

НАУКОВІ ДОСЛІДЖЕННЯ

УДК 539.26:621.793:621.452.3

**ВИЗНАЧЕННЯ ФАЗОВОГО СКЛАДУ УЩІЛЬНЮВАЛЬНОГО
ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ АФС (АЛЮМОФОСФАТНОЇ СПОЛУЧКИ)**

БОЛЬШАКОВ В. І.¹, д. т. н, проф.,

ЗАГОРОДНІЙ О. Б.^{2*}, асист.,

ВЕСЕЛОВА С. І.^{3*}, к. ф.-м. н, доц.

¹Кафедра матеріалознавства та обробки матеріалів, Державний вищий навчальний заклад «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури», вул. Чернишевського, 24-а, Дніпро, 49600, Україна, тел. +38 (0562) 745-23-72, e-mail: bolshakov@mail.pgasa.dp.ua, ORCID ID: [0000-0003-0790-6473](https://orcid.org/0000-0003-0790-6473)

^{2*}Кафедра матеріалознавства та обробки матеріалів, Державний вищий навчальний заклад «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури», вул. Чернишевського, 24-а, Дніпро, 49600, Україна, тел. +38 (0562) 47-39-45, e-mail: zagorodniy.a@mail.ru, ORCID ID: [0000-0002-4158-1740](https://orcid.org/0000-0002-4158-1740)

^{3*}Кафедра фізики Державний вищий навчальний заклад «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури», вул. Чернишевського, 24-а, Дніпро, 49600, Україна, тел. +38 (056) 756-33-82, e-mail: siveselova@gmail.com
ORCID ID: [0000-0001-6696-3385](https://orcid.org/0000-0001-6696-3385)

Анотація. *Мета* статті - дослідити фазовий склад отриманого ущільнювального покриття на основі алюмофосфатної сполуки (АФС) і вплив на нього підвищення температури. *Методика.* Як методи дослідження застосовано якісний рентгеноструктурний фазовий аналіз (РФА) і диференційний термографічний аналіз (ДТА). Рентгенограми для структурного аналізу отримані на дифрактометрі ДРОН-4-07 з використанням відфільтрованого мідного випромінювання на вторинному пучку. Реєстрацію і первинну обробку дифрактограм здійснювали за допомогою програмного комплексу PDOS з відображенням дифрактограм на екрані монітора. Використання опції «лупа» дозволило ідентифікувати слабкі інтерференційні лінії, що підвищило точність методу якісного РФА. Термограми для ДТА отримані на приладі типу Термоскан-2. *Результати.* Визначено, що основу покриття становить рентгеноаморфна фаза. У покритті виявлено також такі кристалічні фази: Al, AlPO₄, Al(PO₃)₃, VN. Установлено, що відпал не завдає значного впливу на фазовий склад кристалічних фаз і покриття після відпалу не втрачає властивостей за багаторазових термічних навантажень. *Наукова новизна.* Досліджено фазовий склад запропонованого ущільнювального покриття на основі АФС, яке отримане методом плазмового напилювання, та визначено вплив відпалу на фазовий склад покриття. Запропоновано реакцію синтезу утворення первинного матеріалу на основі АФС для ущільнювального покриття. *Практична значимість.* Результати роботи можуть бути використані в авіаційній техніці для розроблення газотурбінних двигунів (ГТД) і проектування компресорів. Ущільнювальне покриття може використовуватися для підвищення надійності роботи компресора і ККД газотурбінного двигуна. Лопатки компресора в процесі його роботи, торкаючись ущільнювального покриття статора компресора, прорізають у ньому канавки, не приводячи до стопоріння і руйнування ротора. Тому розроблення нових складів ущільнювальних покриттів, що забезпечують надійну роботу компресора ГТД, і визначення їх властивостей і структури, дуже актуальні.

Ключові слова: фазовий склад; рентгеноструктурний аналіз; диференційний термічний аналіз; ущільнювальне покриття; алюмофосфатне сполучення; газотурбінний двигун

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА УПЛОТНИТЕЛЬНОГО
ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ АФС
(АЛЮМОФОСФАТНОГО СОЕДИНЕНИЯ)**

БОЛЬШАКОВ В. И.¹, д. т. н, проф.,

ЗАГОРОДНИЙ А. Б.^{2*}, асист.,

ВЕСЕЛОВА С. И.^{3*}, к. ф.-м. н, доц.

¹Кафедра материаловедения и обработки материалов, Государственное высшее учебное заведение «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры», ул. Чернышевского, 24-а, Днепро, 49600, Украина, тел. +38 (0562) 745-23-72, e-mail: bolshakov@mail.pgasa.dp.ua, ORCID ID: [0000-0003-0790-6473](https://orcid.org/0000-0003-0790-6473)

^{2*}Кафедра материаловедения и обработки материалов, Государственное высшее учебное заведение «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры», ул. Чернышевского, 24-а, Днепро, 49600, Украина, тел. +38 (0562) 47-39-45, e-mail: zagorodniy.a@mail.ru, ORCID ID: [0000-0002-4158-1740](https://orcid.org/0000-0002-4158-1740)

^{3*}Кафедра физики, Государственное высшее учебное заведение «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры», ул. Чернышевского, 24-а, Днепро, 49600, Украина, тел. +38 (056) 756-33-82, e-mail: siveselova@gmail.com
ORCID ID: [0000-0001-6696-3385](https://orcid.org/0000-0001-6696-3385)

