

УДК 621.45.038.7

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПЕКТРОМЕТРИИ ЯДЕРНОГО ОБРАТНОГО РАССЕЯНИЯ

Борисов Анатолий Михайлович,

д-р физ.-мат. наук, профессор ФГБОУ ВПО «МАТИ – Российский государственный технологический университет имени К.Э. Циолковского», Россия, 109383, г. Москва, ул. Полбина, 45. E-mail: anatology_borisov@mail.ru

Востриков Владимир Геннадьевич,

науч. сотр. НИИЯФ им. Д.В. Скобельцына МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия, 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2. E-mail: vostrikov.vladimir@gmail.com

Романовский Евгений Александрович,

д-р физ.-мат. наук, профессор, зав. отделом, НИИЯФ им. Д.В. Скобельцына МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия, 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2. E-mail: besp@hep.sinp.msu.ru

Ткаченко Никита Владимирович,

мл. науч. сотр. НИИЯФ им. Д.В. Скобельцына МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия, 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2. E-mail: nicki_tkak@mail.ru

Савушкина Светлана Вячеславовна,

науч. сотр. ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», Россия, 125438, г. Москва, ул. Онежская, д. 8. E-mail: sveta_049@mail.ru

Полянский Михаил Николаевич,

канд. техн. наук, заместитель начальника отдела нанотехнологий ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», Россия, 125438, г. Москва, ул. Онежская, д. 8. E-mail: nanocentre@kerc.msk.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью повышения срока эксплуатации изделий аэрокосмической отрасли путем разработки методов нанесения теплозащитных покрытий на конструкционные материалы изделий.

Цель работы: исследование структуры теплозащитных покрытий, получаемых плазменным напылением стабилизированного диоксида циркония.

Методы исследования: спектрометрия ядерного обратного рассеяния (ЯОР).

Результаты: методом спектрометрии ядерного обратного рассеяния исследована структура и элементный состав покрытий, формируемых плазменным напылением стабилизированного порошка диоксида циркония, и определены их толщины. Установлено наличие переходного слоя между покрытием и подложкой толщиной ~5 мкм. Путем сопоставления геометрической и массовой толщин покрытий определена их пористость (20...30 %). Обнаружено, что из-за высоких скоростей нанесения покрытий в динамическом вакууме в случае послойного напыления порошков диоксида циркония и никеля может происходить формирование слоя со смешанным элементным составом, при этом пористость покрытий уменьшается с увеличением количества наносимых слоев. Для структуры покрытия, полученного при плазменном напылении через маску с отверстиями, методом ЯОР установлена периодически изменяющаяся по поверхности толщина покрытия.

Ключевые слова:

Теплозащитное покрытие, плазменное напыление, ядерное обратное рассеяние, диоксид циркония, наноструктурирование.

Введение

Нанесение теплозащитных покрытий (ТЗП) на наиболее теплонапряженные узлы изделий ракетно-космической и авиационной техники является одним из широко используемых способов сохранения их работоспособности при высокотемпературных воздействиях. Наиболее часто в качестве ТЗП используют покрытия из нескольких слоев, где нижние слои связующие, а верхний термобарьерный, обладающий низким коэффициентом тепло-

проводности [1, 2]. Одним из наиболее подходящих для ТЗП является диоксид циркония ($\lambda=2$ Вт/м·К при температурах ~1500 К), стабилизированный оксидом иттрия [1–3]. Для получения ТЗП широко используются методы газотермического напыления (ГТН), в частности плазменное напыление [1, 2]. Для улучшения прочностных свойств плазменных покрытий их нанесение часто проводят в динамическом вакууме (при пониженных давлениях от 65 до 130 Па) [4, 5].

Данная работа посвящена исследованию элементного состава, толщины и пористости ТЗП, получаемых при плазменном напылении в динамическом вакууме, методом спектрометрии ядерного обратного рассеяния протонов (ЯОР).

