

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ ИЗ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

А.М. Борисов¹, В.Г. Востриков¹, Е.А. Романовский¹, Н.В. Ткаченко^{1,2},
А.В. Виноградов², Б.Л. Крит², С.В. Савушкина^{2,3}, М.Н. Полянский³,
В.А. Филичкина⁴

¹ Научно-исследовательский институт ядерной физики МГУ; ²

² МАТИ – Российский государственный технологический университет имени
К.Э. Циолковского);

³ Государственный научный центр Российской Федерации Федеральное государственное
унитарное предприятие «Исследовательский центр имени М.В. Келдыша».

⁴ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

E-mail: anatology_borisov@mail.ru; vostrikov.vladimir@gmail.com; besp@hep.sinp.msu.ru;
nicki_tkak@mail.ru; : tompve-2005 @yandex.ru; nanocentre@kerc.msk.ru.

Оксид циркония – материал, обладающий низкой теплопроводностью и стойкостью к высоким температурам, в связи с чем он часто используется как материал теплозащитных покрытий для изделий авиационной и космической промышленности. Наиболее часто применяемый метод для получения теплозащитных покрытий – это газотермическое напыление. Однако, при напылении на детали сложной формы и на внутренние поверхности могут возникать различные сложности. В данной работе рассматривается возможность применения метода микродугового оксидирования для получения теплозащитных покрытий на цирконии [1]. Микродуговое оксидирование (МДО) — это вид электрохимической обработки поверхности, использующей энергию электрических микроразрядов в электролите на поверхности обрабатываемого материала. Метод МДО позволяет получать керамикоподобные оксидные покрытия с широким комплексом свойств, такими как, износостойкость, коррозионностойкость, теплостойкость.

МДО-покрытия получали на образцах чистого циркония (99.9% Zr) диаметром 9 см и толщиной 2 мм. МДО проводили на экспериментальном оборудовании МАТИ в водном растворе гипофосфита натрия 5 г/л и жидкого стекла 9 г/л в анодно-катодном режиме при отношении катодного тока к анодному 0.33 и средней плотности тока 22 А/дм². Использовали режим наложения базовых и вспомогательных импульсов напряжения. Под воздействием базовых импульсов в открытых порах модифицируемого слоя зажигаются микродуговые разряды, а после наложения вспомогательных импульсов - и в частично закрытых порах[2]. Это позволяет значительно увеличить толщину и пористость покрытий. При длительности МДО 90, 100, 110, 120, 130, 140 и 150 мин были получены покрытия толщиной, измеряемой вихретоковым толщиномером, 60, 100, 180, 230, 250, 260 и 275 мкм, соответственно.

Исследования морфологии поверхностей покрытий проводили с помощью растрового электронного микроскопа Quanta 600 с системой рентгеновского микроанализа TRIDENT XM 4. Для верхнего слоя покрытий характерны 2 типа структур (рис. 1а): линзообразные кратеры размером до 70 мкм с порами до 5 мкм в центре и области с мелкой глобулярной структурой, для которых характерны мелкие поры размером менее 0.5 мкм. Линзообразные области, в свою очередь, также обладают глобулярной структурой (рис. 1б) с размерами кристаллитов менее 0.5 мкм (рис. 1в).