Аннотация. *Цель* статьи - исследовать фазовый состав полученного уплотнительного покрытия на основе алюмофосфатного соединения (АФС) и влияние на него повышения температуры. *Методика.* В качестве методов исследования использованы качественный рентгеноструктурный фазовый анализ (РФА) и дифференциальный термографический анализ (ДТА). Рентгенограммы для структурного анализа получены на дифрактометре ДРОН-4-07 с использованием отфильтрованного медного излучения на вторичном пучке. Регистрация и первичная обработка дифрактограмм осуществлялась с помощью программного комплекса PDOS с выводом дифрактограмм на экран монитора. Использование опции «лупа» позволило идентифицировать слабые интерференционные линии, что повысило точность метода качественного РФА. Термограммы для ДТА получены на приборе типа Термоскан-2. *Результаты.* Установлено, что основу покрытия составляет рентгеноаморфная фаза. В покрытии обнаружены также следующие кристаллические фазы: Al, AlPO₄, Al(PO₃)₃, BN. Установлено, что отжиг не оказывает значительного влияния на фазовый состав кристаллических фаз и покрытие после отжига не теряет свойств при многократных термических нагрузках. *Научная новизна.* Исследован фазовый состав предложенного уплотнительного покрытия на основе АФС, полученного методом плазменного напыления, и влияние отжига на фазовый состав покрытия. Предложена реакция синтеза образования первичного материала на основе АФС для уплотнительного покрытия. *Практическая значимость.* Результаты работы могут быть использованы в авиационной технике при разработке газотурбинных двигателей (ГТД) и проектировании компрессоров. Уплотнительное покрытие может использоваться для повышения надежности работы компрессора и КПД газотурбинного двигателя. Лопатки компрессора в процессе его работы при касании уплотнительного покрытия статора компрессора прорезают в нем канавки, не приводя к стопорению и разрушению ротора. Поэтому разработка новых составов уплотнительных покрытий, обеспечивающих надежную работу компрессора ГТД, и определение их свойств и структуры являются очень актуальными.

Ключевые слова: *фазовый состав; рентгеноструктурный анализ; дифференциальный термический анализ; уплотнительное покрытие; алюмофосфатное соединение; газотурбинный двигатель*

DETERMINATION OF PHASE COMPOSITION OF SEALING COATING BASED ON APC (ALUMINOPHOSPHATE COMPOUNDS)

BOLSHAKOV V. I.¹, *Grand PhD in Technical Sciences, prof.*,

ZAHORODNIY A. B.^{2*}, *assistant.*,

VESELOVA S. I.^{3*}, *PhD in Physics and Mathematics, associate prof.*

¹Department of Materials and Materials Processing, State Higher Educational Establishment «Prydniprov's'ka State Academy of Civil Engineering and Architecture», Chernyshevskogo str., 24-A, Dnipro, 49600, Ukraine, tel. +38 (0562) 745-23-72, e-mail: bolshakov@mail.pgasa.dp.ua, ORCID ID: [0000-0003-0790-6473](https://orcid.org/0000-0003-0790-6473)

^{2*}Department of Materials Science and Processing, State Higher Educational Institution «Prydniprov's'ka State Academy of Civil Engineering and Architecture», Chernyshevsky str., 24-A, Dnipro, 49600, Ukraine tel. 38 (0562) 47-39-45, e-mail: zagorodniy.a@mail.ru, ORCID ID: [0000-0002-4158-1740](https://orcid.org/0000-0002-4158-1740)

^{3*}Department of Physics, State Higher Educational Institution «Prydniprov's'ka State Academy of Civil Engineering and Architecture», Chernyshevsky str., 24-A, Dnipro, 49600, Ukraine tel. 38 (056) 756-33-82, e-mail: siveselova@gmail.com ORCID ID: [0000-0001-6696-3385](https://orcid.org/0000-0001-6696-3385)

Summary. *Goal.* To investigate the phase composition of the obtained sealing coatings based on aluminophosphate compound (APC) and the impact of temperature rise on it. *Methods.* Qualitative X-ray phase analysis (XRPA) and differential thermal analysis (DTA) are used as the methods of research. Roentgenograms for structural analysis were obtained on a DRON-4-07 using filtered copper radiation in the secondary beam. Registration and initial processing of diffraction patterns was performed using the software package PDOS with the output of the diffraction patterns on the screen. Using the "loupe" option allowed to identify weak interference lines, which increased the accuracy of the method of qualitative XRPA. The thermograms for DTA received on the device type Термоскан-2. *The results.* It is revealed that base of coating is X-ray amorphous phase. There are following crystalline phases: Al, AlPO₄, Al(PO₃)₃, BN found in the coating. It is revealed that annealing doesn't make a significant influence on the phase composition of the crystalline phases and the coating doesn't lose properties after annealing during repeated thermal stress. *Scientific novelty.* The phase composition of the proposed sealing coatings based on APC and produced by plasma spraying, and the effect of annealing on the phase composition of the coating are investigated. The reaction of synthesis of primary material forming on the basis of APC for coating is offered. *Practical significance.* The results can be used in aviation technology in the development of gas turbine engines (GTE) and the design of the compressors. The sealing coating may be used to improve the reliability of the compressor and to increase the efficiency ratio of turbine engine. During the operation the compressor's blades touch the sealing coating of compressor's stator and grooves it without causing locking and destruction of the rotor. Therefore, the development of new sealing coating compositions that provide reliable operation of the GTE compressor, and determination of their properties and structure, are very important.

Keywords: *phase composition; X-ray diffraction; differential thermal analysis; sealing coating; aluminophosphate compound; a gas turbine engine*

Постановка проблеми. Матеріали на основі фосфатних сполук з успіхом використовують для отримання жаростійких матеріалів для захисних покриттів, які отримують різними методами для деталей авіаційних газотурбінних двигунів (ГТД). Методи нанесення та склад покриття залежать від умов експлуатації деталей двигунів, яким пред'являють певні вимоги [4; 8]. Для виробництва осьових компресорів газотурбінних двигунів необхідна стабільність мінімальних зазорів між ротором та статором. Для цього використовують спеціальні ущільнювальні покриття [2]. До них висувають подвійні запити: достатнє зчеплення з деталями статора і мала робота врізання, яка необхідна для збереження працездатності лопаток під час роботи двигуна. Склад таких покриттів включає метал і тверде мастило.