Эксперимент

В работе проводили напыление однослойных диоксид циркониевых покрытий (сплошных и наноструктурированных) многослойных ТЗП, на стальных (12Х18Н10Т) и медных (М1) подложках, как на часто используемых конструкционных материалах в ракетной технике. Плазменное напыление проводили в динамическом вакууме (плазменно-кластерное напыление) [5] при давлении в камере ~0,1 МПа порошком диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (8 %) (размеры частиц порошка ~5...10 мкм) с помощью плазматрона постоянного тока с мощностью до ~20 кВт. Ток дуги составлял 100 А, напряжение – 100 В. В качестве плазмообразующего и транспортирующего газа использовали азот с расходом 1 г/с. Дистанция напыления составляла 40 мм. Однослойные покрытия с толщинами 15, 20, 24 и 27 мкм были получены на стальных подложках. Наноструктурированные покрытия («решетка») получали на медных подложках при напылении через маску с отверстиями размером 9 мм² и перемычками толщиной 1 мм, установленную на расстоянии 1 мм от подложки. Напротив отверстий маски происходило образование обычного плазменного покрытия со структурой, состоящей из сильно деформированных частиц. А в области затенения реализуется течение Прандтля–Майера – сверхзвуковое обтекание перемычки паровой фазой материала в маске с образованием веера волн разрежения, проходя который из паровой фазы напыляемого материала конденсируются наночастицы [6]. Многослойные ТЗП толщиной 35 и 60 мкм получали на медных подложках последовательным напылением на поверхность образцов слоёв из никеля и стабилизированного диоксида циркония (3 и 11 слоёв) для компенсации внутренних напряжений, возникающих при разнице КТР материала защищаемого изделия и диоксида циркония. Измерение геометрической толщины покрытий производили металлографическими методами.

Исследование элементного состава, толщин, равномерности слоёв и пористости покрытий проводилось с помощью метода спектрометрии ядерного обратного рассеяния (ЯОР) [7–9]. Спектры ЯОР измеряли на пучке протонов 120 см циклотрона НИИЯФ МГУ. Энергия протонов пучка составляла 7,5 МэВ, угол рассеяния в лабораторной системе координат – 160 градусов. Извлечение информации о послойном элементном составе поверхностного слоя проводили путем сопоставления экспериментально измеренных спектров ЯОР с расчетными, получаемыми путем моделирования ЯОР протонов с помощью программы NBS.

Модель ядерного обратного рассеяния протонов

Метод спектрометрии обратного рассеяния протонов для исследования состава поверхностных слоёв материалов основан на использовании кинематических и статистических закономерностей упругого рассеяния частиц на ядрах, входящих в состав этих слоёв (например, [10]). Заложённая в программу моделирования NBS схема обратного рассеяния представлена на рис. 1.

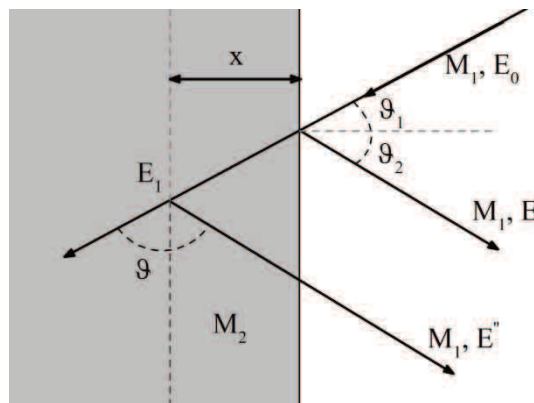


Рис. 1. Кинематика обратного рассеяния

Если частица с массой M_1 сталкивается с ядром мишени массой M_2 на поверхности, то начальная (E_0) и конечная (E') энергии частицы будут связаны между собой соотношением

$$E' = kE_0,$$

где

$$k = \left(\frac{M_1}{M_1 + M_2} \right)^2 \left[\cos u + \sqrt{\left(\frac{M_2}{M_1} \right)^2 - \sin^2 u} \right]^2.$$

Следовательно, используя пучок частиц с фиксированной и известной энергией и измеряя энергию рассеянных частиц под определённым углом θ , можно определить массу ядра M_2 , на котором произошел акт рассеяния на поверхности мишени.

Для случая рассеяния частицы на глубине x начальная и конечные энергии протона будут связаны между собой следующим соотношением

$$E'' = kE_0 - k \frac{x}{\cos u_1} \left(\frac{dE}{dx} \right) - \frac{x}{\cos u_2} \left(\frac{dE}{dx} \right), \quad (1)$$

где dE/dx – энергетические потери, связанные с ионизацией среды при прохождении протона через вещество. Зная, на каком элементе произошло рассеяние, из (1) можно определить глубину x , на которой произошел акт рассеяния.

Для определения количества атомов в исследуемом поверхностном слое необходимо измерить число протонов dN , рассеянных на определенный угол θ в тонком слое dx_1 на глубине x от поверхности.

