

УДК 538.911

**ФОРМИРОВАНИЕ ГРАДИЕНТНОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ZrO_2 НА ПОВЕРХНОСТИ
 ZrB_2 ИММЕРСИОННЫМ МЕТОДОМ**Н.Е. Федянин, В.В. Шмаков, И.А. Фотин

Научный руководитель: к.ф.-м.н., А.С. Буюков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: nef2@tpu.ru**FORMATION OF GRADIENT COATING BASED ON ZrO_2 ON THE SURFACE
OF ZrB_2 WITH IMMERSION METHOD**N.E. Fedyanin, V.V. Shmakov, I.A. Fotin

Scientific Supervisor: Dr., A.S. Buyakov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: nef2@tpu.ru

Abstract. In this investigation the possibility of making gradient ceramic material made of ceramics with a great difference in coefficient of thermal expansion (CTR) using immersion method. Uniaxial cold pressing, cold plasma treatment, vacuum sintering, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) were used in the investigation. ZrB_2 -SiC porous samples were made using uniaxial cold pressing of mechanically activated powders and sintered in vacuum at 1600 °C. For better wettability samples were treated with cold plasma. ZrO_2 coating were formed with immersion method by dipping in slurry from made of organic solvent. Samples from slurry were immediately transferred in a vacuum furnace for sintering at 1800 °C with 5 MPa of pressure. As a result, a possibility of forming ZrO_2 - ZrB_2 gradient composite were proved. Formed internal microstresses were measured and investigated with XRD.

Введение. На данный момент является актуальной проблема тепловой защиты конструкций, работающих при высоких температурах, превышающих 1500 °C. Например, защита носовых обтекателей космических аппаратов, защита корпусов двигателей летательных аппаратов, изделия для литейной промышленности [1]. Одним из методов решения проблем нагрева высокотемпературных установок, например, двигателей реактивных самолетов являются различные активные системы охлаждения такие как активное охлаждение топливом, пленочное охлаждение [2]. Однако данные системы не являются технологичным решением, так как они усложняют конструкцию и процесс производства.

Иным решением данной проблемы является применение теплозащитных покрытий. Перспективным и активно исследуемым направлением являются материалы из класса высокотемпературных керамик, например, диборид циркония, ZrB_2 [3]. Он обладает высокой температурой плавления, $t_{пл} = 3000$ °C, химической инертностью и высокой прочностью. Однако данный материал обладает высокой хрупкостью, возможностью окисления до ZrO_2 при работе в диапазоне высоких температур, а также высокой теплопроводностью порядка 57,8 Вт/(м·К).

Устранение данных недостатков возможно с применением покрытия на основе оксида циркония, ZrO_2 . Данный материал обладает аномально низкой теплопроводностью в 2,5 Вт/(м·К), при этом обладая достаточной температурой плавления для его применения в выше описанных случаях, 2715 °С.

Препятствием к формированию покрытия из ZrO_2 на матрице из ZrB_2 является разница коэффициентов теплового расширения (КТР) данных материалов. У ZrB_2 коэффициент теплового расширения равен $6.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [4], у ZrO_2 величина коэффициента теплового расширения составляет $12.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [5]. Данное различие в КТР рассматриваемых керамик не дает получить покрытие путем непосредственного спекания их в печи. Нанесение оксида циркония на диборид циркония возможно лишь методами химического и физического осаждения вещества из газа, методом искрового плазменного спекания, а также с использованием технологии горячего прессования.

Цель работы – создание композиционного материала с комплексной теплопроводностью, где фронтальный теплозащитный слой обладает большей температурой плавления, но также и большей теплопроводностью, а тыльный слой, обращенный к основной конструкции – низкой теплопроводностью.

Экспериментальная часть. Образцы из ZrB_2 были получены холодным одноосным прессованием с последующим отжигом при 1600 °С в вакууме. Для улучшения смачиваемости была проведена обработка холодной плазмой в течение 60 с при частоте обработки 1 000 Гц, энергии плазмы 0,32 Дж. Покрытие наносилось окунанием образцов в суспензию с субмикронным порошком ZrO_2 . Окончательное спекание керамик ZrB_2 – ZrO_2 осуществлялось под давлением 5 МПа при температуре 1800 °С в вакууме. Рентгенофазовый анализ исследуемых керамик осуществлялся на поверхности и последовательно на глубине 25, 50 и 75 мкм под поверхностью после шлифовки с помощью тонких алмазных паст.

Результаты. Получены пористые образцы ZrB_2 – SiC , пористость которых составила 48 % без применения добавок для спекания, способствующих повышению пористости. Полученное покрытие является градиентным, что подтверждается рентгенофазовым анализом, рисунок 1. Фазовый состав поверхности исследуемых керамик представлен ZrB_2 и кубической модификацией ZrO_2 (52,13 %). На глубине 25 мкм от поверхности суммарная относительная интенсивность рефлексов кубического оксида циркония составляла 31,88 %, на глубине 50 мкм 3,64 %, а на глубине 75 мкм менее 1,5 %.

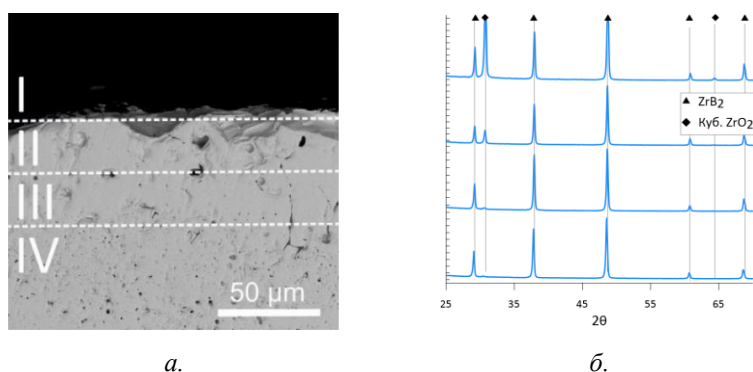


Рис. 1. а. Микроструктура; б. Фазовый состав исследуемой керамики

Заключение. Показана возможность формирования поверхностного градиентного покрытия иммерсионным методом, где материал матрицы, ZrB_2 , материал покрытия – ZrO_2 , обладают различным коэффициентом теплового расширения. Исследование микроструктуры показало, что сформированное

покрытие отличается большей плотностью, чем матрица, а интерфейс матрица-покрытие характеризуется отсутствием дефектов в виде несплошностей и трещин. По результатам рентгенофазового анализа видно, что структура полученного покрытия имеет переходный, градиентный состав от поверхности образца к его центру.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0009.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Monteverde F., Bellosi A., Guicciardi S. Processing and properties of zirconium diboride-based composites // Journal of the European Ceramic Society. – 2002. – Vol. 22., No. 3. – P. 279-288.
2. Yin Hai Z. H. U. et al. Review on active thermal protection and its heat transfer for airbreathing hypersonic vehicles // Chinese Journal of Aeronautics. – 2018. – Vol. 31., No. 10. – P. 1929-1953.
3. Zhang M. et al. Application of ZrB₂ thin film as a low emissivity film at high temperature // Applied Surface Science. – 2020. – Vol. 527. – P. 146763.
4. Kovalev D. Y. et al. Thermal expansion of micro-and nanocrystalline HfB₂ // High Temperature. – 2019. – Vol. 57., No. 1. – P. 32-36.
5. Properties: Zirconia - ZrO₂, Zirconium Dioxide [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.azom.com/properties.aspx?ArticleID=133> (дата обращения: 10.02.2023).