

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

УДК 621.357

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОРОШКИ ИЗ ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ $TiO_2-SiO_2-Al_2O_3-ZrO_2$ С НАНОРАЗМЕРНЫМИ ИНГРЕДИЕНТАМИ ДЛЯ ГАЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

*д-р техн. наук, с.н.с. Н.А. РУДЕНСКАЯ, д-р техн. наук проф. Ф.И. ПАНТЕЛЕЕНКО,
канд. техн. наук, доц. В.И. СОРОГОВЕЦ, Н.Л. КРАВЧЕНКО, Н.В. СОКОЛОВА,
Е.Ф. ПАНТЕЛЕЕНКО (Полоцкий государственный университет)*

Представлены экспериментальные результаты по получению новых композиционных полидисперсных порошков, содержащих оксиды $TiO_2-SiO_2-Al_2O_3-ZrO_2$, в условиях низкотемпературной плазмы. Проведены исследования морфологии, состава и структуры частиц с использованием оптической и электронной микроскопии, рентгенофазового и микрорентгеноспектрального методов анализа. Показана возможность синтеза и ультрадисперсных частиц с кристаллической структурой, и аморфно-кристаллических оболочковых и гранулярных микрокомпозитов дисперсностью 10 - 100 мкм.

Введение

Газотермическое напыление является одним из ведущих технологических процессов в современной промышленности, позволяющих обеспечить высокое качество выпускаемой продукции и требуемую производительность труда. Несмотря на широкое использование технологий газотермического напыления, применение композиционных материалов в машиностроении, оборонной и нефтехимической промышленности, космической технике ограничено низкой работоспособностью деталей в условиях воздействия переменных механических и термических нагрузок абразивного, гидро- и газоабразивного изнашивания. Успешное решение такой проблемы возможно при использовании композиционных порошков специального назначения.

Цель создания композитов состоит в том, чтобы достичь комбинации особых свойств, не присущих каждому из исходных материалов в отдельности. Плазмохимический метод позволяет формировать композиционные сферические беспористые частицы, состоящие из микро- и нанообъемов гранулярной и оболочковой формы с изолирующим модификатором различного химического и фазового состава и структуры (от кристаллической до аморфной). Главная особенность таких частиц - сочетание в одном материале уникальных свойств как градиентных, так и многослойных композитов. В результате достигается качественное улучшение всего комплекса физико-механических и эксплуатационных характеристик тяжело нагруженных деталей, упороченных покрытиями из композиционных порошков.

Из различных классов керамических материалов (карбидов, боридов, нитридов, оксидов) в данной работе использовали оксиды, так как именно они характеризуются оптимальным набором свойств для создания многофункциональных композитов. К таким свойствам можно отнести термодинамическую устойчивость, достаточно высокую температуру плавления, минимальную растворимость в расплавах сплавов и интерметаллидной матрицы.

Температурные градиенты, инициируемые процессами нанесения покрытий, являются причиной формирования метастабильных кристаллических и аморфных фаз, существенно влияющих на адгезионную прочность напыленных слоев - важнейшее свойство, определяющее устойчивость защитных покрытий к воздействию ударных нагрузок.

Анализ известных из литературы экспериментальных исследований показывает, что процесс соединения оксидной керамики с металлом, как правило, энергетически более легко осуществим [1 - 3], чем процесс соединения чистых оксидов с металлами и определяется следующими параметрами:

1. Степень аморфизации керамики. Так эксперименты по сварке [1] керамики, состоящей из 13 % SiO_2 , 1,65 % CaO , 0,2 % Na_2O (с общим содержанием стеклофазы 20 - 25 %) и керамики, не содержащей аморфную фазу, с титаном, свидетельствуют о более высокой прочности соединения в первом случае.

2. Состав аморфной фазы. В равных условиях большую скорость ползучести имеет керамика, содержащая наряду с SiO_2 оксид алюминия [1,2]. При высоких температурах оксид алюминия и кремнезем образуют эвтектику, в результате чего увеличивается количество аморфной составляющей композиции.

3. Микроструктура керамики (размер зерен; распределение аморфной фазы: в монослоях, в материале матрицы, во включениях). Известно [1,3], что с уменьшением размеров зерен керамики прочность соединения её с металлами существенно возрастает.

Композиции, имеющие в своей структуре аморфизирующиеся при напылении фазы, интересны при создании покрытий различного назначения, отличающихся высокими прочностными свойствами.

Условия эксплуатации современной техники требуют новых решений в плане использования композиционных материалов и оригинальных методов формирования покрытий, так как создание универсальных напыленных слоев, стойких к воздействию нескольких видов нагрузок одновременно, представляет собой трудновыполнимую задачу.

Из последних технологических разработок необходимо отметить следующие:

- синтез композиционных материалов ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO}$) в высокочастотной индукционной плазме в виде частиц размером до 500 нм [4], проводимый по механизму испарения-конденсации и позволяющий получать порошок с однородным химическим и фазовым составом;
- получение качественных покрытий из меди и нержавеющей стали толщиной около 100 мкм на металлических подложках с помощью высокоскоростного плазменного потока, создаваемого гибридным магнитоплазменным ускорителем [5]. Метод обеспечивает сверхглубинное проникновение в подложку не отдельных частиц, а кумулятивных струй на глубину внедрения;
- микроплазменная технология, предложенная компанией Microplasmic Corporation (США) и применяемая для защиты поверхности деталей оксидными материалами ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{MgO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaO}$) [6], позволяющая формировать покрытия на изделиях практически без изменения их размеров. Новая технология может быть использована для алюминиевых сплавов любого состава и для нанесения твердых покрытий на внутренние поверхности цилиндрических, конических или сферических полых изделий; позволяет получать керамические покрытия высокой прочности и большой толщины, что создает возможность замены тяжелых металлических сплавов или дорогостоящих композитных материалов;
- формирование полиоксидных структур на поверхности твердого сплава ВК8 при высокотемпературном окислении импульсной лазерной обработкой [7]. Износостойкость твердых сплавов, упрочненных полиоксидами, увеличивается на 15 - 30 % при обработке хромоникелевой стали.

