

С. Р. Шехтман

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ ЛОПАТОК КОМПРЕССОРА С ВАКУУМНЫМИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМИ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМИ ПОКРЫТИЯМИ НА ОСНОВЕ Ti-C-Si

В работе рассматриваются результаты исследований электродного потенциала, коррозионной и релаксационной стойкости образцов с наноструктурированными покрытиями на основе Ti-C-Si, проведены испытания на термоциклирование. Полученные результаты исследования позволяют оценить преимущества наноструктурированных покрытий по сравнению с многослойными и однослойными покрытиями. *Вакуумные ионно-плазменные покрытия; многослойные покрытия; исследование свойств покрытий*

### ВВЕДЕНИЕ

Покрытия, применяемые в настоящее время для целого ряда деталей энергетических установок, работающих в условиях высоких температур, нагрузок и агрессивных сред, не в полной мере отвечают необходимому комплексу требований по их защите, в связи с чем продолжается поиск новых способов и процессов нанесения покрытий в направлении создания многослойных композиций, обладающих более высокими эксплуатационными свойствами по сравнению с монослойными [1, 2].

Карбиды, силициды и карбосилициды металлов обладают уникальным сочетанием высокой твердости, коррозионной стойкости и термодинамической устойчивости, однако получение таких фаз традиционными методами связано с высокой температурой и продолжительностью процесса их синтеза [3].

В работах [1, 2] был разработан принципиально новый метод получения многослойных ионно-плазменных покрытий системы Ti-C-Si, основанный на последовательном осаждении слоев Ti и C-Si из плазмы, генерируемой титановым и графито-кремниевым катодами и их последующей термической обработкой. Дополнительная бомбардировка ионами аргона конденсированного покрытия на стадии его формирования позволяет получать многослойные многокомпонентные покрытия системы Ti-C-Si, содержащие карбиды и карбосилициды титана.

Дальнейшее проведение исследования эксплуатационных свойств многослойных покрытий системы Ti-C-Si остается актуальным.

### 1. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Синтез многослойных покрытий системы Ti-C-Si осуществлялся на модернизированной промышленной установке ННВ 6,6-И1 с двух электродуговых испарителей с титановым и графито-кремниевым катодами в условиях плазменного ассистирования с использованием несамостоятельного сильноточного диффузионного разряда, генерируемого плазменным источником «ПИНК» [4] в среде инертного газа аргона [5].

На образцы, выполненные из материалов 13X11H2BMФ, ЭП718-ИД, ВТ6, наносилось многослойное (8 слоев), трехслойное и наноструктурированное покрытие. Толщина покрытия и его слоев задавались режимами напыления. Толщина покрытий определялась весовым методом и микроструктурными исследованиями и составляла 5–6 мкм, состоящих из 2...20 слоев с различной толщиной от 3 мкм до 300 нм [1, 2, 3].

Исследование фазового состава многослойных наноструктурированных покрытий системы Ti-C-Si проводилось на установке «Полюс-4», предназначенной для вторичных масс-спектрометрических измерений.

Для определения эффективности использования наноструктурированного покрытия системы Ti-C-Si в качестве защитного покрытия, проводились исследования электродного потенциала, которые заключались в измерении разности потенциалов между индикаторным электродом и электродом сравнения в отсутствие тока в электрохимической цепи. Наблюдение изменения электродного потенциала образцов во времени осуществлялось по общепринятой методике с использованием блока универсального вольтметра с диапазоном от 7 до 35 В.

Таблица 1

## Количественный анализ масс-спектров

	Многослойное покрытие Ti-C-Si, %	Наноструктурированное покрытие Ti-C-Si, %
Ti	22	12
C	6	8
Si	7	10
SiC	22	23
TiC	3	2
TiC <sub>2</sub>	6	9
Ti <sub>2</sub> C	1	1
TiSi	1	1
TiSi <sub>2</sub>	1	2
Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	1	1

В качестве электролита был использован 5% раствор NaCl. Электродом сравнения служил хлорсеребряный (AgCl) полуэлемент, погруженный в насыщенный раствор KCl. Определение потенциала коррозии системы осуществляется путем прямого измерения потенциала рабочего электрода по отношению к электроду сравнения.

