

# СТАБИЛИЗАЦИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ФАЗ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ В ПОКРЫТИЯХ ПРИ МИКРОДУГОВОМ ОКСИДИРОВАНИИ ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА

С.Я.Бецофен<sup>1</sup>, А.М.Борисов<sup>1</sup>, Б.В.Владимиров<sup>1</sup>, В.Г.Востриков<sup>2</sup>,  
Е.А.Романовский<sup>2</sup>, С.В.Савушкина<sup>1</sup>, Н.В.Ткаченко<sup>2</sup>, А.В.Эпельфельд<sup>1</sup>

<sup>1</sup> «МАТИ» – Российский государственный университет имени К.Э.Циолковского, 121552  
Москва, Россия, [tomrve-2005@yandex.ru](mailto:tomrve-2005@yandex.ru)

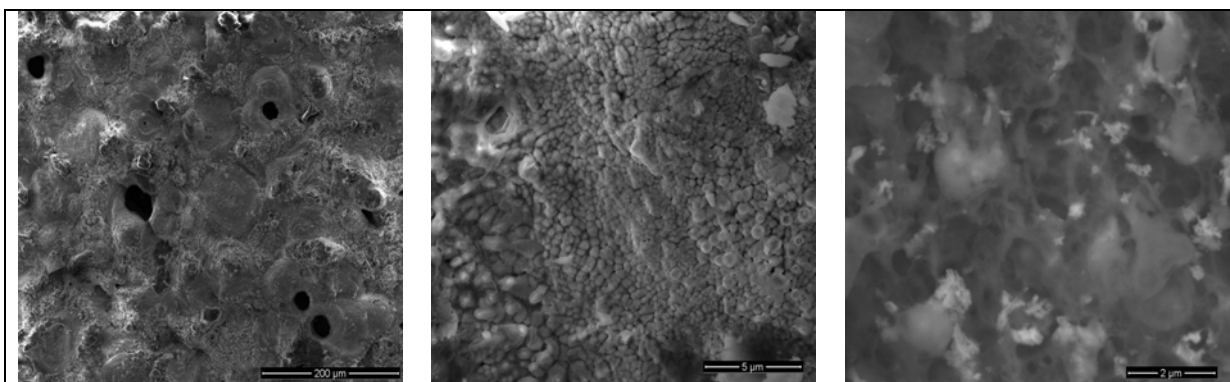
<sup>2</sup> Научно-исследовательский институт ядерной физики МГУ, 119991 Москва, Россия

Настоящая работа посвящена синтезу нанокompозитных керамических покрытий методом микродугового оксидирования на циркониевом сплаве при плазменном воздействии в электролитах с добавкой нанопорошка оксида иттрия, стабилизирующей высокотемпературные фазы диоксида циркония. Оксид иттрия за счет инкорпорирования в структуру при МДО может способствовать стабилизации высокотемпературных фаз диоксида циркония, также как это происходит в равновесной металлургии системы  $ZrO_2-Y_2O_3$  [1].

МДО-покрытия получали на поверхности трубок из циркониевого сплава Э110 диаметром 8 мм в алюминатно-щелочном (2 г/л КОН + 6 г/л  $NaAlO_2$  + 2 г/л  $Na_2SiO_3$ ) электролите с добавкой нанопорошка оксида иттрия до 10 г/л. Процесс проводили на установке МДО [2] в анодно-катодном режиме с суммарной плотностью тока 10 А/дм<sup>2</sup>. Продолжительность МДО-обработки составляла 60 мин.

Морфологию покрытий изучали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Quanta-600 с приставкой для элементного анализа, рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре ДРОН-4 в  $Cu K_{\alpha}$ -излучении. Для исследования элементного состава МДО-покрытий применяли метод спектрометрии ядерного обратного рассеяния (ЯОР) протонов энергии 7.7 МэВ и методом спектрометрии рентгеновского излучения при протонном возбуждении PIXE (Particle Induced X-ray Emission) [3]. Для мониторинга пучка при ЯОР использовали фольгу из Та, которая накладывалась на поверхность исследуемого образца.

Исследования на РЭМ показали, что после проведения МДО на покрытии наблюдается типичная для МДО-покрытий пористая структура, поверхность покрытия, неоднородна, обладает значительной шероховатостью. Размер пор составляет ~20 мкм (рис. 1, а). В покрытии имеются участки с дендритной структурой, характерные для электрохимического формирования покрытий (рис. 1, б). При добавлении в электролит 2 и 5 г/л нанопорошка  $Y_2O_3$  во внутренней структуре и на поверхности покрытия наблюдаются конгломераты наночастиц (рис. 1, в), хотя общая морфология покрытий не подверглась значительным изменениям.