Рассматривая направления развития материаловедения, следует отметить, что большое внимание уделяется аморфному и наноструктурному состоянию композиционных материалов. Это объясняется уникальным сочетанием их специальных свойств. В последнее десятилетие получены самые различные составы поликристаллических сплавов, упрочненных наноразмерными частицами карбидов, нитридов, интерметаллидов и др.; металлические аморфные сплавы таких систем, как Cu-Zr-Ti, Ti-Ni-Zr-Cu, Nd-Fe-Al, Pd-Cu-Si, Pt-Fe-Al, сплавы на основе железа, циркония, молибдена, вольфрама, хрома, марганца, рения и др.; сплавы железа с неметаллами (B, S), [8-11].

Среди оксидных материалов наиболее популярными в технологиях нанесения защитных покрытий продолжают оставаться Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 .

Предложены новые составы ситалловых стекломатриц для жаростойких покрытий [12], стекломатриц для изготовления медицинских имплантантов [13] на основе Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , керамических мембран с селективными слоями на основе SiO_2 , TiO_2 и ZrO_2 [14].

При плазменном напылении порошков, особенно многокомпонентных, инициируются сложные неравновесные процессы, изучение которых требует использования большого количества дополнительного оборудования и значительных трудозатрат. В связи с этим, а также по причине отсутствия литературных данных о фазовых превращениях в тройных оксидных композициях напыление защитных покрытий из оксидной керамики ведут в основном из двухкомпонентных оксидных систем, среди которых можно выделить следующие:

1. Материалы на основе Al_2O_3 [15 - 18]. Преимущественно это композиции с TiO_2 , в которых функциональное назначение оксида алюминия заключается в обеспечении повышенной износостойкости покрытий, диоксида титана - в обеспечении адгезионной прочности напыленного покрытия к основному металлу. Композиции такого состава получают в основном спеканием из оксидов с последующим дроблением (порошки марки OT фирмы «Metco») либо путем плакирования диоксида титана гидроксидом алюминия из растворов (рекомендации ИПМ, г. Киев, по изготовлению порошков и фирмы Plasmadyne по нанесению покрытий, которые используют для упрочнения пар трения, работающих в условиях высоких контактных нагрузок и агрессивных сред). Существует интерес к системам $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, хотя в практике газотермического напыления эти композиции пока не нашли широкого применения.

2. Материалы, содержащие TiO_2 [19-21].

Основными зарубежными производителями порошка TiO_2 для напыления являются фирмы Metco Ltd, Nihon Abrasion Ltd, Lonza-Werke. Покрытия из TiO_2 , нанесенные газотермическими методами, используют в электронной, оборонной промышленности.

3. Материалы на основе ZrO_2 [22 - 27].

Главным образом это композиции, стабилизированные Y_2O_3 . Для стабилизации кубической модификации диоксида циркония используют также оксиды кальция, магния, иттрия, образующие с ZrO_2 твердые растворы. Плазменные и детонационные покрытия $ZrO_2-Y_2O_3$, $ZrO_2-Al_2O_3$, ZrO_2-TiO_2 , $ZrO_2-Fe_2O_3-Y_2O_3$, $ZrO_2-NiO-Y_2O_3$, $ZrO_2-Y_2O_3-Bi_2O_3$, ZrO_2-CeO_2 являются основными упрочняющими материалами в авиационной промышленности и космической технике.

Автором [25] предложен метод синтеза из раствора композиции $ZrO_2-Y_2O_3$ в виде наноразмерных частиц. В работе [27] представлены результаты исследований ультрадисперсных порошков ZrO_2 , синтезированных плазмохимическим методом, с частицами в виде полых сфер

Достаточно широко используются покрытия на основе циркона [26, 28] и смеси Al_2O_3 с $ZrSiO_4$ в соотношении 1:1, из которых в процессе плазменного напыления формируются термостойкие покрытия с высокой твердостью.

4. Материалы, содержащие SiO_2 .

Диэлектрические слои на основе диоксида кремния находят все большее применение в качестве изолирующего и конструкционного материала при производстве структур кремний-на-изоляторе, интегральных схем и других изделий электронной техники [4, 26].

Большое внимание уделяется проблемам получения и исследования изолированных наночастиц и ультрадисперсных систем, в том числе содержащих оксиды [25, 28, 29 - 32]. Наносостояние вещества как особое неравновесное состояние представляет интерес в плане создания материалов с уникальными свойствами (высокой прочностью и пластичностью, повышенной низкотемпературной пластичностью, циклической прочностью, износостойкостью и др.).

Нами впервые в практике создания керамических материалов разработаны плазменные покрытия из оксидной композиции $TiO_2-SiO_2-Al_2O_3-ZrO_2$, устойчивые к воздействию ударных нагрузок [33 - 36].

Цель данной части исследований состояла в изучении процессов плазмохимического синтеза полидисперсного порошка $TiO_2-SiO_2-Al_2O_3-ZrO_2$, содержащего наноструктурные ингредиенты.