Для определения защитных свойств покрытий были проведены исследования их коррозионной стойкости. Образцы с покрытием помещались в камеру тропического климата при температуре 300 °C в 3% раствор NaCl и выдерживались в течение 9 циклов. Скорость коррозии оценивалась по изменению массы образца в результате действия коррозионной среды весовым методом.

Для определения релаксационной стойкости (по твердости) образцы с покрытиями нагревались в печи до температур 400, 600, 800 °C и выдерживались в течение времени выдержки – 4, 8 и 16 часов.

Испытания на термоциклирование осуществлялись путем многократного нагрева образцов с покрытиями до температуры 600 °C в печи, выдержкой и последующим охлаждением на воздухе в течение 5 минут.

## 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ масс-спектров вторичных ионов, полученных при исследовании образцов из материала 13X11H2BMФ с многослойным покрытием Ti-C-Si-Ti с толщиной слоев  $h = 1-2$  мкм и наноструктурированным покрытием (рис. 1) системы Ti-C-Si (толщина слоев из которых состоит наноструктурированное покрытие 30–100 нм), показал наличие следующих элементов и простых соединений: титана, углерода, монокарбида титана, силицида титана, а кроме того, сложных карбидов – дикарбида титана, карбосилицида титана.

Масс-спектры исследованных образцов с многослойными и наноструктурированными покрытиями отличаются лишь интенсивностью.

Количественный анализ масс-спектров показал, что относительная интенсивность пиков соответствующих Ti, в покрытии заметно выше, чем относительная интенсивность пиков C. Это может быть связано с тем, что скорость напыления Ti выше по сравнению со скоростью осаждения графита, что объясняется большей эрозивной способностью Ti (табл. 1).

Наноструктурированные покрытия обладают высокой адгезией к исходному материалу, что было подтверждено путем изгиба образцов свидетелей, то есть оценки его скалываемости при загибе образцов на угол 90°.

Микротвердость наноструктурированных покрытий находится в пределах 3,5–3,86 ГПа при твердости основы 2,34–2,51 ГПа. Замеры микротвердости были выполнены на микротвердомере ПМТ-3М и на NEOFOT-2,1 с нагрузкой 0,50 Н.

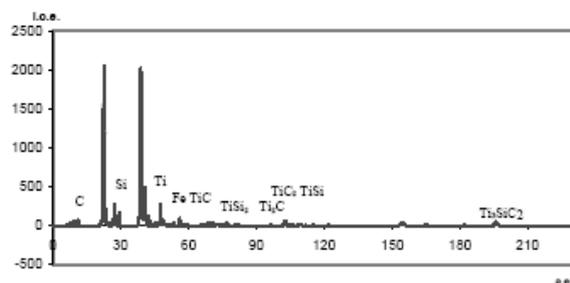
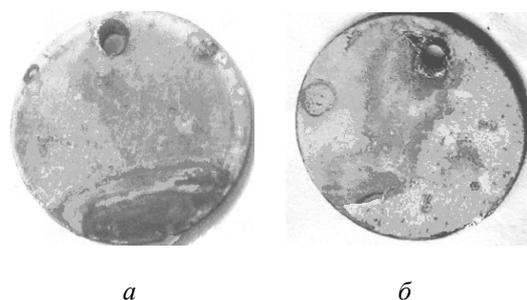


Рис. 1. Масс-спектры вторичных ионов наноструктурированного покрытия системы Ti-C-Si с толщиной слоев  $h = 30-100$  нм

Визуальный осмотр поверхности (рис. 2) после коррозионных испытаний показал, что на поверхности образца с трехслойным покрытием наблюдается наличие точечной коррозии, тогда как образцы с наноструктурированным покрытием не имеют точечной коррозии. На поверхности образца с наноструктурированным покрытием наблюдается изменение цвета покрытия, цвета побежалости.

