УДК 669.162.238

И. Русу, д. т. н., доц.; С. Георгеску; К. Бачиу, д. т. н., проф.; Б. Аурелиан

МНОГОСЛОЙНЫЕ ТЕРМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ В РЕЗУЛЬТАТЕ ПРИМЕНЕНИЯ APS- И HVOF-ТЕХНОЛОГИЙ

Статья рассматривает технологические параметры метода плазменного нанесения защитного слоя. Предложена методика нанесения промежуточного слоя (100 % металла) с помощью последующих защитных слоев в атмосфере аргон-водород посредством плазменной струи, генерированной плазмотроном METCO7M. Выполнен анализ электронных изображений керамических защитных слоев, нанесенных на поршни дизельных двигателей.

В статье рассматриваются результаты анализа химического состава многослойного защитного барьера на основе Me/MeCrAIY. Статья содержит изображения, иллюстрирующие результаты качественного анализа слоев стабилизированного циркония с Y и Mg_4O_2, а также рентгеновские дифрактограммы и химический состав нанесенных слоев.

***Ключевые слова**: многослойные термические барьеры, метод смешанного нанесения покрытия.*

1. Вступление

Многослойная защита осуществляется посредством последовательного нанесения металлических и чистокерамических порошков либо смеси. Как правило, наносятся 5 различных слоев, начиная со слоя чистого металла и заканчивая чистой окисью. Чем больше количество слоев, тем более эффективной является термическая защита. В процессе нанесения покрытия уменьшают содержание металла с 100 % до 0 % и увеличивают оксиды керамики до 100 %. Эта методика позволяет избежать появления трещин в защитном слое вследствие различных коэффициентов объемного расширения при нагреве.

2. Технологические параметры микроионизированных порошков при использовании метода плазменного нанесения

Технология плазменного нанесения является сложной, включает множество параметров применяемых в данном процессе. Передача материала из бункера осуществляется посредством инжектирования частичек порошка перпендикулярно потоку плазмы или против потока, на выходе из сопла, используя транспортирующий газ. Частички порошка должны инжектироваться в средину плазменного потока до полного расплавления порошка. После нескольких миллисекунд пребывания в средине источника тепла, частички распыляются в виде небольших капель, имеющих скорость примерно 2 М, и достигают поверхности нижнего слоя, образуя очень пластичные слои. Лучшие характеристики нанесения слоев определяются рядом параметров: расстоянием металлизации, охлаждение пламени, размерами порошка, скоростью инжекции, количеством проходов.

Основными параметрами металлизации являются:

- Плазма: степень вакуума, состав газа, состав струи плазмы, скорость;
- Пламя: скорость движения, расстояние напыления;
- Инжектор: поток транспортирующего газа, поток порошка;
- Порошок: грануляция, размер, форма гранул, распределение скорости инжекции, время плазмообразования;
- Первый слой: температура, контроль остаточного напряжения, скорость удара частичек.

Для нанесения покрытия используется плазмотрон METCO7M, имеющий следующие характеристики: плазмотрон типа 7MB, форсунка типа GH (3); отверстие для подачи порошка = 2, расстояние нанесения порошка 4÷7дюйма, давление аргона – 80 psi; давление кислорода – 20 psi; электрическая дуга – 500 A, 70 V; КПД 60 %.

3. Метод смешанного нанесения покрытия высокоскоростным газопламенным напылением (High Velocity Oxygen Fuel, HVOF) и плазменного напыление в атмосфере воздухе (Air Plasma Spraying, APS)

Мы рассмотрим нанесение переходного слоя (100% металла) с помощью процесса HVOF; другие слои наносятся в атмосфере аргон – водород, используя плазменную струю, которая генерируется плазмотроном METCO7M.

Данный метод смешанного покрытия позволяет обеспечить максимальную адгезию переходного слоя с минимальной пористостью, применяя HVOF-метод и обеспечивает расплавление керамических материалов посредством APS-метода.

Порядок выполнения технологических операций следующий:

- обезжиривание;
- пескоструйная очистка;
- нанесение промежуточного слоя методом HVOF;
- напыление керамического слоя посредством плазменной струи.

Пескоструйная очистка – это операция, необходимая для улучшения механической сцепляемости наносимого слоя. Данная операция выполняется в специальной камере металлизирующего устройства METCO.