Методы получения и исследования композиционных порошков

Композиционный порошок из оксидов TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 получали в потоке ионизированного газа на универсальной плазменной установке конструкции ИМЕТ им. А.А. Байкова, модернизированной нами для получения порошков с аморфной и аморфно-кристаллической структурой. В состав установки входят следующие основные узлы: плазменный генератор, реакторная колонна, порошковый питатель, система подачи газа, пульт управления пускорегулирующей и измерительной аппаратурой, вакуумный насос для предварительного вакуумирования, источник питания (сварочный источник постоянного тока с напряжением холостого хода 150 - 160 В). Рабочие газы — аргон, водород, смесь воздуха с природным газом. Существуют возможности предварительного вакуумирования рабочей камеры, очистки газа в фильтрах, подачи исходного порошка одновременно из двух бачков-питателей, регулирования угла ввода порошка с помощью специального устройства. Плазмохимический метод позволяет реализовать механизм испарения-конденсации материала в сочетании с широкими возможностями управления его составом и структурой.

Морфологию частиц и состояние их поверхности оценивали с помощью спектрального электронного микроскопа BS-301 производства фирмы «Тесла». Рентгеновский фазовый анализ проводили на трансмиссионном дифрактометре Stadi P в CuK_α излучении с использованием порошкообразных стандартов JCPDS-ICDD. Микроструктуру частиц порошков изучали металлографическим методом на микроскопе «Neophot-21». Микрорентгеноспектральный анализ образцов выполняли на микроанализаторе MS-46 фирмы «Сатеса» с применением программного пакета SKAN для количественного анализа. Микродюротметрические исследования проводили на микротвердомере ПМТ-3.

Результаты исследований

Сравнительный анализ морфологии и фазового состава частиц исходного конгломерированного порошка и модифицированного в плазменном потоке показал, что частицы оксидной керамики изменяют свою форму и структуру. Исходные конгломераты неправильной формы в потоке ионизированного газа сфероидизируются и уплотняются. Частицы до и после обработки в струе низкотемпературной плазмы приведены на рис. 1, а, б (см. цветную вклейку).

Степень сфероидизации - один из важнейших параметров порошка, обеспечивающих его высокую текучесть, что важно при транспортировке порошка в дозирующих устройствах плазменного напыления. Этот параметр также обуславливает высокие физико-механические характеристики и качество покрытий. В результате проведенных исследований установлено, что для данного материала степень сфероидиза-

ции составляет 95 - 97 % (см. рис. 1, б), а это является более чем достаточным для обеспечения высокой производительности процесса напыления. Гранулы, имеющие размеры менее 100 мкм (рис. 2, а), характеризуются идеально гладкой поверхностью в отличие от частиц размером более 100 мкм, которые также подвержены сфероидизации, однако их поверхность рельефна (рис. 2, б, в), что может быть объяснено недостаточным прогревом твердых микрочастиц.

Металлографические исследования свидетельствуют о том, что частицы исходного порошка имеют вид гранул произвольной формы и структуру конгломератов, состоящих из дисперсных зёрен неправильной формы, разделённых материалом связки (см. рис. 1, а). В ходе обработки в потоке низкотемпературной плазмы наряду с модифицированием структуры частицы приобретают высокую плотность. По структуре полученные частицы можно разделить на две группы: 1) гомогенные с аморфной структурой, их количество составляет 30,82 % от общего числа частиц обработанного порошка; 2) гетерогенные, которые условно разделены на два вида: плакированные и конгломерированные. Плакированные частицы (рис. 3, а) содержат одно центрально-ориентированное ядро, состоящее из материала исходных дисперсных зёрен, и аморфную оболочку, образованную из материала связки. Ядра этих частиц имеют значительно большие размеры (от 13 до 32 мкм), чем исходные зёрна (до 2-3 мкм). Доля плакированных частиц в исследованном объеме составляет 23,79 %. Конгломерированные частицы (рис. 3, б) содержат два и более ядер сферической формы различных размеров, хаотично расположенных в объёме аморфной матрицы, причём размер ядер существенно меньше, чем в плакированных (3-15 мкм). Количество частиц-конгломератов составляет 45,98 % от общего числа анализируемых частиц.

Рассматривая в целом закономерности структурообразования композиционных гранул и учитывая особенности нагрева и движения полидисперсных частиц в плазменном потоке, можно предположить следующий механизм их формирования. В высокотемпературной зоне плазменной струи дисперсные частицы расплавляются, а в частицах средней и крупной фракций расплавляется только материал связки. Вследствие различия скоростей движения полидисперсных частиц происходят их столкновения с последующей коагуляцией-коалесценцией. Конвективные потоки, возникающие в частицах, приводят в движение дисперсные твердые зерна и способствуют укрупнению последних. В зависимости от степени расплавленности материала-связки формируются частицы с центрально- и объемно-ориентированными ядрами. Исходя из этого и на основании полученных экспериментальных данных можно утверждать: частицы средних фракций имеют структуру оболочкового композита, а частицы крупных фракций - гранулярного композита.

Среди полидисперсной композиции выделены полностью аморфизированные частицы или плакированные с частичной аморфизацией, поверхность которых покрыта тонкой оболочкой, состоящей из дендритообразных кристаллитов (см. рис. 2, г). Определить состав такой оболочки использованными в работе методами не удалось.

Микрорентгеноспектральный анализ составил большую часть программы исследований, выполненных с целью изучения закономерностей фазо- и структурообразования композиционных оксидных частиц. На рис. 4 представлены результаты качественного и количественного анализа гранул, содержащих оксиды титана, кремния, алюминия и алюмосиликатные включения. Конгломерированная частица состоит из дисперсных зерен указанных компонентов. Микрооксидные зерна достаточно равномерно распределены по сечению частицы. Слева показан фрагмент материала связки, содержащий в основном диоксид кремния.

Типичное распределение титана, кремния, алюминия по сечению композиционных частиц иллюстрирует рис. 5. Общий характер распределения оксидных фаз по сечению гранулы показан на рис. 6, который подтверждает равномерное их распределение в поперечном сечении микроконгломерата.