Результаты исследования коррозионной стойкости образцов с покрытиями показали, что площадь поражения коррозией у образцов с трехслойным покрытием больше (30%), чем у образцов с наноструктурированным покрытием.



**Рис. 2.** Образцы с покрытиями после испытания на коррозионную стойкость. Подложка 13X11H2BMФ: *а* – трехслойное покрытие Ti-C-Si; *б* – наноструктурированное покрытие Ti-C-Si

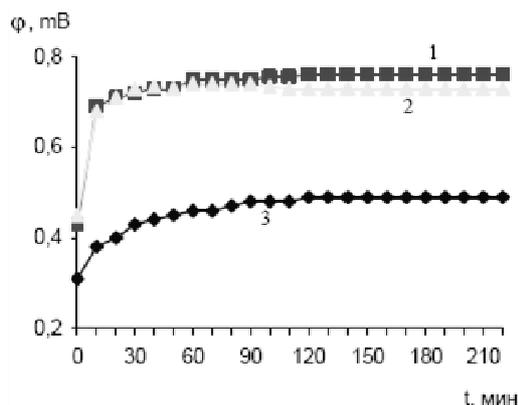
Результаты исследования скорости коррозии (табл. 2) позволяют сделать вывод, что наибольшую защиту от коррозии обеспечивают наноструктурированные покрытия, нанесенные методом плазменного ассистирования.

Электродный потенциал наноструктурированного покрытия, осажденного на образцы из стали 13X11H2BMФ, ниже на 20–25% по сравнению с многослойным покрытием. Следовательно, поверхность наноструктурированного покрытия в большей степени пассивна, что косвенно свидетельствует о ее более высокой коррозионной стойкости (рис. 3).

Таблица 2

**Скорость коррозии образцов с покрытиями**

Тип покрытия	Масса до испытания, г	Масса после испытания, г	Площадь образцов, м <sup>2</sup> 0,0015198	Скорость коррозии, г/м <sup>2</sup> ·ч
Исходный	4,3936	4,3863		0,022238
3-слойное покрытие	4,5886	4,5820		0,020106
Многослойное покрытие	3,7624	3,7564		0,018430
Наноструктурированное покрытие	4,3976	4,3925	0,015536	



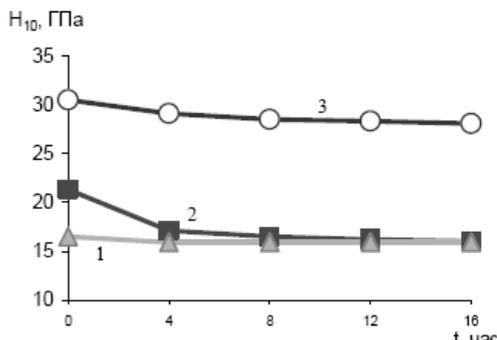
**Рис. 3.** Электродный потенциал подложки 13X11H2BMФ: 1 – исходное состояние; 2 – многослойное покрытие; 3 – наноструктурированное покрытие

Повышение коррозионных свойств наноструктурированного покрытия по отношению к многослойному покрытию достигается за счет увеличения числа границ между слоями, что препятствует проникновению коррозионного воздействия внешней среды вглубь покрытия, тормозит коррозионные процессы на границе среда-металл.

Кроме того, повышение коррозионных свойств может быть объяснено изменением структуры покрытия и снижением внутренних напряжений в покрытии.

Анализ экспериментальных работ [1, 2, 5] показал, что вакуумные ионно-плазменные покрытия на основе карбидов металлов способны сохранять свое функциональное назначение (твердость, прочность и др.) только до определенных температур, при повышении которых они теряют свои прочностные свойства.