Нанесення покриття методом плазмової технології має переваги порівняно з іншими завдяки можливості регулювання режимів роботи плазмотрона. При напилюванні різнорідних порошкових матеріалів окремі частинки нагріваються і прискорюються за допомогою високотемпературної плазми. Для визначення властивостей покриття проводять комплекс досліджень, серед яких важливе встановлення фазового складу покриття як у початковому стані, так і після термообробки.

Мета роботи:

1) Визначити фазовий склад запропонованого ущільнювального покриття методами рентгенофазового (РФА) та диференційного термографічного аналізу (ДТА) до і після відпалу у межах робочих температур. Ущільнювальне покриття на основі АФС отримане плазмово-дуговим приладом УПУ-3Д, схема синтезу первинного матеріалу для якого наведена авторами цієї роботи у статті [8].

2) Визначити наявність алюмінію та гексагональної модифікації нітриду бору в покритті.

3) На підставі проведених досліджень скласти реакцію синтезу первинного матеріалу з алюмофосфатної сполуки, який після подрібнювання використовували для плазмового напилення покриття.

Наукова новизна. Визначено фазовий склад запропонованого ущільнювального покриття на основі АФС. Згідно із запропонованою схемою синтезу матеріалу для покриття і проведених досліджень запропоновано реакцію синтезу матеріалу для покриття. Показано, що основу покриття складає аморфна фаза, якісний склад фаз у кристалічній формі не змінюється внаслідок відпалу. Виявлено наявність корисних заповнювачів алюмінію і нітриду бору. Показано, що покриття після відпалу здатне до багаторазового термічного навантаження у робочій області температур. Ущільнювальне покриття на основі АФС відповідає технологічним вимогам для підвищення працездатності компресора ГТД і його ККД.

Практичне значення. Під час проектування компресора газотурбінного двигуна (ГТД) прагнуть створити мінімально можливі радіальні й осьові зазори між ротором і статором, що запобігають перетіканню газових потоків з області з вищим тиском в область з меншим тиском. Величина зазорів істотно впливає на характеристики компресора і двигуна в цілому, а саме на ККД компресора, тягу двигуна і питому витрату палива. Для забезпечення працездатності при мінімальних і навіть нульових зазорах ущільнення ротор компресора повинен мати спеціальне покриття, яке легко приробляється. Ущільнювальне покриття наносять на внутрішню поверхню. Лопатки компресора в процесі його роботи, торкаючись покриття статора компресора, прорізають у ньому канавки, не приводячи до стопоріння і руйнування ротора. Тому розроблення нових складів ущільнювальних покриттів, що забезпечують надійну роботу компресора ГТД, і визначення його властивостей і структури вельми актуальні.

Методика дослідження. Фазовий склад матеріалів - вихідного у вигляді порошку після грануляції і твердого покриття до і після відпалу визначався методом рентгенофазового аналізу (РФА) на дифрактометрі ДРОН-4-07 із фокусуванням рентгенівських променів за схемою Бреґга-Брентано з використанням відфільтрованого мідного випромінювання за допомогою плоского монохроматора з графіту на вторинному пучку рентгенівських променів. Фокус трубки і приймальної щілини детектора розташовані по колу гоніометра. У центрі кола скрізь вісь гоніометру проходить площина примірника. Рентгенівський промінь відбивається від площини примірника і фокусується на приймальній щілині детектора. Примірник і блок детектора синхронно обертаються відносно осі гоніометра, при цьому швидкість обертання детектора вдвічі більша швидкості обертання примірника.

Для формування рентгенівського променя і забезпечення оптимальних умов реєстрації дифракційної картини використовували обмежувальну щілину № 1-2 мм, яка визначає горизонтальну розбіжність, № 2-4 мм, яка визначає вертикальну розбіжність. Приймальна щілина мала розміри 0,25 мм, яка визначає горизонтальну розбіжність. Щілина № 4, розміри якої регулюються, відкрита повністю.

На первинному промені додатково встановлена щілина Солера $2^{\circ} 30'$. Крок сканування дорівнював $0,05^{\circ}$, що відповідає $3'$. Час вимірювання інтенсивності рентгенівського променя у точці дорівнює двом секундам. Зйомку кожного примірника проводили два рази.

Реєстрація дифрактограми та її первинна обробка здійснювалися за допомогою програмного комплексу PDOS із виводом на екран монітора. У програмі передбачено автоматичне визначення міжплощинних відстаней d/n для інтерференційних ліній за рівнянням Бреґга-Вульфа [1]. На кожній рентгенограмі ідентифікація ліній з низькою інтенсивністю

проводилась у режимі «лупа» на декількох ділянках із відповідним їх масштабуванням. На підставі порівнювання двох рентгенограм, які отримані для одного примірника, обиралися збіжні лінії у межах $0,05^{\circ}$.

Міжплощинні відстані й інтенсивності ліній інтерференції на рентгенограмах порівнювалися з еталонними дифракційними даними Міжнародної картотеки JCPDS.

Фазовий склад покриття за нагрівання та охолодження досліджено за допомогою диференційного термографічного аналізу (ДТА) на приладі типу Термоскан-2 з аналогово-цифровим перетворювачем з програмним забезпеченням ADAM-4019P. Термограма виводиться на екран монітора. Основний принцип ДТА полягає у тому [6], що за відсутності фізико-хімічних процесів під час нагрівання у матеріалі, який досліджується, між еталоном та ним різниця температур відсутня. Якщо розвивається процес у речовині, температура її зростає або зменшується порівняно з еталоном. На кривій виникає температурний пік із мінімумом при ендотермічній реакції, наприклад, плавлення кристалічної речовини, а пік із максимумом виникає при екзотермічній реакції, наприклад, під час переходу аморфної речовини у кристалічну. Швидкість нагрівання дорівнювала $30^{\circ}/\text{хв}$, а швидкість охолодження $10^{\circ}/\text{хв}$.