Количественное соотношение фаз, содержащихся в отмеченных на сканограмме точках 1, 2, 3 (см. рис. 4, б) показано в таблице. В целом по составу среди микрочастиц конгломерата можно выделить три группы включений: содержащие в основном TiO_2 или SiO_2 и содержащие одновременно Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 . Более дисперсными, как показали исследования, являются зерна второй и третьей групп. Идентификация микрочастиц, составляющих конгломерат, с частицами - продуктами плазмохимического синтеза свидетельствует о том, что микрочастицы первого и второго составов представляют собой оплавленные кристаллы неправильной формы. Композиты же Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2 (фрагмент композиционной системы показан на рис. 7) отличаются ярко выраженной игольчатой структурой. Кристаллиты в виде игл с основным размером (длина игл) 30 - 150 нм существуют либо самостоятельно, либо в сочетании с округлыми ультрадисперсными образованиями, представляющими собой также наноразмерные компоненты. В работах [35 - 36] показано, что формирование ультрадисперсных частиц в плазменном потоке реализуется по механизму испарения-конденсации.

Результаты количественного микрорентгеноспектрального анализа

Точки	№	Элемент	Линия	Состав с учетом поправочных коэффициентов						
				K %	Fz	Fa	Ff	Fzaf	C % el.	C % ox.
Точка 1	1	Ti	Ka	6,50	1,180	1,025	0,996	1,205	7,84	13,07 TiO ₂
	2	Fe	Ka	2,50	1,196	1,006	1,000	1,203	3,01	3,87 FeO
	3	Al	Ka	12,80	1,049	1,441	0,988	1,494	19,12	36,12 Al ₂ O ₃
	4	Si	Ka	13,90	1,024	1,553	0,999	1,589	22,09	47,26 SiO ₂
	5	Zr	La	0,01	1,299	1,330	0,999	1,726	0,02	0,02 ZrO ₂
	6	O							47,93	
Точка 2	1	Ti	Ka	0,00	1,208	1,033	1,000	1,249	0,00	0,01 TiO ₂
	2	Fe	Ka	0,01	1,226	0,999	1,000	1,224	0,01	0,01 FeO
	3	Al	Ka	0,02	1,073	1,361	0,964	1,407	0,03	0,05 Al ₂ O ₃
	4	Si	Ka	37,70	1,047	1,185	1,000	1,241	46,78	100,07 SiO ₂
	5	Zr	La	0,01	1,329	1,404	1,000	1,866	0,01	0,01 ZrO ₂
	6	O							53,17	
Точка 3	1	Ti	Ka	54,53	1,102	0,992	1,000	1,093	59,60	99,41 TiO ₂
	2	Fe	Ka	0,10	1,113	1,068	1,000	1,189	0,12	0,15 FeO
	3	Al	Ka	0,08	0,982-	1,857	0,998	1,820	0,15	0,28 Al ₂ O ₃
	4	Si	Ka	0,09	0,959	1,491	0,995	1,423	0,13	0,27 SiO ₂
	5	Zr	La	0,01	1,216	1,040	0,989	1,250	0,01	0,01 ZrO ₂
	6	O							40,00	



Рис 7 Частицы с игольчатой структурой (x 30000)

Таким образом, с помощью МРСА, рентгеновского фазового и химического методов анализа установлено, что при плазмохимическом модифицировании оксидного конгломерата образуются композиционные частицы с аморфно-кристаллической структурой, при этом состав и структура ядер частиц соответствуют составу и структуре дисперсных исходных зерен, а оболочка или матричный материал аморфизируются. Сравнительные электронно-микроскопические и микрорентгеноспектральные исследования порошков различной дисперсности позволяют высказать предположение о формировании игольчатых кристаллитов из оболочек плакированных частиц или матриц гранулярных частиц, приобретающих аморфное состояние на более ранней стадии плазменного синтеза. Следует отметить, что наноразмерные ингредиенты обнаружены не только в оболочках, но и фрагментарно в ядрах композиционных частиц. Фазовый состав игольчатых ингредиентов к настоящему времени определить и удалось, однако из результатов МРСА можно предполагать, что они сформированы главным образом из Al_2O_3 и TiO_2 .

Заключение

При выполнении данной работы получены следующие результаты:

1. Синтезированы композиционные порошки из оксидной керамики $TiO_2-SiO_2-Al_2O_3-ZrO_2$ плазмохимическим методом. Проведены исследования морфологии, состава и структуры частиц. Степень сфероидизации частиц составляет 95 - 97 %. Показано, что элементарным звеном структуры оксидного конгломерата являются наноразмерные компоненты, имеющие форму игл. Из полидисперсной системы выделено три вида частиц-конгломератов в соответствии со структурными принципами. Предложен механизм формирования полиоксидных частиц сферической формы двух видов структур, оболочковых и гранулярных композитов.

2. Разработан новый состав композиционного порошка на основе оксидной керамики и предложены способы плазмохимического синтеза этой композиции с заданными свойствами, структурой и формой частиц. Новые технические решения позволяют формировать плакированные композиционные частицы типа ядро-оболочка с многофазной структурой ядра и многослойной структурой оболочки. Получен патент РФ, оформлены три заявки на изобретения РБ.

Новый композиционный порошок нанесен плазменным методом на шток компрессора высокого давления на нефтеперерабатывающем заводе в г.Мозырь и рекомендован к промышленным испытаниям.

