – P. 670–674.

141. Оковитый, В. В. Разработка комплекса оборудования для нанесения плазменных керамических покрытий /В. В.Оковитый [и др] // Наука и техника, БНТУ. – Минск, 2017. – Вып. 1. – С. 21–27.

142. Lugscheider, E. Plasma spraying of calcium-phosphate-containing materials / E. Lugscheider // Dt.Verl. fur Schweisstechnik, DVS-Verl., 1993, (DVS-Berichte; Bd. 152).

143. Способ получения порошка гидроксиапатита : пат. ВУ 2302 / А. И. Кулак, В. А. Оковитый, А. Ф. Ильющенко, С. Б. Соболевский. – Опубл. 30.09.1998.

144. Способ плазменного нанесения биосовместимых покрытий: пат. ВУ 2756 / В. А. Оковитый, А. Ф. Ильющенко, С. Б. Соболевский, А. И. Кулак. – Опубл. 30.03.1999.

145. Способ плазменного нанесения биосовместимого покрытия: пат. ВУ 11652 Респ. Беларусь/ В. А. Оковитый, А. Ф. Ильющенко, А. И. Шевцов, В. М. Асташинский. – Опубл. 28.02.09.

146. Способ плазменного напыления биосовместимых покрытий: пат. ВУ 14520 / В. А. Оковитый, А. И. Кулак, Ф. И. Пантелеенко, А. И. Кулак, В. В. Оковитый. – Опубл. 30.06.11.

147. Lugsheider, E. The formation of biocompatible sprayed coatings/ E. Lugsheider, A. Ilyshenko, V. Okovity // The modern problems of machine-building and technical progress. –Sevastopol, 1996. – P. 281–282.

148. Vityaz, P. The biocompatible plasma sprayed coatings / P. Vityaz, A. Ilyshenko, V. Okovity // Phase Diagrams in Materials Science. – 1996. – P. 133–135.

149. Arends, J. A calcium hydroxyapatite precipitated from an aqueous solution / J. Arends //Journal of Crystal Growth. – 84. – 1997.– P. 515–532.

150. Moore, D. C. The evaluation of a biphasic calcium phosphate ceramic for use in grafting long-bone diaphyseal defects / D. C. Moore // Journal of Orthopaedic Research. – 2007. – P. 356–365.

151. Klein, C. P. Macroporous calcium phosphate ceramics in dog femora: a histological study of interface and biodegradation / C. P. Klein // Biomaterials. – 1999. – 10. – P. 59–62.

152. Jarcho, M. Calcium phosphate ceramics as hard tissue prosthetics / M. Jarcho //Clinical Orthopaedics and Related Research. – 2001. – P. 259–278.

153. Heimann, R. B. Improvement of the adhesion of bioactive plasma sprayed coatings. / R. B. Heimann //Essen: Termische Spritzkonferenz: TS 96. – 1996. – P. 259–278.

154. Оковитый, В. А. Получение композиционного керамического материала для газотермического напыления / В. А. Оковитый, В. М. Асташинский, В. В. Оковитый // Наука и техника, БНТУ. – Минск. – 2017. – Вып. 3. – С. 193–199.

155. Okovity, V. Biocompatible ceramic materials / V. Okovity, A. Kulak, A. Panteleenko // Belarus–Korea science and technology seminar. – Minsk. – P. 7–9.

156. Таблицы ASTM для гидроксиапатита [9–432].

157. Таблицы ASTM для диоксида циркония тетрагональной сингонии [17–923].

158. Таблицы ASTM для диоксида циркония тетрагональной сингонии [42–1164].

159. Таблицы ASTM для трикальцийфосфата [9–348].

160. Таблицы ASTM для диоксида циркония кубической сингонии [27–997].

161. Vityaz, P. The biocompatible sprayed coatings/ P. Vityaz, A. Ilyshenko, V. Okovity // 1st Belarussian-Yugoslavian symposium of physics and diagnostics: proceed. of the symposium, Minsk, 1–3 July 1996. – Minsk, 1996. – P. 93–94.

162. Оковитый, В. А. Получение биокерамических покрытий плазменным напылением / В. А. Оковитый // Nove smery vo vyrobnych technologiach 2002 : proc. of 6 conference. – Presov. – 2002. – С. 70–76.

163. Кулак, А. И. Разработка биокерамических плазменных покрытий / А. И. Кулак, В. А. Оковитый // Прогрессивные технологии машиностроения и современность: сборник трудов международной научно-технической конференции, Севастополь 9–12 сентября 1997 г. – Севастополь, 1997. – С. 115–116.

164. Кулак, А. И. Синтез и свойства гидроксиапатита / А. И. Кулак, А. Ф. Ильющенко, В. А. Оковитый // Новые материалы и технологии: материалы научно-технической конференции, Минск, 9–10 октября 1998 г. – Минск, 1998. – С. 64–65.

165. Оковитый, В. А. Формирование плазменных биокерамических покрытий / В. А. Оковитый, А. Ф. Ильющенко, А. И. Шевцов // Сварка: сб. докладов 3-й международной конференции. – Рига (Латвия), 1999. – С. 130–134.

166. Оковитый, В. А. Формирование плазменных биокерамических покрытий / В. А. Оковитый, А. И. Шевцов, А. И. Кулак // Порошковая металлургия. – Минск : Белорусская наука. – 2007. – Вып. 30. – С. 215–226.

167. Оковитый, В. А. Исследование процесса формирования плазменных композиционных биокерамических покрытий с после-

дующей высокоэнергетической обработкой / В. А. Оковитый // Сварка и родственные технологии. – Минск : Белорусская наука. – 2008. – Вып. 10. – С. 91–96.

168. Оковитый, В. А. Композиционный порошок на основе матрицы из нанокристаллической оксидной керамики с инкорпорированными частицами гидроксиапатита/ В. А. Оковитый, А.И. Кулак, В. В. Оковитый // “Порошковая металлургия”. – Минск : Белорусская наука, 2009. – Вып. 32. – С. 88–93.

169. Оковитый, В. А. Модификация плазменных покрытий методами высокоэнергетической обработки/ В. А. Оковитый, Ф. И. Пантелеенко, О. Г. Девойно, В. В. Оковитый //Инженерия поверхности. Новые порошковые композиционные материалы. Сварка: сборник докладов международного симпозиума, Минск, 25–27 марта 2009 г. – Минск, 2009. – Ч. 1. –С. 232–239.

170. Пантелеенко, Ф. И. Формирование плазменных биокерамических покрытий с последующим модифицированием структуры высококонцентрированными потоками энергии / Ф. И. Пантелеенко, В. А. Оковитый // Инженерия поверхностного слоя деталей машин. – Кемерово, 2009. – С. 272–288.

Научное издание

ПАНТЕЛЕЕНКО Федор Иванович
ОКОВИТЫЙ Вячеслав Александрович

**ФОРМИРОВАНИЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ
КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

В авторской редакции

Подписано в печать 17.12.2019. Формат 60×84¹/₁₆. Бумага офсетная. Ризография.

Усл. печ. л. 13,42. Уч.-изд. л. 10,50. Тираж 100. Заказ 873.

Издатель и полиграфическое исполнение: Белорусский национальный технический университет.
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя печатных
изданий № 1/173 от 12.02.2014. Пр. Независимости, 65. 220013, г. Минск.