Виклад основного матеріалу.

Отримання вихідного матеріалу – порошку для плазмового напилення покриття. Для реакції синтезу первинного матеріалу змішували у рівних частинах порошки алюмінію Al і нітриду бору BN з водяним розчином ортофосфорної кислоти H_3PO_4 й висушували за 280°C . Наявність нітриду бору в матеріалі покриття необхідна для самоадаптації покриття під час тертя шляхом утворення твердих мастил. Порошок алюмінію додатково вносили у вихідний матеріал для напилювання плазмою для забезпечення адгезії покриття з основою та когезійної міцності всередині покриття. Внаслідок реакції синтезу відбувається загуснення в'язкої композиції.

Водневі зв'язки у фосфорних кислотах та їх похідних - один із головних факторів структур розчинів, що спричиняють неупорядкованість фосфорних кислот, а також їх схильність до аморфізації та склоутворювання [9; 10]. Реакція перебігає дуже бурхливо з виділенням водню та підвищенням температури у композиції. Утворюється дуже пористий і твердий матеріал, тому виявилось, що отримати зразок для РФА з метою визначення фазового складу первинного зразка у твердому стані неможливо.

Після подрібнювання зразка до порошкового стану і внесення додатково порошку алюмінію проведено грануляцію

суміші й отримано вихідний матеріал для плазмового нанесення покриття у вигляді порошку. Для досліджень фазового складу цього матеріалу порошок із сумішшю вазеліну поміщували у кварцову кювету діаметром 28 мм. На отриманій рентгенограмі, як виявилось, застосування методу якісного РФА ускладнене значною різницею інтенсивності ліній від різних фаз. Ідентифікація ліній з низькою інтенсивністю проводилася в режимі «лупа» на декількох ділянках рентгенограм із відповідним їх масштабуванням.

На рисунку 1 показано рентгенограму порошку для плазмового нанесення покриття.

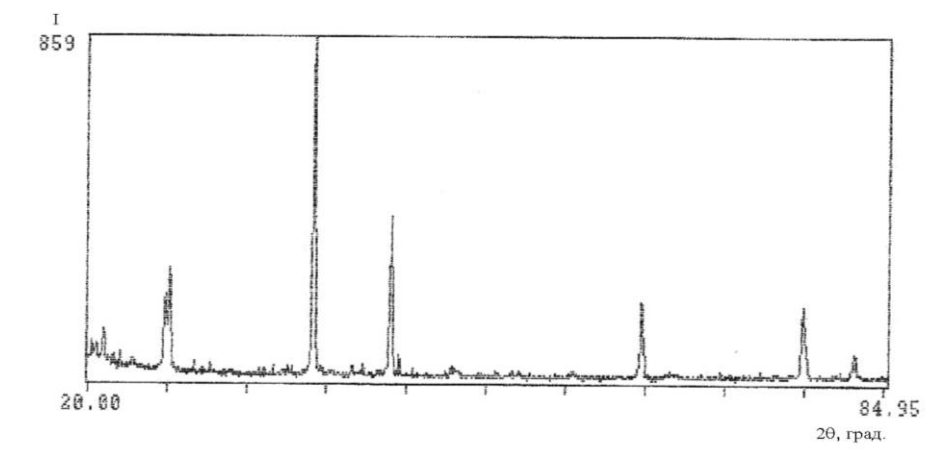


Рис. 1. Рентгенограма вихідного матеріалу у вигляді порошку. ...
Найбільш інтенсивні лінії відповідають алюмінію

Обробка рентгенограм у режимі «лупа» дозволила визначити наявність таких фаз у порошковому матеріалі. Фаза $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ у двох модифікаціях: поліфосфат алюмінію $\text{Al}(\text{PO}_3)_3(\text{B})$, міжплощинні відстані проідентифікованих ліній цієї фази мають значення 3.34, 2.34, 2.31, 2.17, 1.96, 1.8, 1.71, 1.68, 1.6 Å. Незначна кількість тетраметафосфату алюмінію $\text{Al}(\text{PO}_3)_3(\text{A})$ із зафіксованими лініями 4.34, 2.35, 1.99, Å. Фосфат алюмінію AlPO_4 з гексагональною кристалічною решіткою - берлініт із лініями, яким відповідають значення міжплощинних відстаней 3.39, 2.47, 2.3, 1.83, 1.55, 1.38 Å. Чистий алюміній Al та нітрид бору BN з гексагональною кристалічною решіткою та аморфна складова. Наявність невеликої частки високотемпературної модифікації $\text{Al}(\text{PO}_3)_3(\text{A})$ з кубічною кристалічною

решіткою, яка виникає в нормальних умовах внаслідок фазового переходу з $\text{Al}(\text{PO}_3)_3(\text{B})$ за температури 800 °C, свідчить, що під час механічного подрібнювання первинного твердого матеріалу підвищується тиск і може ініціюватись фазовий перехід.

Для визначення вмісту алюмінію в отриманому порошковому матеріалі проведено порівняльний аналіз інтенсивності лінії (220) алюмінію на рентгенограмі (рис. 1) з лінією на рентгенограмі для порошку чистого алюмінію, яка отримана в однакових умовах зйомки. Відношення дорівнює $(195/741) = 0/26$.