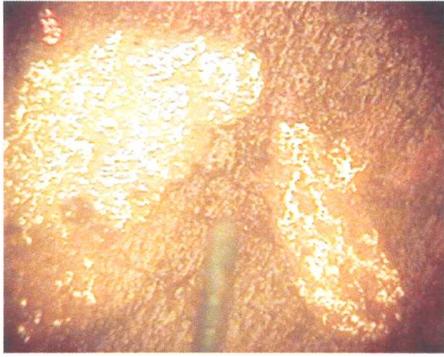
Авторы благодарны коллегам из Екатеринбурга академику Г.П. Швейкину и к.т.н. В.А. Копысову за помощь в проведении исследований.

Работа выполнена при поддержке РПФИ «Наноматериалы и нанотехнологии».

ЛИТЕРАТУРА

1. Каракозов Э.С., Котелкин А.С., Матвеев Г.М., Меркулов В.А., Шоршоров М.Х. О механизме образования соединения при сварке в твердом состоянии керамики из окиси алюминия с ниобием // Физика и химия обработки материалов. - 1968. - № 3. - С. 123 - 129.
2. Карпинос Д.М., Борисенко А.Н., Листовичная С.И. и др. Стеклокерамические покрытия для волокон, применяемых при конструировании армированных волокнистых материалов / Неорганические и органосиликатные покрытия. - Л.: Наука, 1975. - С. 265 - 273.
3. Борисенко А.И., Николаева Л.В. Тонкослойные стеклоэмалевые и стеклокерамические покрытия. - Л.: Наука, 1970.-68 с.
4. Тимошенко С.П., Прокопьев Е.П., Дьяченко С.А. Синтез мелкодисперсных порошков в высокочастотной плазме // Физика и химия обработки материалов. - 2002. - № 5. - С. 25 - 32.
5. Сивков А.А., Ильин А.П., Громов А.М., Бычин Н.В. Сверхглубинное проникание вещества высокоскоростного плазменного потока в металлическую преграду // Физика и химия обработки материалов. - 2003. - № 1,- С. 42-48.
6. Патель Дж. П., Сака Н. Микроплазменная технология нанесения алюминиевых покрытий // Металловедение и термическая обработка металлов. - 2001. - № 7. - С. 27 - 29.
7. Нестеренко В.П., Арефьев П.Т., Кондратьев А.А. Электрическая прочность полиоксидных структур, сформированных на поверхности композиционных материалов при нагревании после предварительной лазерной обработки // Физика и химия обработки материалов. - 2002. - № 5. - С. 9 - 13.
8. Пучков Ю.А., Ананьев В.А., Ларкин В.А., Березина С.Л. Структура и свойства аморфных и нанокристаллических хромоуглеродистых покрытий // Металловедение и термическая обработка металлов. - 1998.- № 10.- С. 7-9.
9. Болдохин Ю.В., Вавилова В.В., Ковнеристый Ю.К. и др. Образование нанокристаллов в системе Fe-P-Si-Mn // Доклады Академии наук. - 2000. - Т. 374. - № 5. - С. 637 - 639.
10. Дураченко А.М., Скворцова И.Б., Белова Н.В., Малиночка Е.Я. Влияние мезофазных состояний на электрохимические свойства аморфизирующихся сплавов на основе железа // Защита металлов. - 2000. - Т. 36. - № 4. - С. 361 - 365.
11. Борисов Ю.С., Коржик В.Н., Куницкий Ю.А. и др. Структурные превращения в газотермических покрытиях из сплава $Ni_{60}Nb_{40}$ при вакуумных отжигах // Порошковая металлургия. - 1986. - № 10. - С. 39-45.
12. Зубехин А.П., Лазарева Е.А., Капелюжная Н.П. Ситалловая стекломатрица для жаростойких покрытий на основе отходов // Стекло и керамика. - 2001. - № 10. - С. 29 - 30.
13. Малышева А.Ю., Белецкий Б.Н., Власова Е.Б. Структура и свойства композиционных материалов медицинского назначения // Стекло и керамика. - 2001. - № 2. - С. 28 - 31.
14. Каграманов Г.Г., Назаров В.В. Керамические мембраны с селективными слоями на основе SiO_2 , TiO_2 и ZrO_2 // Стекло и керамика. - 2001. - № 1. - С. 12 - 13.
15. Сорокин В.А., Тарасенко Ю.П., Патрикеев С.В. и др. Кинетика реакций и изменение состава при нагреве некоторых порошковых материалов и композиций для плазменных теплозащитных покрытий // Порошковая металлургия. - 1994. - № 5/6. - С. 45 - 49.
16. Лаврова Г.В., Миловзорова С.В., Плюто И.В., Белецкий В.М. Порошки системы xAl_2O_3 - $yTiO_2$ для плазменного напыления // Порошковая металлургия. - 1993. - № 1. - С. 57 - 60.
17. Disam J., Sicinger A., Wilms V. The effect of the chamber and spraying parameters of the LPPS method on the structure of mullite coatings // Thermal Spray Research and Application. - USA. - 1990. - P. 533 - 538.
18. Tobe S., Kodama S., Misama H., Ishikawa K. Rolling fatigue behavior of plasma sprayed coating on aluminium alloy // Thermal spray Research and application. - USA. - 1990. - P. 171 - 177.
19. Akira O., Kyeung C.P., Yashiaki A. Photoelectrochemical properties of plasma sprayed TiO_2 coatings // Thermal spray Research and application. - USA. - 1990. - P. 509 - 515.
20. Spray powder for thermal coating /Lonza-Werke // Powder Mat. Int. - 1991. - V.23. - № 6. - P. 382.
21. Masafumi Y., Akihiro U., Tetsuo Y. and s.o. Laser thermal spraying // Thermal spray Research and application. - USA. - 1990. - P. 485 - 490.
22. Морель С.Т., Морель С.Л. Применение керамических покрытий для защиты элементов конструкций тепловых установок // Автоматическая сварка. - 1992. - № 3. - С. 48 - 52.
23. Applications and properties of thermally sprayed oxide ceramics / Powlowski Lech / Powder Mat. Int. - 1991. - V. 23. - № 6. - P. 357 - 362.