Давление воздуха составляет примерно 3, 5 бар и обдув осуществляется EF корундом, размер зерна – 60÷80. Угол проекции струи обдува – 0÷30°. Чтобы избежать коррозии металлической очищенной поверхности, рекомендуется начать металлизацию не позднее чем через 2 часа.

Таблица 1 содержит названия типов порошков, которые потенциально могут быть использованы.

Таблица 1

Типы порошка

	Тип порошка	Коммерческие названия	Характеристики и сферы применения
1.	Co32Ni21Cr8A10,5Y	AMDRY 995C	Аэрокосмическая отрасль
2.	$ZrO_220Y_2O_3$	Metco 202NS	Для защиты слоев при высоких температурах
3.	65MgZr0_3,26Ni 7Cr 2A1	M441NS-1	Используется в качестве промежуточного слоя
4.	24Mg0ZrO_2	METCO210	
5.	NiCr 80/20	MTS 5644	

Известно, что имеет место низкая адгезия переходных слоев типа MeCrA1Y с керамическими слоями метастабильного циркония, полученных в результате процесса плазменной металлизации. Чтобы увеличить сцепляемость переходных слоев, особенно в условиях термического удара, мы использовали устройство HVOF-типа, работающее на принципе сверхзвуковой струйной металлизации.

Если используется HVOF-метод, то величина адгезии удваивается, по сравнению с результатами, полученными в результате использования метода металлизации посредством плазменной струи, также существенно уменьшается пористость.

Таблица 2

Рабочие параметры

Установленная мощность	35 кВт
Сила тока	800А
Рабочее напряжение	45В
Расход аргона	40 л/мин
Расход водорода	2 л/мин
Расстояние	7 см
Скорость частиц в струе	226 м/с
Температура нагревания порошка	2 800 ºС

Метод, который мы использовали, позволяет получать высокопрочные, коррозийно-стойкие, износостойкие защитные слои, используемые в высокоточных деталях приборов.

С технологической точки зрения, к этой категории деталей мы можем отнести штампы и детали из композитных материалов, использующих алюминий, которые применяются в лабораторном оборудовании.

Результаты исследований представлены на рис. 1. Полученные образцы можно использовать для сравнительного анализа результатов исследований.

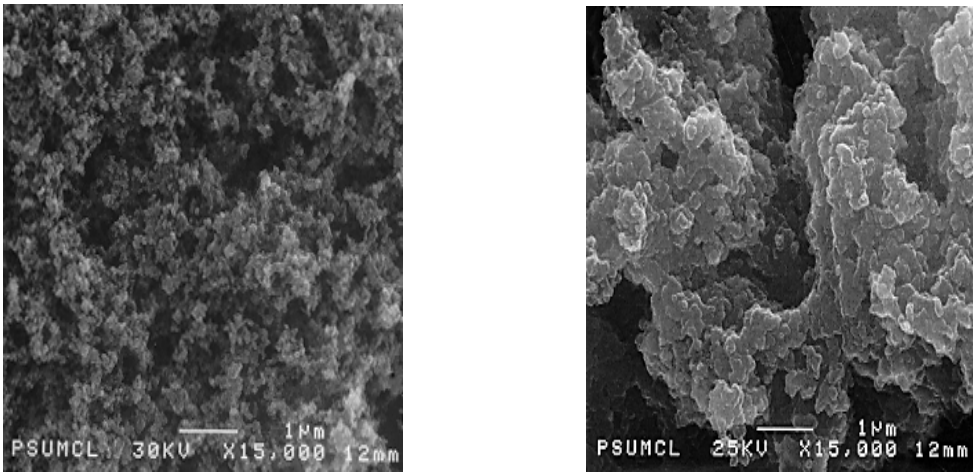

Рис. 1. Изображения нанесенного керамического барьера на поршнях дизельного двигателя. Европейская программа EUROCERAM: а) остаточное нанесение углеводородов, агломерированных в порах керамического материала, нанесенного на головку цилиндра; б) более мягкий и однородный слой, нанесенный на кромки поршня в зонах посадки.

Термический защитный керамический барьер выполнен с толщиной примерно 11 микрон, размер зерен составлял от 0,5 до 1 микрона в гомогенных слоях. Обеспечивается возможность ограничения открытой пористости и незначительная диффузия кислорода в нанесенном слое.