Результати РФА покриття до і після відпалу наведені авторами у статті [2]. Установлено, що основу покриття складає рентгеноаморфна фаза, частка якої в покритті складає 70 %. Наявність

рентгеноаморфної фази підтверджується присутністю фону на рентгенограмах, який є результатом некогерентного розсіювання рентгенівських променів від неупорядкованої структурної складової зразків. У покритті встановлено наявність фаз у кристалічному стані з гексагональними кристалічними решітками: поліфосфату $\text{Al}(\text{PO}_3)_3(\text{B})$, фосфату AlPO_4 , нітриду бору BN та алюмінію з ГЦК структурою.

Можна вважати, що фазовий склад у порошку і у твердому покритті якісно практично не змінився.

Фазовий склад покриття був також досліджений після його відпалу протягом 3 год. за температури 550°C (табл.). Температурна межа відпалу покриття, яка дорівнює 550°C , встановлена авторами у праці [2].

На поверхні покриття після його відпалу на повітрі за температури 550°C утворилася тонка напіваморфна (склоподібна) плівка гексагональної фази $\text{Al}(\text{PO}_3)_3(\text{B})$ з відношенням $c/a = 0,8402$, показник заломлення якої дорівнює $n = 1.499$. Про це свідчать, як показано у праці [2], інтерференційні смуги, які виникають на поверхні шару тонкої плівки і спостерігаються у відбитих променях.

Якість рентгенограми для покриття після відпалу погіршилась тому, що плівка

частково поглинає розсіяні зразком рентгенівські промені. Особливо це помітно на порівняно слабких лініях інтерференції нітриду бору. Гексагональна модифікація нітриду бору має шарову графітоподібну будову. Відношення осей $c/a = 2.6601$ більше ніж у строго щільноупакованої гексагональній решітці (1,63), тому щільна упаковка утворюється у базисних площинах із загальною системою ковзання (0001). Деформація відбувається тільки базисним ковзанням, тому наявність нітриду бору в ущільнювальному покритті на базі алюмофосфатів викликає до зменшення коефіцієнта тертя та зазорів під час експлуатації двигунів і є корисною.

Нітрид бору має декілька кристалічних модифікацій. За даними публікації [3], гексагональна форма нітриду бору (BN_Γ) стійка фаза до тисків у 50 ГПа та високих температур, який не вступає у реакції і зберігається, ймовірно, у початковій кількості.

Вміст алюмінію у покритті до і після відпалу визначено за відношенням інтенсивності лінії (220) до інтенсивності цієї лінії на рентгенограмі для чистого алюмінію: $216/741=0.29$ та $203/741=0.27$ відповідно. Таким чином, кількість алюмінію у порошку, покритті до і після відпалу не змінюється.

Таблиця

Міжплощинні відстані та інтенсивність ліній на рентгенограмі

Покриття після відпалу		AlPO_4		$\text{Al}(\text{PO}_3)_3(\text{B})$		Al	
d/n, Å	Int, імп/с	d/n, Å	Int I/I ₁	d/n, Å	Int I/I ₁	d/n, Å	Int I/I ₁
4.2005	168	4.28	25	-	-	-	-
4.0860	79	3.984	6	-	-	-	-
3.3203	42*	-	-	3.328	40	-	-
3.1425	43*	-	-	3.158	5	-	-
2.3353	1 048	-	-	2.328	40	2.338	100
2.0229	469	-	-	2.041	20	2.023	47
1.9873	66*	1.9949	6	-	-	-	-
1.9294	26*	-	-	1.9340	40	-	-
1.6434	15*	-	-	1.649	30	-	-
1.4318	203	-	-	1.445	12	1.431	22
1.4023	24*	1.393	12	-	-	-	-
1.2204	161	-	-	-	-	1.221	24
1.1686	59	-	-	-	-	1.169	7

(*) - широкі інтерференційні рефлекси невеликої інтенсивності поліфосфату $\text{Al}(\text{PO}_3)_3(\text{B})$.

Ця фаза, виділилася з аморфної фази під час відпалу, має ланцюгову структуру, в котрій тетраедри PO_4 пов'язані в нескінченні ланцюги $(\text{PO}_3)_n$ [12]. На рентгенограмі

спостерігається поширення ліній інтерференції цієї фази. Дифракційну картину у вигляді вузьких рефлексів поряд із розмитими можуть давати шарові з'єднання з паралельним розташуванням шарів у вигляді наноплівки з дальнім порядком у шарах.

Порівняльний аналіз інтенсивності ліній установлених фаз у вихідному покритті до і після відпалу показав таке: вміст поліфосфату $Al(PO_3)_3(B)$ у кристалічній формі збільшився приблизно в 1,4 раза (зміна інтенсивності лінії (300) дорівнює $43/31 = 1,39$ і лінії (313) дорівнює $60/39 = 1,54$). Кількість фосфату алюмінію $AlPO_4$ у покритті після відпалу не змінилась.

Отже, за даними рентгеноструктурного аналізу, під час відпалу з аморфної фази додатково утворився поліфосфат $Al(PO_3)_3(B)$ із гексагональною кристалічною решіткою, а вміст аморфної фази дещо зменшився - до 65 %.

На рисунку 2 наведено мікроструктуру покриття після відпалу. Білий та прозорий колір кристалічних фаз, що утворилися у покритті, не дозволяє використати мікроструктурний аналіз для отримання інформації щодо розташування фаз у покритті. Можна лише виділити області, розміри яких у кристалічному стані відрізняються.