Исследования релаксационной стойкости покрытий системы Ti-C-Si на образцах из материала ЭП718-ИД (рис.4) (при температуре нагрева 600 °С, времени выдержки – 4, 8, 16 часов) показали, что наноструктурированное покрытие обладает более высокой стойкостью по сравнению с многослойным покрытием. Например, микротвердость наноструктурированного покрытия<sup>1</sup> после выдержки при температуре 600 °С в течение 16 часов уменьшается на 10%, в то время как микротвердость многослойного покрытия уменьшается на 25–30% (рис. 4), что может быть объяснено, согласно ВИМС, большим содержанием карбида и карбосилицида титана в наноструктурированном покрытии.



**Рис. 4.** Зависимость микротвердости от времени нагрева при температуре 600 °С. Подложка ЭП718 –ИД: 1 – трехслойное покрытие, 2 – исходное состояние, 3 – наноструктурированное покрытие

В табл. 3 представлены результаты экспериментов по термоциклированию образцов с многослойными покрытиями системы Ti-C-Si.

Анализ результатов экспериментов показал, что наноструктурированное покрытие обладает большей термостойкостью, чем многослойное покрытие. Большая термостойкость наноструктурированного покрытия может быть объяснена меньшими остаточными напряжениями, что приводит к увеличению упругопластических свойств комплекса «покрытие-подложка», которые играют определяющую роль при циклическом изменении температуры.

Таблица 3

**Количество циклов до разрушения при термоциклировании**

Вид покрытия	Многослойное покрытие	Наноструктурированное покрытие
Количество циклов	740	>1100

Наноструктурированное покрытие обладает повышенными эксплуатационными свойствами благодаря чередующимся тонким слоям переменной твердости и различного фазового состава.

### ВЫВОДЫ

1. Установлено, что осаждение Ti, чередующегося с осаждением C и Si в условиях дополнительной бомбардировки ионами Ag, приводит к формированию многослойного покры-

тия, содержащего титан, углерод, карбиды титана и кремния, силициды титана, карбосилициды. При переходе от многослойного покрытия к наноструктурированному покрытию, вследствие взаимодействия между слоями Ti и C-Si, на границе раздела слоев происходит снижение содержания Ti, C и повышение содержания карбида и карбосилицида титана.

2. Установлено, что увеличение содержания карбида и карбосилицида титана в наноструктурированном покрытии, в сравнении с многослойным, обуславливает повышение микротвердости на 20–50%, релаксационной стойкости на 30% и снижение электродного потенциала на 20–25%.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мухин В. С., Шехтман С. Р. Эксплуатационные свойства вакуумных ионно-плазменных наноструктурированных покрытий на деталях энергетических установок // Сб. докл. Харьковск. нанотехнологическ. ассамблеи: сб. докл. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2008. С. 30–33.

2. Будилов В. В., Мухин В. С., Шехтман С. Р. Нанотехнологии обработки поверхности деталей на основе вакуумных ионно-плазменных методов. Физические основы и технические решения. М.: Наука, 2008. 194 с.

3. Анциферов В. Н., Косогор С. П. Многослойные вакуумно-плазменные покрытия на основе карбидов титана и хрома, их структура и свойства // Физика и химия обработки материалов. 1996. №6. С. 61–65.

4. Коваль Н. Н. Источники низкотемпературной плазмы и электронных пучков на основе дуговых разрядов низкого давления с полым анодом: Дисс... в виде науч. докл. на соиск. уч. ст. д-ра техн. наук. Томск, 2000. 74 с.

5. Мухин В. С., Шехтман С. Р. Поверхность технического объекта: физика, химия, механика, нанотехнология // Вестник УГАТУ. 2007. Т. 9., № 1 (19). С. 84–91.

### ОБ АВТОРЕ



**Шехтман Семен Романович**, и. о. декана ВФ декана УГАТУ при УМПО. Дипл. инж. (УГАТУ, 1993). Канд. техн. наук по тепл. двиг. ЛА (УГАТУ, 1999). Иссл. в обл. вакуумных ионно-плазм. технологий