24. Koboyashi A., Yamahuji K., Kitamura T. Effect of heat ment on high haralness zirconia sprayed coating by means of gas tunnel type plasma spraying // Trans. YWRS. - 1991. - V. 20. - № 1. - P. 47 - 52.
25. Goa W.L.L. Nano ZrO_2 (Y_2O_3) particles processing by heating of ethanol-aquons salt solutions //Ceramics Int. - 2001. - № 27. - P. 543 - 545.
26. Демиденко Л.М. Высокоогнеупорные композиционные покрытия. - М.: Metallurgy, 1979. - 216 с.
27. Иванов Ю.Ф., Пагуль А.В., Конева Н.А. и др. Электронно-микроскопический анализ нанокристаллических материалов // Физика металлов и материаловедение. - 1991. - № 7. - С. 206 - 208.
28. Matejka D., Benko B., Bielek J., Orevsko M. Sucinitee tepelnej vodivosti plazmovo stiekanej vratvy z ceakoslovenskeho prasku $ZrSiO_4$ // Kovove mater. - 1984. - № 1. - V. 22. - P. 121 - 127.
29. Трусов Л.И., Власов П.В., Науменко И.Г. и др. Влияние размера частиц УДП железа на плотность прессовок, полученных квазигидростатически прессованием при высоких давлениях //Рост и структура тонких пленок и нитевидных кристаллов. - Воронеж, 1980. - С. 55 - 60.
30. Granqvist C.V., Buhрман R.A. Ultrafine metal particles // J. appl. Phis. - 1976. - V. 47. - № 5. - P.2200 - 2219.
31. Каламазов Р.Э., Цветков Ю.В., Кальков А.А. Высокодисперсные порошки вольфрама и молибдена. - М.: Metallurgy, 1988. - 192 с.
32. Low I.M., Mcpherson R. Crystallization of gels in the SiO_2 - Al_2O_3 - ZrO_2 system // J. Mater. Sci. - 1989. - V. 24. -№ 5. - P. 1648-1652.
33. Руденская Н.А., Швейкин Г.П., Копысов В.А., Григоров И.Г. Износостойкое покрытие с аморфно-кристаллической структурой // Пленки и покрытия: Тез. докл. 6-й международной конф. - СПб., 2001.-С. 371 -373.
34. Руденская Н.А., Жилиев В.А., Швейкин Г.П., Копысов В.А. Новый класс материалов - градиентно-слоевые композиты // Доклады Академии наук. - 2000. - Т. 374. - № 5. - С. 651 - 653.
35. Патент РФ № 2191216, С23С 4/10, В22F 1/02. Порошковый материал для газотермических покрытий / Н.А. Руденская, В.А. Жилиев, Г.П. Швейкин, В.А. Копысов. - Заявл. 10.05.2000; Оpubл. 20.10.2002. //Бюллетень изобретений. - № 29. - 6 с.
36. Патент РФ № 2191217, С23С 4/10, 4/12. Износостойкое покрытие / Г.П. Швейкин, Н.А. Руденская, В.А. Копысов, В.А. Жилиев. - Заявл. 24.07.2000; Оpubл. 20.10.2002. // Бюллетень изобретений. - № 29. - 6 с.



а(80- 100мкм)

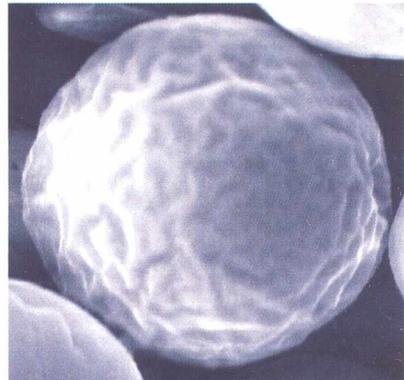


б(40-63 мкм)

Рис. 1. Частицы оксидной керамики: а - исходного конгломерированного порошка, б - обработанного в плазменном газо-воздушном потоке



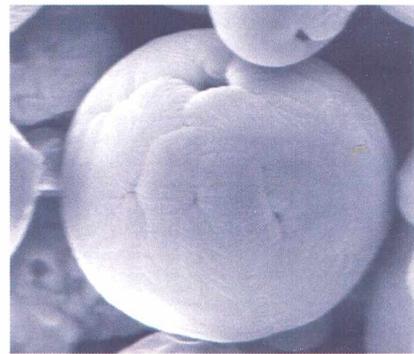
а х3500



б х4000

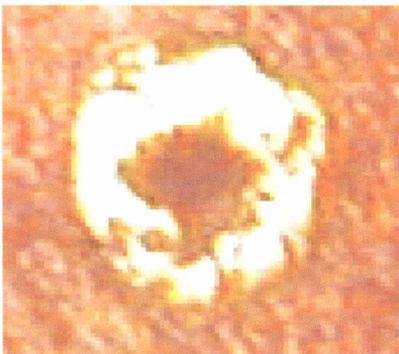


в *4000



г х6000

Рис. 2. Внешний вид частиц



а (55 мкм)



б (70 мкм)