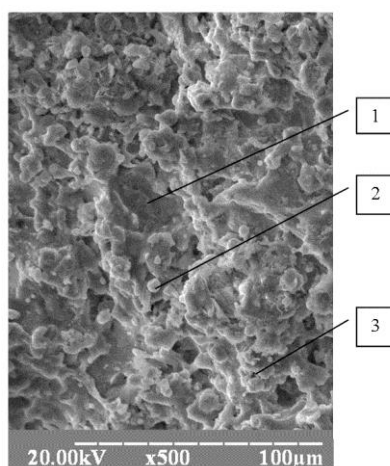
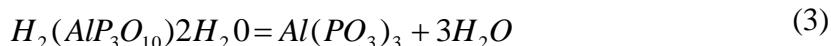
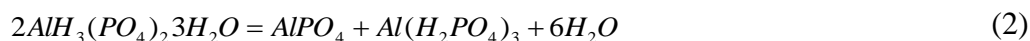
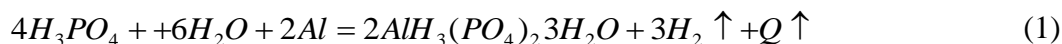


Рис. 2. Вигляд поверхні покриття, отриманий за допомогою растрового електронного мікроскопа: 1 – аморфна фаза, 2 – нанокристалічна фаза, 3 – мікрокомплекси. BN - білого кольору, AL - сріблясто-білого, фосфат $AlPO_4$ має білий колір у кристалічному стані і прозорий - в аморфному, поліфосфат $Al(PO_3)_3(B)$ - незабарвлений

Термічне перетворення алюмофосфатної сполуки з молярним відношенням $P_2O_5/Al_2O_3 = 2.3$ під час нагрівання докладно вивчене авторами праці [11] методами термографії, РФА та кристалооптичним. У статті зазначено, що характер зміни під час нагрівання алюмофосфатних сумішей, які використовуються у техніці, не завжди збігається зі схемою, наведеною у публікації [7], тому важливо вивчати перетворення під час нагрівання матеріалів на основі АФС, які використовуються на практиці. Схема синтезу примірників для отримання ущільнювального покриття відрізняється від умов створення алюмофосфатного зв'язуючого, але можна запропонувати реакцію синтезу АФС первинного матеріалу

покриття згідно з результатами досліджень у працях [2; 8], результатами власних досліджень у даній роботі та літературними даними [11]. Реакцію синтезу можна поділити на стадії, які відбуваються майже одночасно.

Спочатку під час з'єднання водного розчину ортофосфорної кислоти із сумішшю у порошковому стані алюмінію та нітриду бору виникає, за інтенсивного перемішування, дуже бурхлива із саморозігрівом реакція алюмінію з ортофосфорною кислотою, яка супроводжується виділенням водню у газовому стані. Виділення великої кількості теплоти Q свідчить про те, що відбувається окисно-відновна реакція за рівняннями:



Унаслідок неї утворюється алюмофосфорна кислота $AlH_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ у дисперсному кристалічному стані і виділяється водень у газовому стані. Внаслідок підвищення температури вже за $100^\circ C$ виникає реакція дегідратації кристалів алюмофосфорної кислоти з утворенням суміші моноалюмофосфату $Al(H_2PO_4)_3$ та фази фосфату алюмінію $AlPO_4$ з гексагональною кристалічною решіткою. Моноалюмофосфат $Al(H_2PO_4)_3$ за температури $250-290^\circ C$ переходить в аморфну фазу, з якої кристалізується сполука гідрату триполіфосфату алюмінію $H_2(AlP_3O_{10})(2-3)H_2O$, який має ланцюгову

будову [12], і надалі за реакцією дегідратації переходить у триполіфосфат алюмінію $Al(PO_3)_3$ також із ланцюговою будовою [12].

Унаслідок реакцій утворюється первинний міцний і пористий матеріал, з якого надалі готують порошок для плазмового нанесення покриття. Фазовий склад порошку збігається з кристалічними фазами, які утворюються під час реакції у первинному матеріалі.

Результати ДТА представлені у вигляді неперервної кривої, на якій зареєстровані термічні реакції, що відбуваються за відповідних температур (рис. 3).

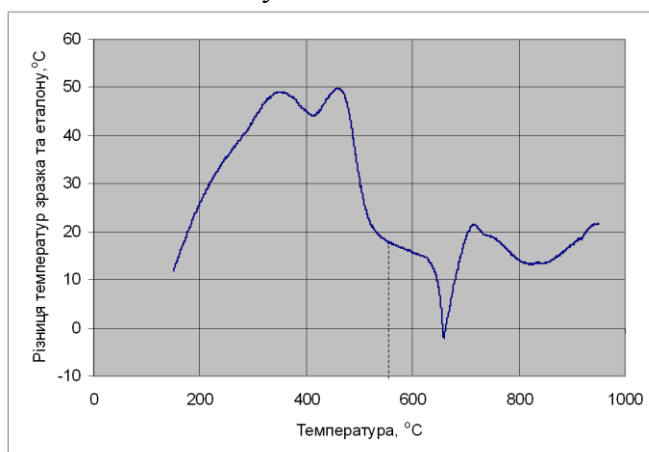


Рис. 3. Термограма нагрівання примірника покриття

На термограмі нагрівання (рис.3) примірника покриття до межі робочих температур до $550^\circ C$ спостерігаються два термічні ефекти. Екзотермічний ефект у широкій області температур від 300 до $500^\circ C$ пов'язаний із кристалізацією з аморфного стану фази $H_2(AlP_3O_{10})(2-3)H_2O$. На цей ефект накладається ендотермічний ефект, пов'язаний з утворенням триполіфосфату алюмінію $Al(PO_3)_3$ внаслідок дегідратації цієї фази. Права гілка цього ефекту пов'язана з полімеризацією фази $Al(PO_3)_3$, яка має ланцюгову будову шляхом об'єднання мікрополімерів у кластери, які з'єднуються водневими зв'язками.