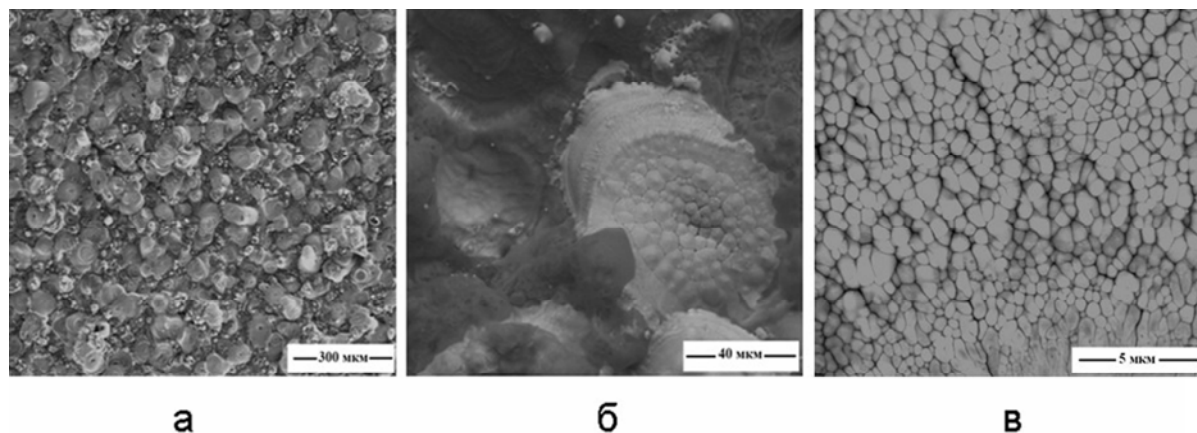


Рис. 1. Морфология МДО-покрытия из оксида циркония с регистрацией быстрых отраженных электронов в РЭМ. а — общий вид поверхности, б — линзообразная область оксида циркония; в — увеличенная структура линзообразной области.

Для определения распределения состава по толщине покрытия и оценки объемной пористости использовали метод спектрометрии ядерного обратного рассеяния (ЯОР), проводимый на пучке протонов циклотрона НИИЯФ МГУ [3]. Энергии протонов составляла 7.4 МэВ. Информацию о составе покрытия получали моделированием спектров ЯОР с помощью программы NBS и сопоставления расчетного и экспериментального спектров.

На рис. 2. приведены пример спектра ЯОР протонов с энергией 7.4 МэВ для образца с толщиной покрытия 60 мкм. Моделирование спектров ЯОР позволило определить состав покрытий по глубине. Полученные данные сведены в таблице 1. В верхнем слое толщиной от 3.9 до 4.3 мкм кроме Zr и O, присутствует также Si, количество которого возрастает с увеличением времени обработки. Внутренний слой покрытия состоит практически полностью из оксида циркония. При анализе спектров ЯОР толщина определяется без учета пористости, т.е. так называемая массовая или рентгеновская. Знание массовой толщины при известной геометрической толщине позволяет оценить объемную пористость покрытия $P=(h_{\text{геом}}-h_{\text{яор}})/h_{\text{геом}}$. Найденные значения P для покрытий с толщинами 60, 100 и 180 мкм составляет 6, 19 и 25%, соответственно (см. таблицу 1).

Рентгеноструктурный анализ покрытий проводили с помощью аналитического комплекса ARL 9900 Workstation IP3600. В покрытии преобладает моноклинная фаза оксида циркония. Наблюдаются также

рефлексы тетрагональной и кубической фаз. Последние являются высокотемпературными фазами и могут формироваться при МДО, благодаря высокотемпературным воздействием микродуговых разрядов [1].

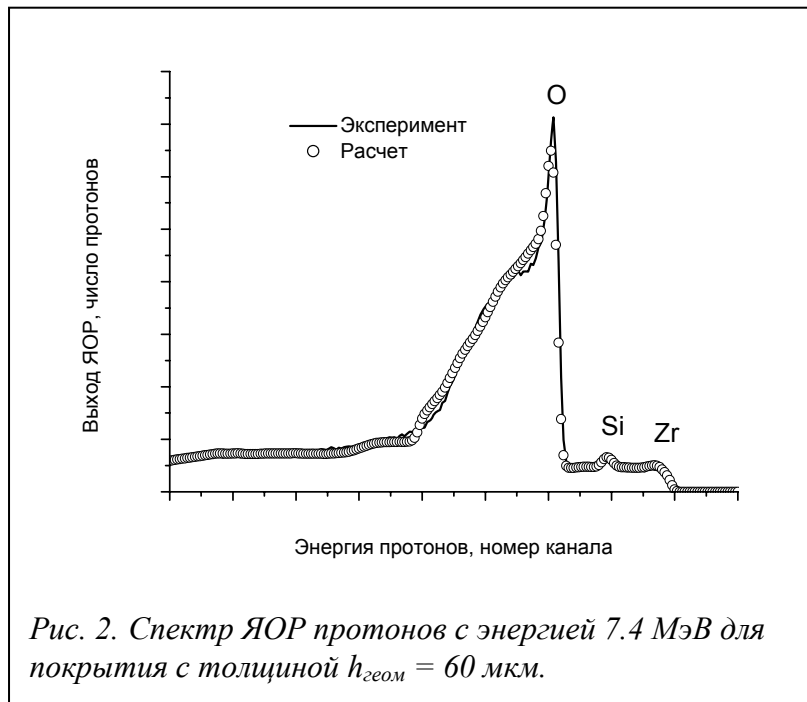


Таблица 1. Элементный состав МДО-покрытий по глубине, полученный методом спектрометрии ЯОР