Рис. 3. Структура частиц

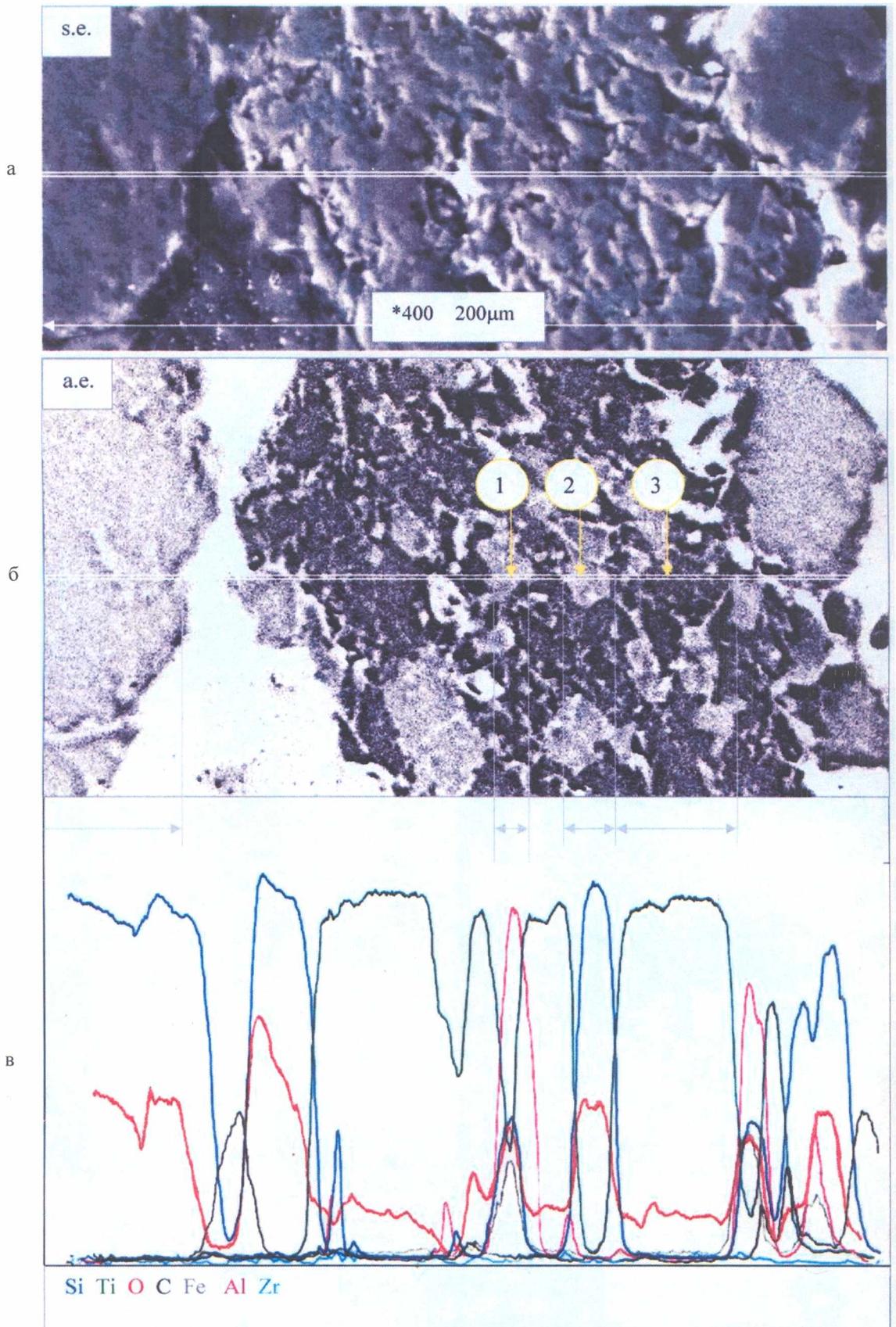


Рис. 4. Сканограммы (а, б) и концентрационные кривые (в) качественного распределения элементов в композиционной частице: а - во вторичных электронах; б - в поглощенных электронах