На термограмі подальшого нагрівання вище робочої допустимої температури покриття (рис. 3) спостерігаються три термоэффекти. Ендотермічний ефект - за температур $660^\circ C$ зумовлений плавленням алюмінію, присутнього в покритті. Невеличкий термічний ефект на кривій спостерігається під час подальшого нагрівання за температури $720^\circ C$, який свідчить, імовірно, про утворення нової кристалічної фази у примежовій зоні рідкого алюмінію. Ендотермічний ефект у широкому інтервалі температур $700-950^\circ C$ пов'язаний із фазовим переходом поліфосфату алюмінію $Al(PO_3)_3(B)$ з гексагональною кристалічною решіткою в

$\text{Al}(\text{PO}_3)_3(\text{A})$ з кубічною кристалічною решіткою, а його права гілка - зі спіканням $\text{Al}(\text{PO}_3)_3(\text{A})$.

На рисунку 4 наведено термограму охолодження покриття.

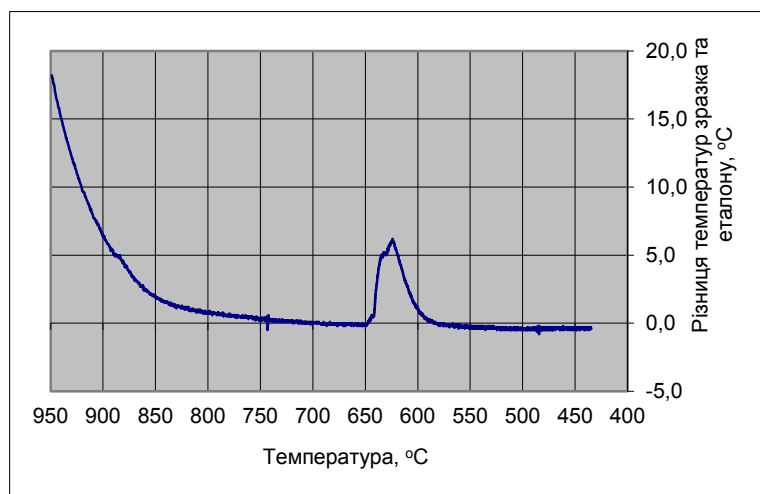


Рис. 4. Термограма охолодження

Із термограми охолодження (рис. 4) видно, що в області робочих температур не спостерігаються фазові перетворення, виявлені під час нагрівання. Тому можна вважати, що вони не відновні і деталь із жаростійким ущільнювальним покриттям здатна до багаторазового використання під час експлуатації за термічних навантажень.

Висновки. 1. Запропоновано реакцію синтезу первинного матеріалу на основі АФС, з якої отримували порошок для плазмового нанесення покриття.

2. За даними РФА встановлено, що основу покриття складає аморфна фаза, кількість якої зменшилась після відпалу з 70 % до 65 %. Якісно фазовий склад

кристалічних фаз покриття в результаті відпалу за температури 550°C не змінився порівняно з його вихідним станом. Визначено у покритті після відпалу збільшення у 1.4 раза вмісту поліфосфату $\text{Al}(\text{PO}_3)_3(\text{B})$.

3. На підставі ДТА визначено, що незначне збільшення поліфосфату $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ під час відпалу є необерненим і матеріал покриття не втрачає властивостей у процесі багаторазового термічного навантаження.

4. Установлено, що вміст алюмінію в порошку, покритті до і після відпалу зберігається, а наявність гексагональної модифікації нітриду бору в покритті не змінюється.

ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Алешина Л. А. Рентгенография кристаллов : учеб. пособие / Л. А. Алешина, О. Н. Шиврин. – Петрозаводск : Типогр. им. Анохина, 2004. – 320 с.
2. Большаков В. І. Вплив відпалу на фазовий склад ущільнювального покриття на основі АФС (алюмофосфатної сполуки) / В. І. Большаков, С. І. Веселова, О. Б. Загородній // Металознавство та термічна обробка металів / Придніпр. держ. акад. буд-ва та архітектури. – 2015. – № 4. – С. 20–25.
3. Бритун В. Ф. Мартенситные превращения в углероде и нитриде бора / В. Ф. Бритун, А. В. Курдюмов // Сверхтвердые материалы. – 2001. – № 2. – С. 3–14.
4. Жаростойкое покрытие для лопаток турбин ГТД / В. Е. Ведь, Ю. А. Гусев, Н. И. Гусева, Кахраи Камбиз // Авиационно-космическая техника и технология / Нац. Аэрокосмич. ун-т им. Н. Е. Жуковского «Харьков. авиац. ин-т». – 2012. – № 9. – С. 127–131. – Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/aktit_2012_9_25
5. Верещагин В. И. Покрyтия на основе фосфатных связующих / В. И. Верещагин, Вас. В. Гузев, Вит. В. Гузев // Стекло и керамика. – 2000. – № 6. – С. 28–29.
6. Горшков В. С. Термография строительных материалов / В. С. Горшков. – Москва : Стройиздат, 1968. – 238 с.
7. Dachuan Chen. Study on aluminum phosphate binder and related $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ ceramic coating / Chen Dachuan, He Liping, Shang Shouping // Materials Science and Engineering : A. – Vol. 348, iss. 1–2. – P. 29–35.