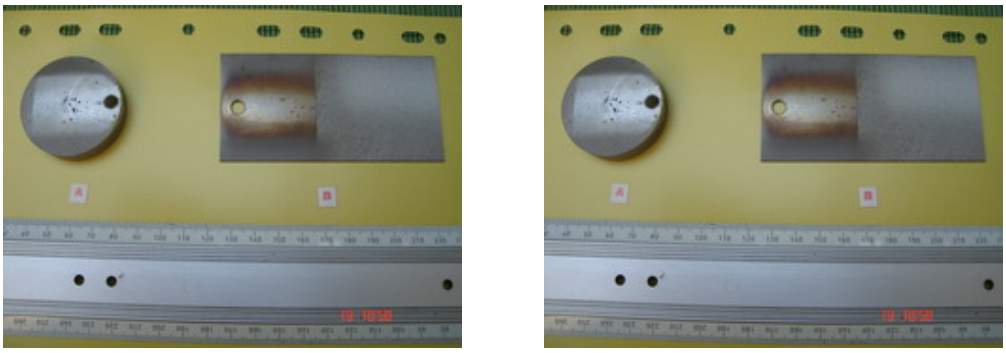

Рис. 2. Тестирование процесса нанесения слоев на круглые и плоские образцы

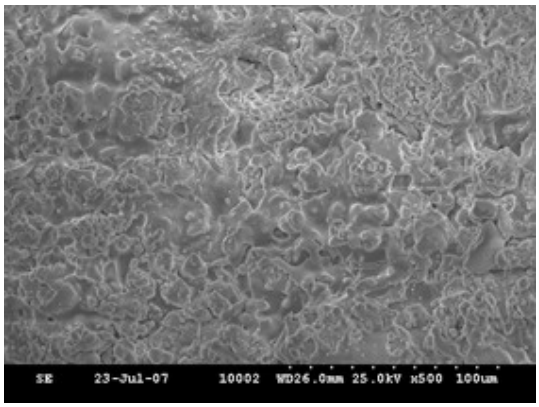

Рис. 3. Нанесенный слой стабилизированного циркония (электронная фотография x500).

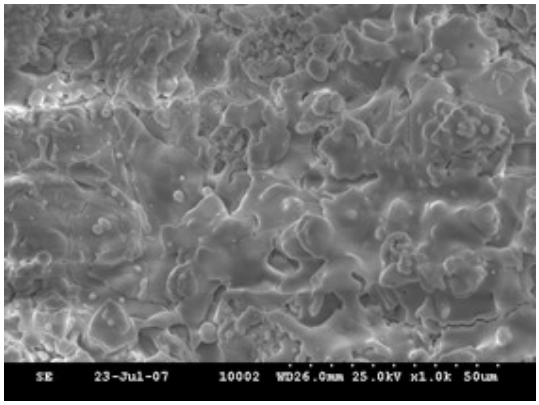

Рис. 4. Нанесенный слой стабилизированного циркония Y_2O_3 (электронная фотография x1000).

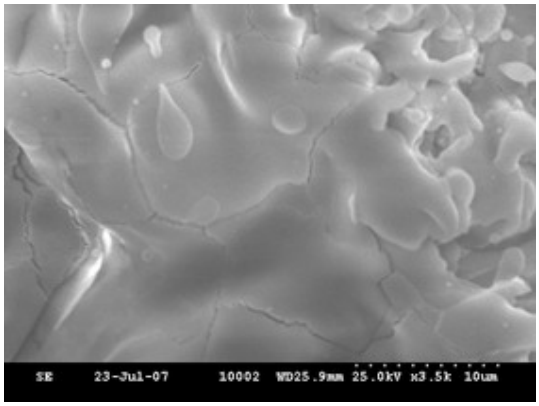

Рис. 5. Нанесенный слой стабилизированного циркония Y_2O_3 (электронная фотография x3500). На последнем нанесенном слое можно заметить сеть микротрещин.