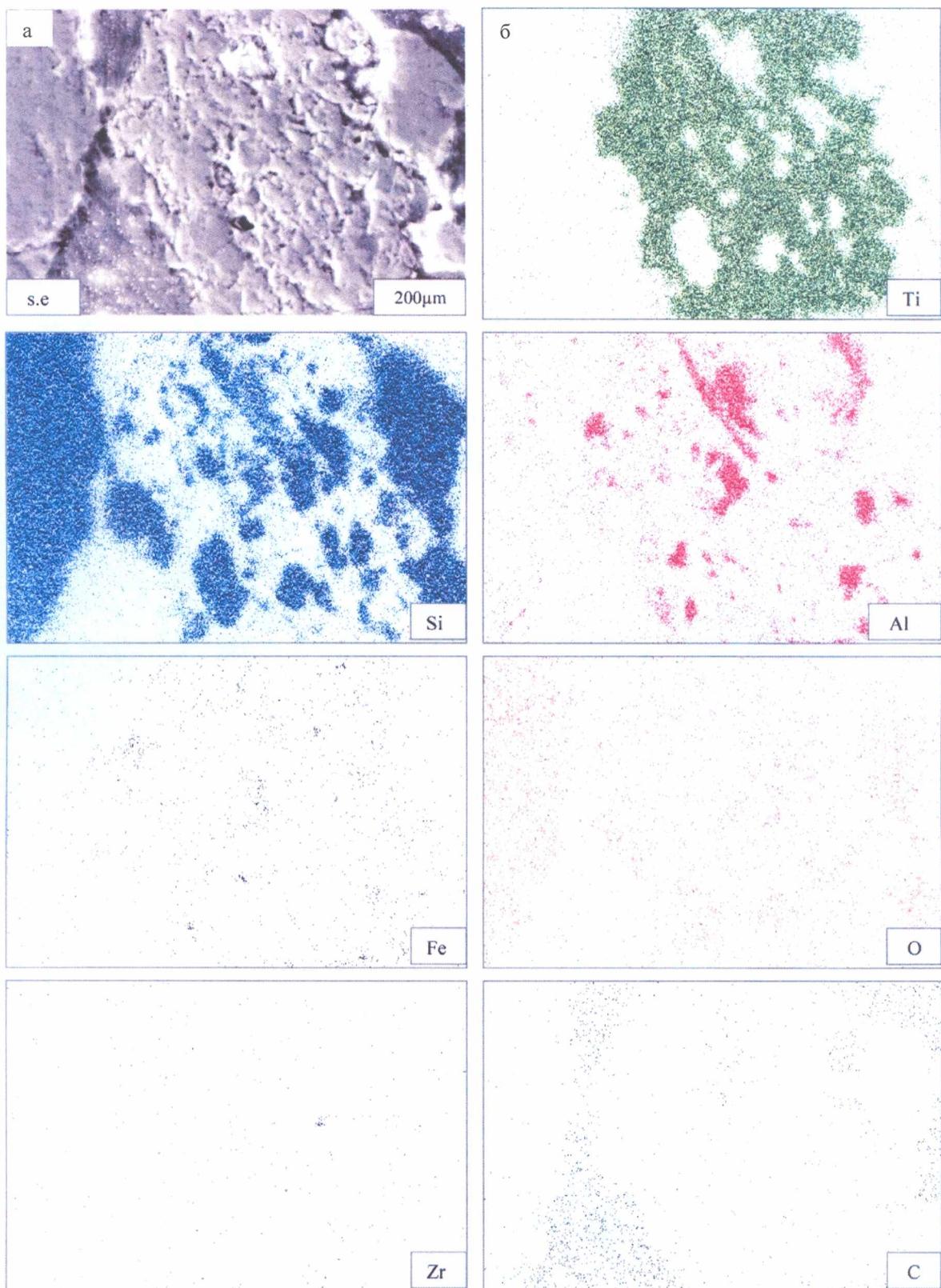
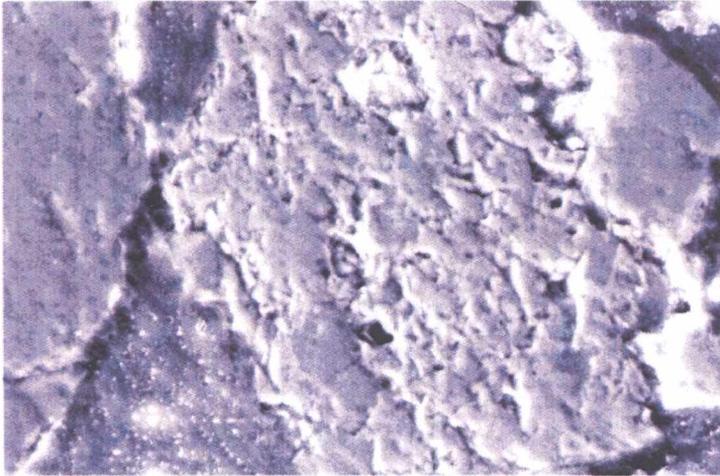


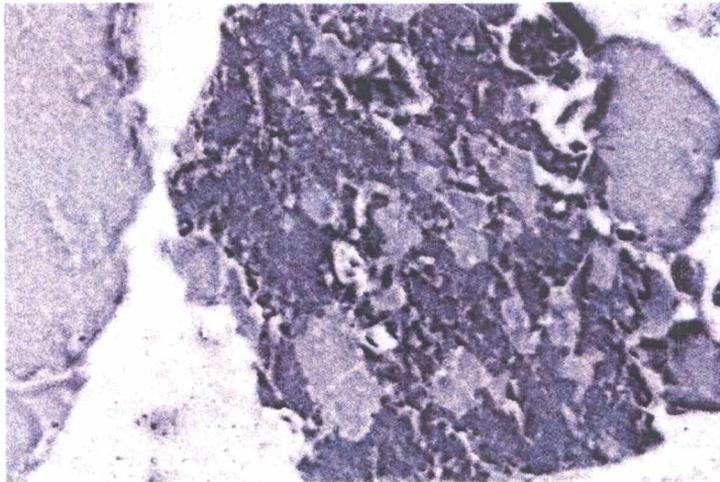
Рис. 5. Сканограмма (а) и распределение элементов по поверхности поперечного сечения частицы: а - во вторичных электронах; б - в характеристическом излучении титана, кремния, алюминия, железа, кислорода, циркония, углерода

а



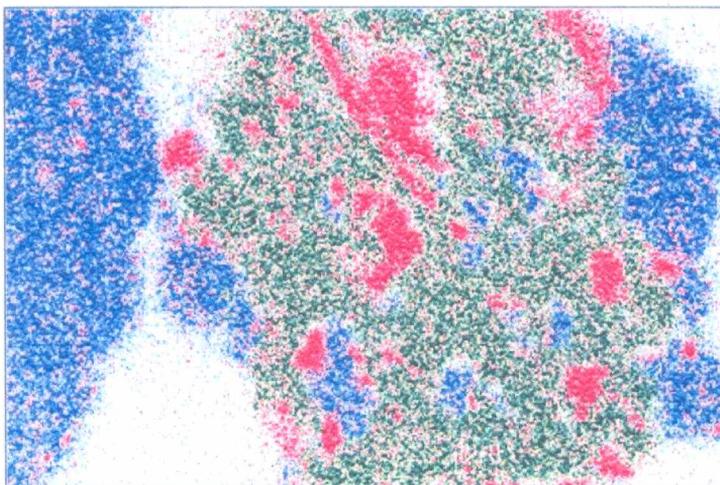
*400 s.e 200 цм

б



*400 a.e 200 цм

в



Si Ti Al

Рис. 6. Сканограммы (а, б) и распределение элементов в композиционной частице: а - во вторичных электронах; б - в поглощенных электронах, в - в характеристическом излучении кремния, титана, алюминия