В предположении, что протоны испытывают лишь один акт столкновения с ядром, количество

протонов dN , рассеянных на угол θ в телесном угле dW ядрами в тонком слое dx_1 , связано с сечением рассеяния $\sigma(E, \theta)$ соотношением

$$dN = N_0 n dW \sigma(E, \theta) dx_1,$$

где N_0 – число частиц, падающих на мишень; E_1 – энергия частиц в точке рассеяния; n – число атомов мишени в 1 см^3 .

Спектр ЯОР многокомпонентной мишени представляет собой суперпозицию спектров рассеяния на ядрах отдельных компонентов вещества мишени. Индивидуальность сечения рассеяния для каждого ядра $A(Z)$ обуславливает характерный для данного вещества вид спектра ЯОР.

Полученные результаты и обсуждение

На рис. 2 приведен типичный спектр ЯОР для диоксида циркониевого покрытия толщиной ~ 15 мкм. По оси отложены номера каналов, пропорциональные энергии рассеянных протонов, по оси y – число рассеявшихся протонов на канал. Спектр представляет собой суперпозицию спектров от элементов, входящих в состав покрытия (Zr, O), и стальной подложки (Fe). Азота, служившего плазмообразующим и транспортирующим газом, в покрытиях не обнаружено. Исследование элементного состава по глубине однослойных покрытий показало, что кроме диоксида циркониевого слоя в них присутствует переходный слой на границе покрытие–подложка толщиной до 5 мкм, наполовину состоящий из элементов подложки.

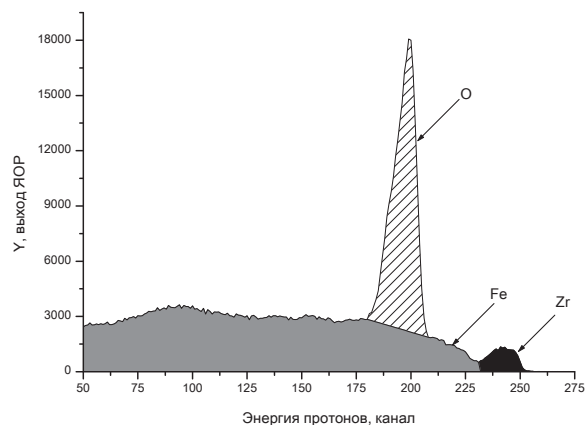


Рис. 2. Спектр ЯОР для однослойного диоксида циркониевого покрытия толщиной 15 мкм

Анализ спектров ЯОР многослойных ТЗП показал сильное снижение содержания кислорода в покрытии, не менее чем на 9 ат. %. На рис. 3 показано сравнение спектров ЯОР для образца с ТЗП, состоящим из 11 слоёв диоксида циркония и никеля, и для образца с однослойным диоксидом циркониевым покрытием. В случае многослойного покрытия могла проявиться дискретность пика кислорода, так как при прохождении через промежуточные слои никеля энергия протонов дополнительно уменьшается из-за ионизационных потерь. В эксперименте этот эффект не проявился, что по-

зволяет предположить, что в процессе нанесения покрытия произошло перемешивание слоев диоксида циркония и никеля.

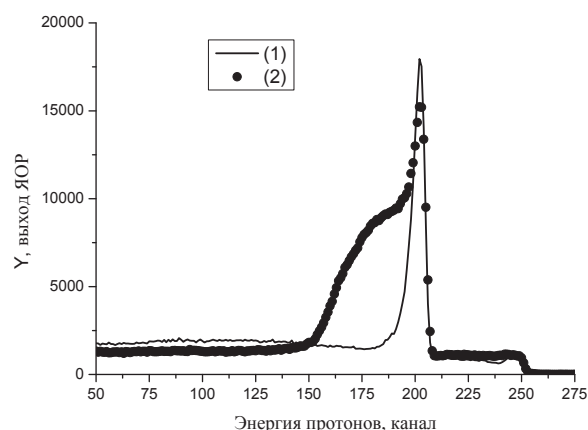


Рис. 3. Сравнение спектров ЯОР протонов энергии 7,5 МэВ для однослойного диоксида циркониевого покрытия (–) и для многослойного ТЗП из 11-ти чередующихся слоёв никеля и диоксида циркония (•)

Одной из важнейших характеристик теплозащитных покрытий является пористость, поскольку она влияет на теплопроводность и механические свойства покрытия. Возможность определения пористости методом ЯОР основана на том, что наличие пор (пустот) никак не отражается на спектрах, поскольку измерение толщины покрытия здесь связано с потерями энергии в веществе. Определяется так называемая массовая, или рентгеновская, толщина, а при сравнении ее с геометрической толщиной покрытия становится возможным определить объёмную пористость исследуемых покрытий:

$$П = (h_{\text{геом}} - h_{\text{масс}}) / h_{\text{геом}}$$

При выбранных в эксперименте энергиях пучка протонов максимальная глубина анализа составляет 100 мкм при энергии протонов 7,5 МэВ. Для оценки пористости более толстых покрытий требуется повышение энергии пучка протонов.