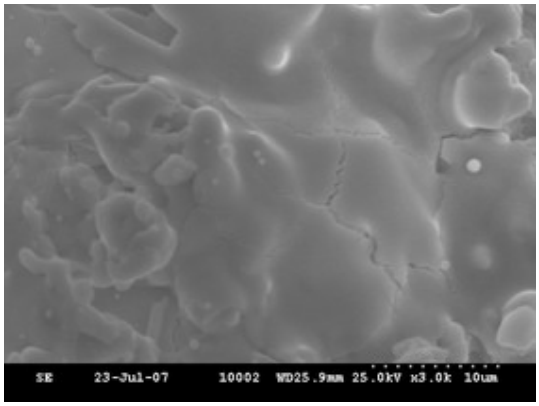

Рис. 6. ZrO_2-Y_2O_3 наносится методом плазменного распыления (электронная фотография x3500). В последнем слое сеть микротрещин островками покрывает всю поверхность керамического слоя.

На рис. 3 можно заметить однородность нанесенного керамического слоя. По сравнению с имеющимся методом, предложенная технология обладает термической стабильностью и хорошая механическая износостойкость слоя, причем пористость и микротрещины составляют примерно 10 – 20 % от объема керамического слоя.

4. Анализ химического состава многослойного термического барьера

Для того, чтобы создать и испытать новые защитные слои, нанесенные на головки поршня, нам необходимо вначале изучить материалы, характеристики которых соответствуют условиям, которые возникают при работе двигателя внутреннего сгорания.

Следовательно, мы предлагаем, на первом этапе, использовать бикерамические и многослойное покрытие FGM типа, соответственно Me/MeCrAlY. Эти слои могут иметь следующий состав $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ или MoCrA1Y90% +Al_2O_3 10% и $ZrO_2Y_2O_3$.

Эти типы многослойных структур могут привести к ухудшению нанесенных керамических слоев, устойчивости к термическому воздействию. Важной проблемой, которую необходимо решить в случае применения данного технологического метода является создание промежуточного (сцепляющего слоя), который может быть нанесен на алюминиевую основу поршня, а также для нанесения керамического слоя.

Технологической альтернативой является создание определенного защитного сплава на основе твердого раствора, с комплексными соединениями (типа Al-Ni), совместимыми с алюминиевой подложкой и устойчивыми в экстремальных условиях работы камеры сгорания дизельного двигателя.

Мы представим результаты дифрактографического и качественного анализа нанесенных слоев.

На рис. 7, 8 представлены характерные пики результатов качественного анализа слоев циркония, стабилизированных иттрием и MgO_2, нанесенных в ходе проведения анализа. Рис. 9 показывает относительно однородные распределения элементов в соответствующих слоях.

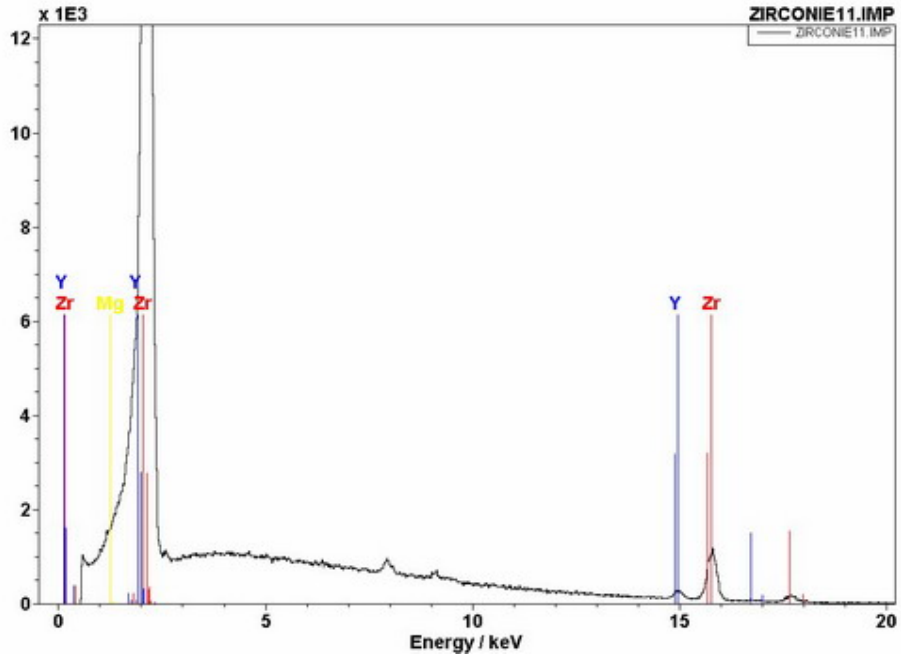

Рис 7. Характеристические пики. Изображение полученных результатов качественного анализа слоев циркония, стабилизированных иттрием и MgO_2.