8. Рентгенофазовый анализ защитного покрытия на основе полифосфатов, полученного плазменным напылением / А. Б. Загородний, В. И. Журавель, В. Н. Волчук, С. И. Веселова, А. В. Лясота, В. И. Любушкин // Строительство, материаловедение, машиностроение : сб. науч. тр. / Приднeпр. гос. акад. стр-ва и архитектуры. – Днепропетровск, 2012. – Вып. 64. – С. 315–318.
9. Копейкин В. А. Огнеупорные растворы на фосфатных связующих / В. А. Копейкин, В. С. Климентьева, Б. Л. Красный. – Москва : Металлургия, 1986. – 102 с.
10. Образование аморфной фазы при цементации материалов на основе алюмофосфатного связующего / В. А. Копейкин, А. И. Кудряшова, Л. Н. Кузьминская, И. Л. Рашкован, И. В. Танаев // Известия Академии наук СССР. Серия : Неорганические материалы. – 1967. – № 4. – С. 737–739.
11. Рашкован И. Л. К вопросу о термических превращениях алюмофосфатного связующего / И. Л. Рашкован, Л. Н. Кузьминская, В. А. Копейкин // Известия АН СССР. Серия : Неорганические материалы. – 1966. – № 3 – С. 541–549.
12. Реми Г. Курс неорганической химии : в 2 т. : пер. с нем. / Г. Реми. – Москва : Изд-во иностр. лит., 1963–1966.

REFERENCES

1. Aleshina L.A. and Shivrín O.N. *Rentgenografiya kristallov* [Crystals radiography]. Petrozavodsk: Tipogr. im. Anohina, 2004, 320 p. (in Russian).
2. Bolshakov V.I., Veselova S.I. and Zahorodnii O.B. *Vplyv vidpalu na fazovyi sklad ushilniivalnoho pokryttia na osnovi AFS (aliumofosfatnoi spoluky)* [The effect of annealing on the phase composition of the APC-based sealing coating (aluminum phosphate compounds)]. *Metaloznavstvo ta termichna obrobka metaliv* [Physical Metallurgy and Heat Treatment of Metals]. Pridnpr. derzh. akad. bud-va ta arkhitektury [Prydniprov's'ka State Academy of Civil Engineering and Architecture]. 2015, no. 4, pp. 20–25. (in Ukrainian).
3. Britun V.F. and Kurdyumov A.V. *Martensitnye prevrashheniya v uglirode i nitrjde bora* [Martensitic transformations in carbon and boron nitride]. *Sverxtverdye materialy* [Superhard materials]. 2001, no. 2, pp. 3–14. (in Russian).
4. Ved' V.E., Gusev Yu.A., Guseva N.I. and Kaxrai Kambiz. *Zharostojkoe pokrytie dlya lopatok turbin GTD* [Heat-resistant coating for turbine blades GTE]. *Aviacionno-kosmicheskaya tekhnika i tekhnologiya* [Aviation and space equipment and technology]. Nac. Aerokosmich. un-t im. N. E. Zhukovskogo «Har'kov. aviac. in-t» [National Aerospace University names after Zhukovsky N.E. "Kharkov Aviation Institute"]. 2012, no. 9, pp. 127–131. Available at: http://nbuv.gov.ua/UJRN/aktit_2012_9_25 (in Russian).
5. Vereshhagin V.I., Guzeev Vas.V. and Guzeev Vit.V. *Pokrytiya na osnove fosfatnyx svyazuyushhix* [Coatings based on phosphate binders]. *Steklo i keramika* [Glass and ceramics]. 2000, no. 6. pp. 28–29. (in Russian).
6. Gorshkov V.S. *Termografiya stroitel'nyx materialov* [Thermography of building materials]. Moskva: Strojizdat, 1968, 238 p. (in Russian).
7. Dachuan Chen, Liping He and Shouping Shang *Study on aluminum phosphate binder and related Al₂O₃–SiC ceramic coating*. *Materials Science and Engineering: A*. Vol. 348, iss. 1–2. pp. 29–35.
8. Zagorodnij A.B., Zhuravel' V.I., Volchuk V.N., Veselova S.I., Lyasota A.V. and Lyubushkin V.I. *Rentgenofazovyj analiz zashhitnogo pokrytiya na osnove polifosfatov, poluchennogo plazmennym napyleniem* [X-ray phase analysis of a protective coating based on polyphosphates obtained by plasma spraying]. *Stroitel'stvo, materialovedenie, mashinostroenie* [Construction, Materials Science, Mechanical Engineering]. Pridnpr. gos. akad. str-va i arkhitektury [Prydniprov's'ka State Academy of Civil Engineering and Architecture]. Dnepropetrovsk, 2012, iss. 64, pp. 315–318. (in Russian).
9. Kopejkin V.A., Kliment'eva V.S. and Krasnyj B.L. *Ogneupornye rastvory na fosfatnyx svyazuyushhix* [Refractory solutions on phosphate binders]. Moskva: Metallurgiya, 1986, 102 p. (in Russian).
10. Kopejkin V.A., Kudryashova A.I., Kuz'minskaya L.N., Rashkovan I.L. and Tanaev I.V. *Obrazovanie amorfnoj fazy pri cementacii materialov na osnove alyumosfatnogo svyazuyushhego* [Amorphous phase formation during the materials cementation based on an alumina binder]. *Seriya: Neorganicheskie materialy* [Series: Inorganic materials]. *Izvestiya Akademii nauk SSSR* [Proceedings of the USSR Academy of Sciences]. 1967, no 4, pp. 737–739. (in Russian).
11. Rashkovan I.L. Kuz'minskaya L.N. and Kopejkin V.A. *K voprosu o termicheskix prevrashheniyax alyumosfatnogo svyazuyushhego* [To the problem of thermal transformations of an aluminum phosphate binder]. *Seriya: Neorganicheskie materialy* [Series: Inorganic materials]. *Izvestiya AN SSSR* [Proceedings of the USSR Academy of Sciences]. 1966, no. 3, pp. 541–549. (in Russian).
12. Remi G. *Kurs neorganicheskoy himii: v 2 t.* [Inorganic chemistry course: in 2 volumes]. Moskva: Izd-vo inostr. lit., 1963–1966. (in Russian).

Рецензент: Башев В. Ф., д-р т. н., проф.

Надійшла до редколегії: 2.02.2017 р. Прийнята до друку: 17.02.2017 р.