а

б

в

Рис.1. Морфология поверхности сплава Э110 с МДО-покрытием, с увеличением (а) 200 мкм (б) 5 мкм (в) 2 мкм

Информацию о составе покрытия получали путем моделирования спектров ЯОР с помощью программы NBS [3] и сопоставления расчетного и экспериментального спектров. МДО-покрытия, полученные в электролит без добавки, и в таком же электролите с добавлением 2 и 5 г/л нанопорошка  $Y_2O_3$ , оказались практически одинаковой толщины  $\sim 20$  мкм. (Рис.2) Методом ЯОР невозможно разделить соседние по атомному номеру цирконий и иттрий.

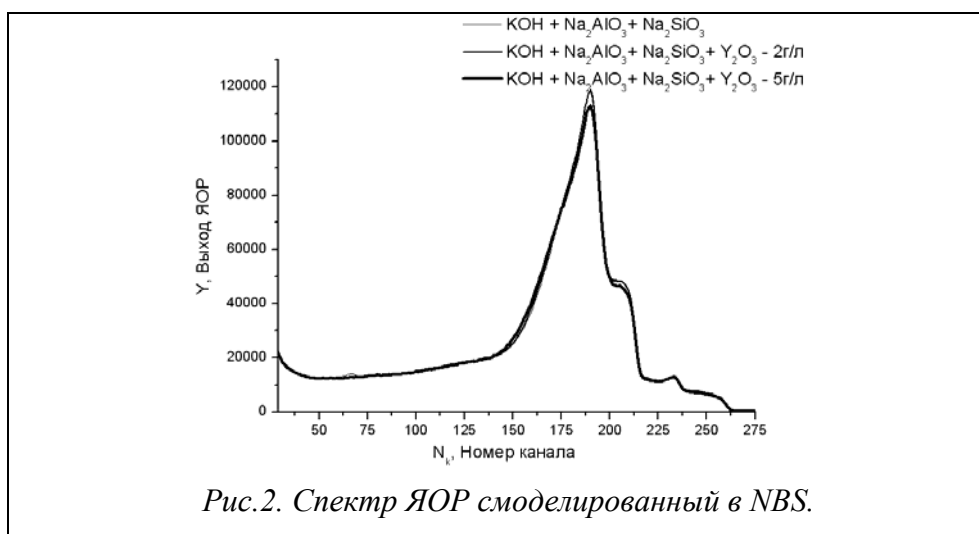
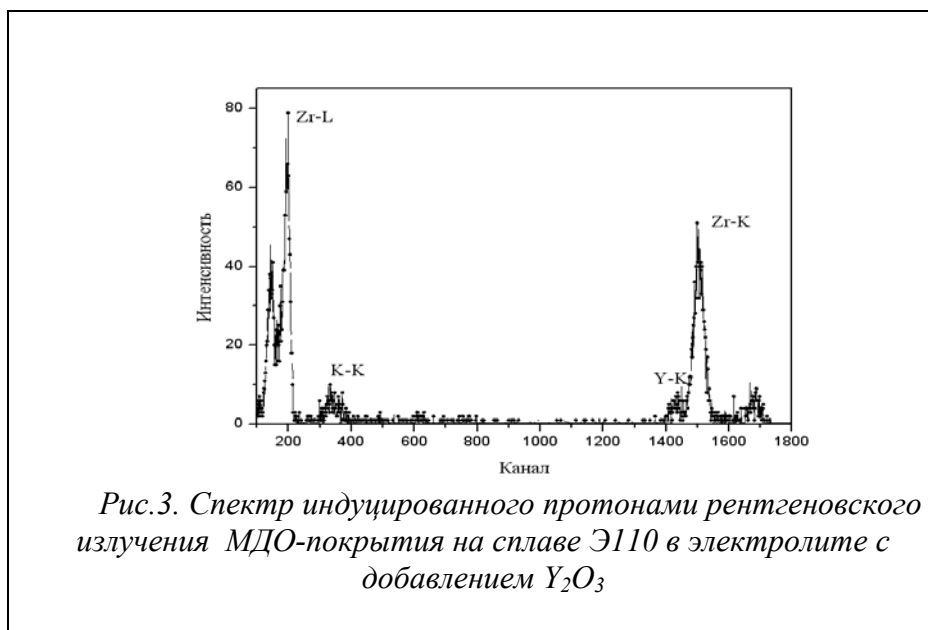
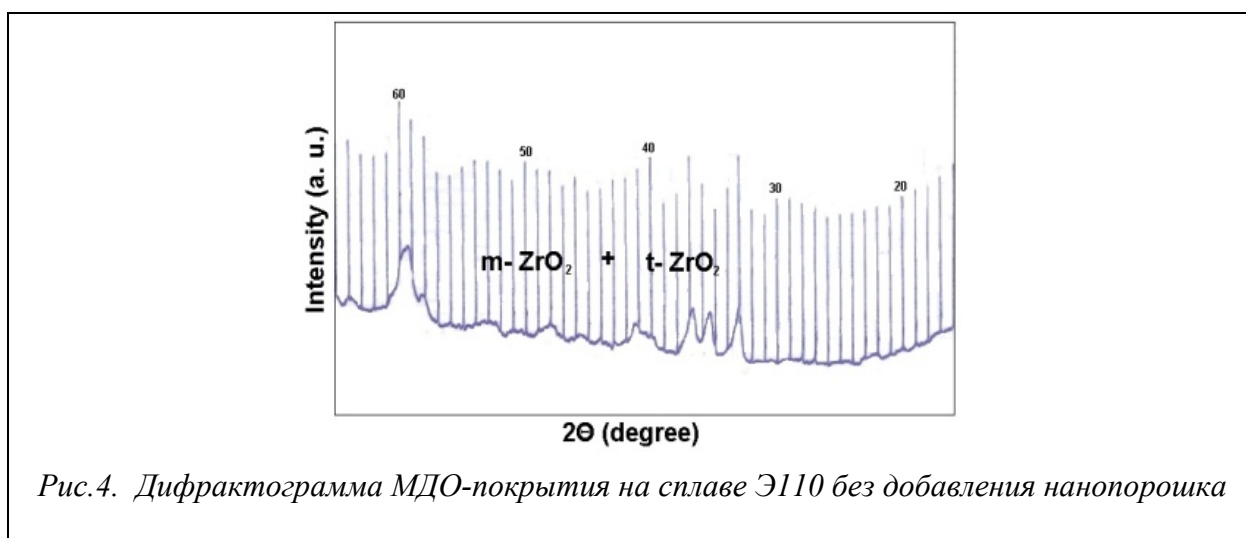