Таблица. Результаты анализа однослойных покрытий $ZrO_2 - Y_2O_3$

Геометрическая толщина, мкм	Массовая толщина, мкм	Пористость, %
15	11,5	23
20	14	30
24	15	28
27	22	22

Результаты анализа спектров ЯОР и оценки пористости покрытий представлены в таблице. Для однослойных диоксидов циркониевых покрытий пористость находится в интервале 20...30 %. Оценка пористости для многослойных ТЗП показала, что для трехслойного покрытия пористость практически в 4 раза выше, чем для 11-ти слойного. Это может быть связано с лучшим проплавлением частиц

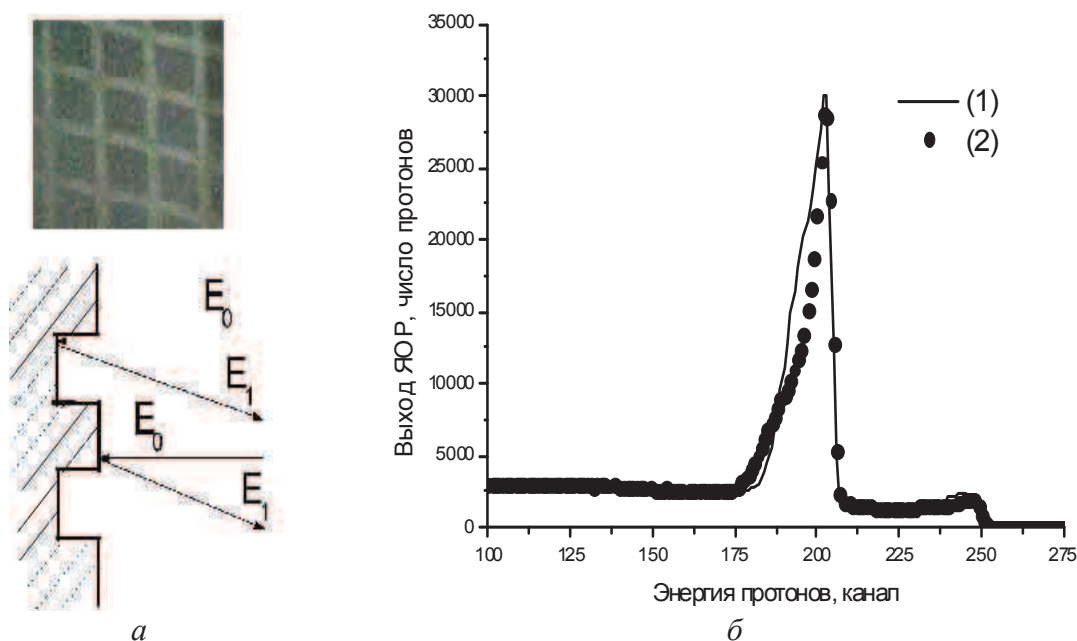


Рис. 4. Кинематика процесса рассеяния от покрытия «решетка» (а) и сравнение спектров ЯОР (б) от обычного плазменного покрытия (—) и наноструктурированного, полученного при напылении через маску с отверстиями (●)

порошка никеля и заполнением им пор в диоксид циркониевых слоях, что приводит к формированию более плотной структуры.

На рис. 4, а представлена схема эксперимента ЯОР и изображение продольно структурированного покрытия «решётка». Покрытие характеризуется двумя типами областей: наноструктурного покрытия, полученного за перемычками маски, и обычного плазменного покрытия.

Такая структура приводит к изменению схемы ЯОР, так как происходит одновременно рассеяние от относительно тонкой мишени (наноструктурное покрытие) и толстой мишени (плазменное покрытие). Спектр ЯОР представляет собой суперпозицию спектров от двух областей (рис. 4, б). Участки наноструктурного покрытия дают вклад только в высокоэнергетическую часть спектров циркония и кислорода. Моделирование ЯОР позволило определить толщины слоев в двух типах областей: в области плазменного покрытия ~22 мкм, в области наноструктурного ~6 мкм.