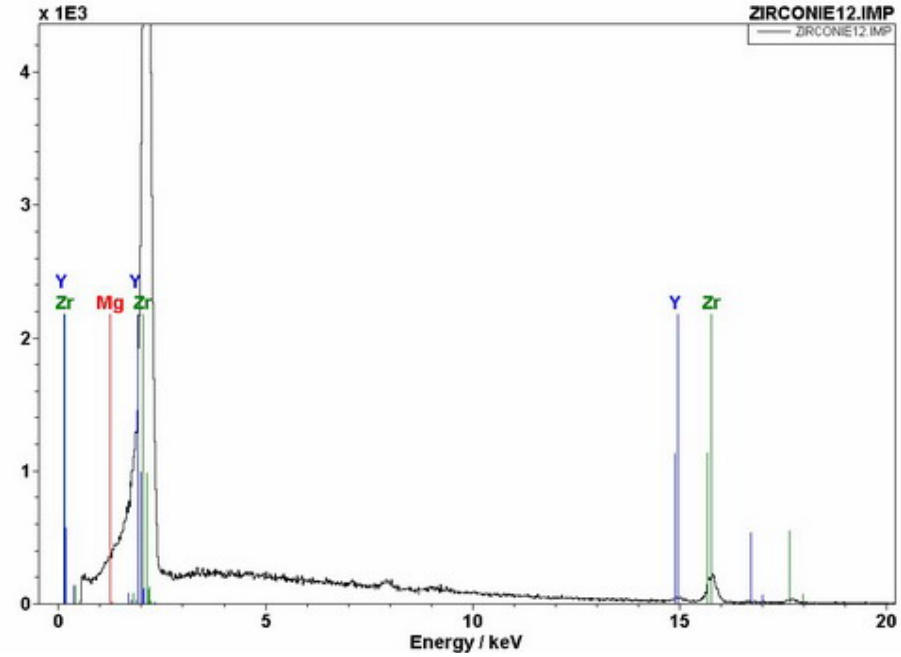

Рис. 8. Характеристические пики. Изображения полученных результатов качественного анализа слоев циркония, стабилизированных иттрием и MgO_2.

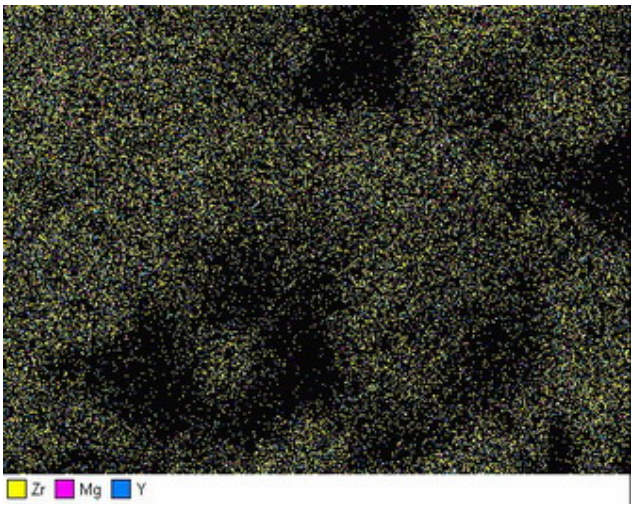

Рис. 9. Изображение распределения элементов, полученное в результате качественного анализа слоев циркония, стабилизированных иттрием и MgO_2.

На рис. 10 изображены характеристические пики тетрагональных и кубических фаз слоев циркония, под углом 2θ в k-α излучении медного и никелевого фильтра, полученные с использованиям прикладных программ.

Мы установили, что продукты реакции являются результатом последовательной обработки поверхности алюминиевого сплава после обработки 20 % раствором $Al(OH)_3$-(85%) H_3PO_4 в растворе содержащем 20% дистиллированной воды, они не могут быть идентифицированы диффракционым методом на поверхности нанесенного слоя.