Рис.2. Спектр ЯОР смоделированный в NBS.

В работе, методом индуцированного протонами рентгеновского излучения было установлено, что происходит внедрение оксида иттрия в покрытие в количестве 3.5 и 8.3 % по отношению к оксиду циркония (Рис.3).



Результаты рентгеноструктурного анализа показывают, что для МДО-покрытий на цирконии без добавления нанопорошка наблюдается наличие моноклинной и тетрагональной фаз диоксида циркония в покрытии в равном количестве (Рис.4).



При добавлении в этот электролит 2 г/л нанопорошка  $Y_2O_3$  соотношение моноклинной и тетрагональной фаз изменяется и становится равным 1:4. С увеличением концентрации нанопорошка  $Y_2O_3$  в 2.5 раза (до 5 г/л) на рентгенограмме наблюдаются отражения только для тетрагональной фазы (Рис.5).

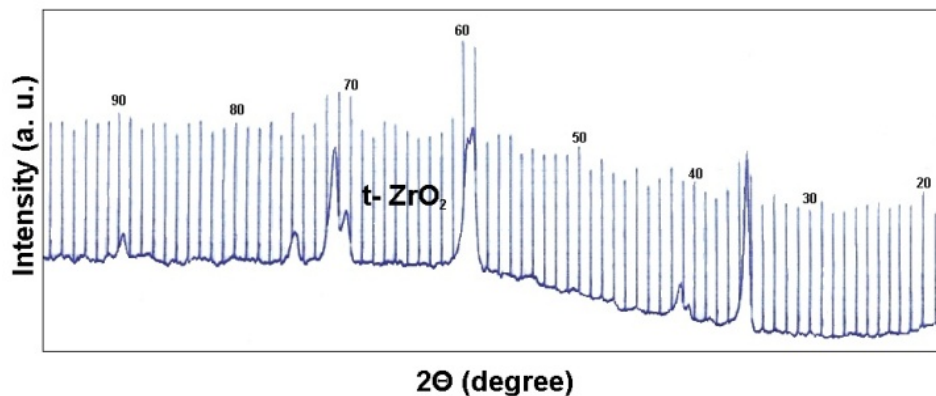


Рис.5. Дифрактограмма МДО-покрытия на сплаве Э110 с нанопорошком оксида иттрия (5 г/л)

При концентрациях нанопрошка  $Y_2O_3$  7 и 10 г/л в покрытии доминирует кубическая фаза (рис. 6), а после удаления верхнего слоя заметны также следы моноклинной фазы.