Выводы

Методом спектрометрии ядерного обратного рассеяния протонов энергии 7,5 МэВ исследованы

элементный состав и структура теплозащитных покрытий, формируемых на стальных и медных подложках плазменно-кластерным напылением стабилизированного порошка диоксида циркония.

Установлено, что при формировании покрытий плазменно-кластерным нанесением кроме основного слоя диоксида циркония образуется переходный слой на границе покрытие-подложка толщиной до 5 мкм, наполовину состоящий из элементов подложки. Объемная пористость покрытий, определяемая сопоставлением массовой и геометрических толщин, составила от 22 до 30 %.

При послойном напылении порошков диоксида циркония и никеля в динамическом вакууме из-за высоких скоростей напыления формируются покрытия смешанного состава, при этом общая пористость покрытий при увеличении количества наносимых слоев уменьшается в несколько раз, что может быть связано с проплавлением частиц порошка никеля и заполнением им пор в слоях диоксида циркония.

Для структуры покрытия, полученного при плазменном напылении через маску с отверстиями, установлена периодически изменяющаяся по поверхности толщина покрытия от 6 до 22 мкм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Газотермическое напыление / под ред. Л.Х. Балдаева. – М.: Маркет ДС, 2007. – 344 с.
2. Кривококов В.П., Сочугов Н.С., Соловьев А.А. Плазменные покрытия (Свойства и применение). – Томск: Изд-во ТПУ, 2011. – 136 с.
3. Физические величины. Справочник / под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
4. Кудинов В.В., Бобров Г.В. Нанесение покрытий напылением. Теория, технология, оборудование. – М.: Металлургия, 1992. – 432 с.
5. Иванов А.В., Полянский М.Н., Ребров С.Г. Плазменно-кластерное нанесение тугоплавких покрытий // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2006. – № 8. – С. 464–465.
6. Способ нанесения покрытий: пат. Рос. Федерация № 2462536; заявл. 11.05.2011; опубл. 27.09.2012, Бюл. № 27. – 7 с.

7. Исследование покрытий и поверхностных слоев материалов методом спектрометрии ядерного обратного рассеяния протонов / О.В. Беспалова, А.М. Борисов, В.Г. Востриков, Е.А. Романовский, М.В. Серков // Ядерная физика. – 2009. – Т. 72. – С. 1721–1729.
8. Применение спектрометрии ЯОР протонов для исследования поверхностного слоя циркониевых сплавов / О.В. Беспалова, А.М. Борисов, В.Г. Востриков, С.В. Иванова, Е.А. Романовский, Н.В. Ткаченко // Физика и химия обработки материалов. – 2011. – № 1. – С. 45–50.
9. Исследование покрытий на циркониевом сплаве, полученных методом микродугового оксидирования, с использованием спектрометрии резерфордского и ядерного обратного рассеяния / А.М. Борисов, В.Г. Востриков, С.В. Иванова, В.С. Куликаускас, Л.Н. Лесневский, М.А. Ляховецкий, Е.А. Романовский, Н.В. Ткаченко, В.Н. Тюрин // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2013. – № 5. – С. 42–46.
10. Фелдман Л., Майер Д. Основы анализа поверхности и тонких пленок. – М.: Мир, 1989. – 344 с.

Поступила 15.01.2014 г.

UDC 621.45.038.7

STUDYING THE STRUCTURE OF THERMAL BARRIER PLASMA COATING WITH NUCLEAR BACKSCATTERING SPECTROMETRY

Anatoliy M. Borisov,

Dr. Sc., MATI – Russian State Technological University,
Russia, 109383, Moscow, Polbin street, 45. E-mail: anatology_borisov@mail.ru

Vladimir G. Vostrikov,

Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University,
Russia, 119991, Moscow, Leninskie gory, 1, bldg. 2.
E-mail: vostrikov.vladimir@gmail.com

Evgeniy A. Romanovskiy,

Dr. Sc., Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow
State University, Russia, 119991, Moscow, Leninskie gory, 1, bldg. 2.
E-mail: besp@hep.sinp.msu.ru

Nikita V. Tkachenko,

Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University,
Russia, 119991, Moscow, Leninskie gory, 1, bldg. 2. E-mail: nicki_tkak@mail.ru

Svetlana V. Savushkina,

Keldysh Research Centre,
Russia, 125438, Moscow, Onezhskaya street, 8. E-mail: sveta_049@mail.ru

Mikhail N. Polyanskiy,

Cand. Sc., Keldysh Research Centre,
Russia, 125438, Moscow, Onezhskaya street, 8. E-mail: nanocentre@kerc.msk.ru

The work motivation is caused by the need to increase service life of aerospace components by developing the methods of thermal barrier coatings on structural materials

The main aim of the paper is to study thermal barrier coating structures formed by plasma spraying of yttria-stabilized zirconia.