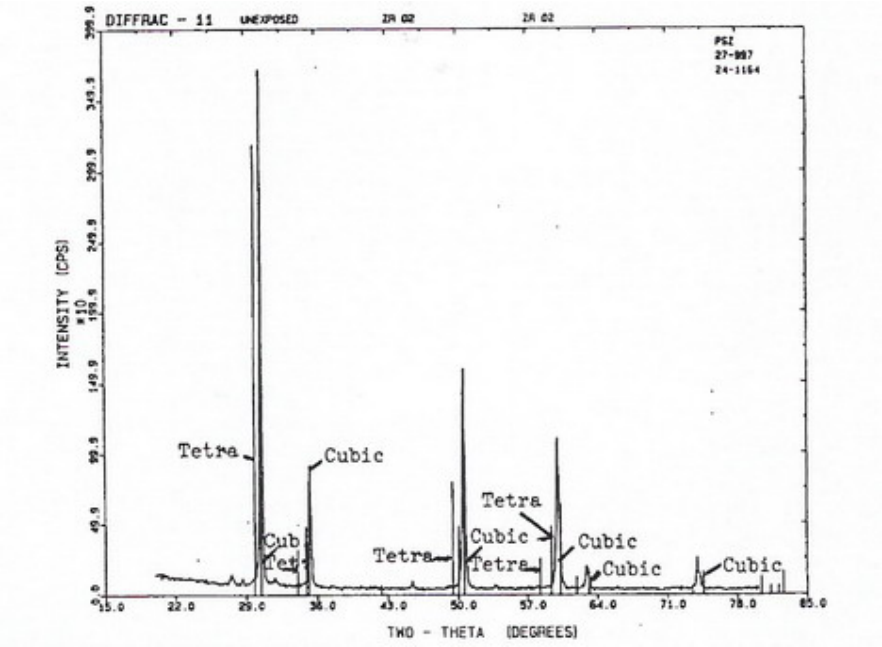

Рис. 10. Рентгеновские дифрактограммы нанесенных слоев. Показаны изображения характеристических пиков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Andritschky M., Teixeira V., Adherence of combined physically vapor-deposited and plasma-sprayed ceramic coatings Surface and Coatings Technology 76-77, 1995, p.101-105;

2. Steffens H. D., Babiak Z., Gramlich M., Some Aspects of Thick Thermal Barrier Coating Lifetime Prolongation, Journal of Thermal Spray Technology, 8(4), 1999, p. 517-522;

3. Yonushonis T. M., ThichThermal Barrier Coatings for Diesel Components National Aeronautics and Space Administration Lewis Research Center Nasa Cr-187111 NASA.

4. Freitas D., Kuranaga C., Machado A.J.S., Sintese de pos de zirconia cubica policristalina, Ceramica v.45 n.291 Sao Paulo, 1999. ISSN 0366-6913.

5. Gualco C., Cordano E., Fignino F., Gambaro C., Ahmaniemi S., Tuurna S., Mäntylä T., Vuoristo P.,An improved deposition process for very thick porous Thick Thermal Barrier, Proceedings of the International Thermal Spray Conference, 2002, p. 195-201.

6. Rejda E. F., Socie D.F., Deformation behavior of plasmasprayed thick thermal barrier coatings Surface and Coatings Technology 113, 1999,p.218-226.

7. Stover D., Funke C., Directions of the development of thermal barrier coatings in energy applications, Journal of Materials Processing Technology, 92-93, 1999, p.195-202.

8. Yonushonis T. M., ThichThermal Barrier Coatings for Diesel Components National Aeronautics and Space Administration Lewis Research Center Nasa Cr-187111 NASA.

9. Zhu, Dongming and Miller R. A.: Development of Advanced Thermal and Environmental Barrier Coatings Using a High-Heat-Flux Testing Approach. Presented at the 27th Annual International Conference on Advanced Ceramics and Composites, Cocoa Beach, FL, 2003.

Ион Русу – д. т. н., доцент, факультета материаловедения и инженерии, тел.: 0232-278688, e-mail: vrusu 2003@yahoo.com

Сильвия Георгеску – факультета материаловедения и инженерии, тел.: 0232-278688

Константин Бачиу – д. т. н., профессор, декан факультета материаловедения и инженерии, тел.: 0232-278680, e-mail: constantin baciu_2004@yahoo.com
Технический университет «Джорджа Асахи», г. Яссы, Румыния.

Бузану Аурелиан – научный сотрудник научно-исследовательского центра SC. METAV-R&D SA, Бухарест, Румыния.