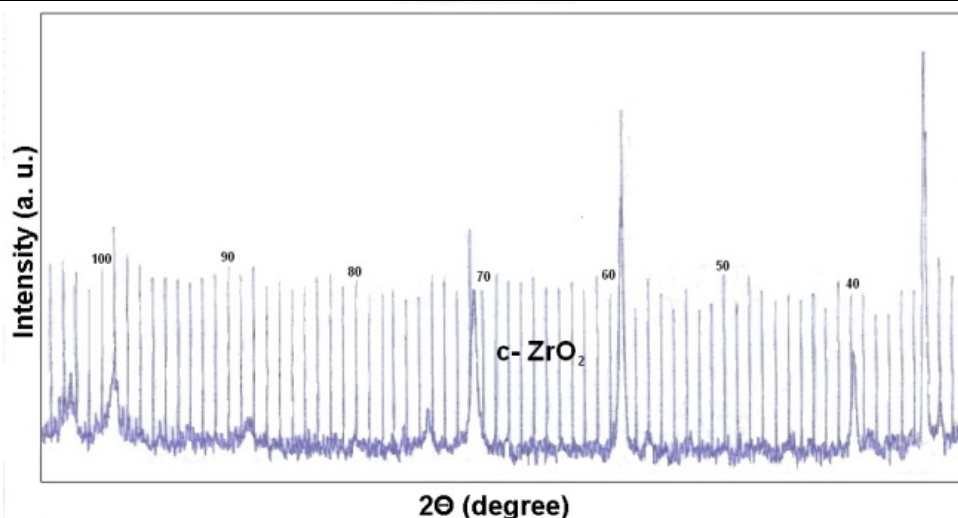


Рис.6. Дифрактограмма МДО-покрытия на сплаве Э110 с нанопорошком оксида иттрия (10 г/л).

Описанное фазообразование при МДО коррелирует с диаграммой состояния бинарной смеси  $ZrO_2$ -  $Y_2O_3$  [1], с ростом концентрации оксида иттрия происходит последовательное образование моноклинной, тетрагональной и кубической фазы. Эти данные не противоречат плазменной теории МДО[2].

Термодинамически равновесный переход от моноклинной фазы к тетрагональной происходит при нормальном атмосферном давлении при температуре  $1200^\circ C$ . Кубический диоксид циркония в покрытиях является устойчивым при  $2370^\circ C$ . [4]. Наличие тетрагонального диоксида циркония в образцах без добавки оксида иттрия, см. рис. 4, может быть связано как с возможной его стабилизацией оксидом алюминия, образующимся при алюминатном электролите, так и за счет быстрого охлаждения оксидного слоя при МДО. Стабилизация диоксида циркония оксидом алюминия

известна по работам нанесения покрытий магнетронным распылением [5,6]. Тетрагональный диоксид циркония может быть также получен быстрым охлаждением эвтектической смеси оксидов алюминия и циркония [7, 8].

В целом, данные об элементном составе совместно с данными о морфологии поверхностного слоя МДО-покрытия говорят об инкорпорировании в покрытие элементов электролита и формировании нанокompозитной керамики. Показана возможность стабилизации высокотемпературных фаз диоксида циркония при МДО в электролитах с добавками нанопорошка оксида иттрия, что дает возможности для формирования более плотных, жаростойких покрытий. Таким образом, метод МДО, наряду с вакуумно-конденсационными и газотермическими методами, может быть использован для нанесения теплозащитных покрытий, например, на лопатки турбин. Преимуществами перед вышеуказанными методами являются хорошая адгезия, а конкретно перед вакуумными методами – высокая пористость покрытий при снижении стоимости процесса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки по мероприятию 1.1 «Проведение научных исследований коллективами научно-образовательных центров», контракт № 02.740.11.0389.

1. Nakanishi N., Shigematsu T.// Materials transaction, JIM.1991.№8. P. 778
2. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б. Крит Б.Л., Борисов А.М. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование). М.: ЭКОМЕТ, 2005.
3. Беспалова О.В., Борисов А.М., Востриков В.Г. ,Романовский Е.А., Серков М.В. // Ядерная физика, 72, 2009, С.1721.
4. M.C. Greca, J.V. Emiliano, A.M. Segadaes, J. Eur. Ceram. Soc. 9 (1992) 271.
5. C.M. Gilmore, C. Quinn, S.B. Qadri, C.R. Gossett, E.F. Skelton, J. Vac. Sci. Technol. A 5 (1987) 2085.
6. K.J. Huang, J.T. Chang, A. Davison, K.C. Chen, J.L. He, C.K. Lin, A. Matthews, A. a. Leyland, Surf. Coat. Technol. 201 (2006) 3901.
7. J.M. Calderon-Moreno, M. Yoshimura, J. Eur. Ceram. Soc. 25 (2005) 1369.
8. J. Friem, J. McKittrick, W.J. Nellis, J.D. Katz, J. Mater. Res. 11 (1996) 110.