The methods used in the study is the nuclear backscattering spectrometry.

The results: Using the methods of nuclear backscattering spectrometry the authors have investigated the element composition, structure and thickness of plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia coatings. The intermediate layer between coatings and base material was founded. The total porosity of the coatings, evaluated by comparison of mass- and geometric thicknesses, is 20...30 %. It was shown, that due to high speeds of low-pressure plasma spraying the mixed coatings can be formed in case of layer-by-layer deposition of nickel and yttria-stabilized zirconia powders. The total porosity tends to decrease with the increase number of layers. For the coating formed by plasma spraying through the mask with holes, the periodically changing coating thickness was determined.

Key words:

Thermal barrier coating, low-pressure plasma spraying, nuclear backscattering spectrometry, yttria-stabilized zirconia, nanopatterning.

REFERENCES

1. *Gazotermicheskoe napylenie* [Gas-thermal deposition]. Ed. by L.Kh. Baldaev. Moscow, Market DS Publ., 2007. 344 p.
2. Krivobokov V.P., Sochugov N.S., Solovyev A.A. *Plazmennye pokrytiya (Svoystva i primeneniye)* [Plasma coatings (properties and applications)]. Tomsk, TPU Publ., 2011. 136 p.
3. *Fizicheskie velichiny. Spravochnik* [Physical quantities. Handbook]. Ed. by I.S. Grigoryev. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1991. 1232 p.
4. Kudinov V.V., Bobrov G.V. *Naneseniye pokrytyiy napyleniem. Teoriya, tekhnologiya, oborudovaniye* [Coating by deposition. Theory, technology, instalation]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1992. 432 p.
5. Ivanov A.V., Polyanskiy M.N., Rebrov S.G. Plazmenno-klasternoye naneseniye tugoplavkikh pokrytiy [Plasma-cluster deposition of high-temperature coatings]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Fizika*, 2006, no. 8, pp. 464–465.
6. Polyanskiy M.N., Savushkina S.V., Evdokimova T.A. *Sposob naneseniya pokrytiy* [Method of coating]. Patent RF, no. 2462536, 2012.
7. Bespalova O.V., Borisov A.M., Vostrikov V.G., Romanovskiy E.A., Serkov M.V. Issledovaniye pokrytyiy i poverkhnostnykh sloev materialov metodom spektrometrii yadernogo obratnogo rasseyaniya protonov [Analysis of coating sand diffusion layers by nuclear backscattering spectrometry]. *Yadernaya fizika*, 2009, vol. 72, pp. 1721–1729.
8. Bespalova O. V., Borisov A.M., Vostrikov V.G., Ivanova S.V., Romanovskiy E.A., Tkachenko N.V. Primeneniye spektrometrii YA-OR protonov dlya issledovaniya poverkhnostnogo sloya tsirkonievyykh splavov [Application of NBS spectrometry for analyzing diffusion layers in zirconium]. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*, 2011, no. 1, pp. 45–50.
9. Bespalova O.V., Borisov A.M., Vostrikov V.G., Ivanova S.V., Kulikauskas V.S., Lesnevkiy L.N., Lyakhovetskiy M.A., Romanovskiy E.A., Tkachenko N.V., Tyurin V.N. Issledovaniye pokrytyiy na tsirkonievom splave, poluchennykh metodom mikrodogovogo oksidirovaniya, s ispolzovaniem spektrometrii rezerfordovskogo i yadernogo obratnogo rasseyaniya [Analysis of coatings on zirconium, formed by micro-arc oxidation, with Rutherford and nuclear backscattering spectrometry]. *Poverkhnost. Rentgenovskie, sinkhotronnye i neytronnye issledovaniya*, 2013, no. 5, pp. 42–46.
10. Feldman L., Mayer D. *Osnovy analiza poverkhnosti i tonkikh plonok* [Fundamentals of surface and thin film analysis]. Moscow, Mir Publ., 1989. 344 p.