Толщина покрытия $h_{\text{геом}}$, мкм	Толщина слоя $h_{\text{ЯОР}}$, мкм	Zr, ат. %	O, ат. %	Si, ат. %	Общая пористость %	Коэффициент теплопроводности л, Вт/м К (Температура на поверхности)
60	4.1	22	68	10	6	0.14 (1320 К)
	52.5	38	62	-		
100	4.1	17	68	15	19	0.48 (1000 К)
	42.7	42	58	-		
	34	70	30	-		
180	3.9	23	62	15	25	0.41 (1350 К)
	42.7	42	58	-		
	88	50	50	-		
230	3.9	22	63	15	-	0.3 (1750 К)
	42.8	46	54	-		
	>46.7	50	50	-		
250	4.3	16	46	38	-	
	31.8	40	60	-		
	>36.1	50	50	-		
260	4.4	19	42	39	-	
	32.4	45	55	-		
	>36.8	50	50	-		
275	4.3	21	42	37	-	
	32.4	45	55	-		
	>36.7	50	50	-		

Оценки теплостойкости и теплопроводности покрытий проводили в ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша» с помощью плазмотрона в плазме азота с энтальпией торможения 1255 кал/г, что соответствует температуре 4200 К [4,5]. Образец помещали в плазменный поток в специальном держателе, позволяющем охлаждать тыльную сторону образца проточной водой. Для определения коэффициента теплопроводности λ измеряли расход воды m_v , разность температур во входной T_1 и выходной T_2 магистралях системы охлаждения. Затем расчетным путем определяли тепловой поток, прошедший образец с покрытием и отводимый в систему охлаждения, температуры на внутренней поверхности образца T_{w1} , на границе образец — покрытие T_{w2} и на поверхности покрытия T_{w3} . Все это позволяло определять величину коэффициента теплопроводности λ [6]. Погрешность метода составляет около 10%.

Исследования покрытий после тепловых испытаний показали, что в целом морфология покрытий не подверглась значительным изменениям — не было замечено значительных дефектов, отслоений и трещин. Рентгеноструктурный анализ показал увеличение количества кубической и тетрагональной фаз.

Полученные в результате тепловых испытаний оценки величин коэффициентов теплопроводности МДО покрытий приведены в таблице 1 для толщин 60, 100, 180 и 230 мкм. В скобках указана соответствующая температура на поверхности покрытия. Если сравнивать полученные коэффициенты теплопроводности МДО-покрытий из оксида циркония со справочными [7], то оказывается, что найденные значения коэффициентов теплопроводности меньше справочных значений в несколько раз. При этом для более толстых покрытий значения коэффициента теплопроводности ниже. Это может быть связано с возрастающей, с длительностью МДО, пористостью покрытий.

Таким образом, низкие значения коэффициента теплопроводности, а также стойкость структуры к высокотемпературным воздействиям позволяет говорить о перспективности МДО-покрытий для использования в качестве теплозащитных.

1. И.В. Суминов, П.Н. Белкин, А.В. Эпельфельд. и др. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов/ Под общей ред. И.В.Суминова. В 2-х томах. Т.2. М.: Техносфера, 2011.
2. А.В. Виноградов// Быстрозакаленные материалы и покрытия/ Труды 10-й Юбилейной Всероссийской с международным участием научно-технической конференции. М. 2011, С. 260
3. О.В. Беспалова, А.М. Борисов, В.Г. Востриков и др. // Ядерная физика, Т. 72, 2009, С.1721.
4. Н.Б. Варгафтик Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.:ГИФМЛ, 1963. 708 с.
5. Ю.В. Полежаев, А.А. Шишков. Газодинамические испытания тепловой защиты. Справочник, М.:Промедэк, 1992.
6. В.С. Авдуевский и др. Основы теплопередачи в авиационной и ракетно-космической технике. М.: Машиностроение. 1975.
7. Физические величины. Справочник/ Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991, 1232 с.