

УДК 620.18

**The formation of carbosilicidal nanostructured coatings
with enhanced performance properties**

**Формирование карбосилицидных наноструктурированных покрытий
с повышенными эксплуатационными свойствами**

*S. R. Shekhtman*¹, *N. A. Sukhova*²
*С. Р. Шехтман*¹, *Н. А. Сухова*²

Ufa State Aviation Technical University, Marx str. 12, Ufa, 450008, Russia

¹ shex@inbox.ru; ² nad_suhova@mail.ru

Уфимский государственный авиационный технический университет, Россия, 450008, Уфа, ул. К. Маркса, 12

¹ shex@inbox.ru; ² nad_suhova@mail.ru

ABSTRACT

Describes the results of studies of carbosilicide vacuum ion-plasma coatings of complex composition based on carbides and silicides of metals having a nanostructure. The results of studies of corrosion resistance, heat resistance and heat resistance, as well as the results of tests on the microhardness of the formed coatings. The technology of multilayer nanostructured vacuum ion-plasma coatings based on carbosilicides with improved characteristics has been developed. It includes several stages: preliminary surface preparation, preliminary surface cleaning using non-independent high-current diffusion discharge, preliminary heating and surface cleaning with cathode material ions, formation of nanostructured coatings with alternating thin layers of varying hardness and different composition and subsequent cooling.

KEYWORDS

Nanostructured coatings; microhardness; thermal stability; technology; carbosilicides.

АННОТАЦИЯ

Рассмотрены результаты исследований карбосилицидных вакуумных ионно-плазменных покрытий сложного состава на основе карбидов и силицидов металлов, имеющих наноструктуру, результаты исследований коррозионной стойкости, термостойкости, а также результаты испытаний на микротвердость сформированных покрытий. Разработана технология многослойных наноструктурированных вакуумных ионно-плазменных покрытий на основе карбосилицидов с улучшенными характеристиками. Она включает несколько этапов: предварительная подготовка поверхности, предварительная очистка поверхности с использованием несамостоятельного сильноточного диффузионного разряда (НСДР), предварительный нагрев и очистка поверхности ионами материала катода, формирование наноструктурированных покрытий с чередующимися тонкими слоями переменной твердости и разного состава и последующее охлаждение.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Наноструктурированные покрытия; микротвердость; термическая стабильность; технология; карбосилициды.

Введение

Улучшение характеристик перспективных газотурбинных двигателей (ГТД) приводит к более жестким требованиям к эксплуатационным свойствам (термостойкость, износостойкость, коррозионная и эрозионная стойкость, прочность). Различные виды защитных покрытий могут обеспечить выполнение современных требований к деталям ГТД. Вакуумные, наноструктурированные, ионно-плазменные покрытия являются одним из наиболее эффективных способов создания защитных по-

верхностных слоев, которые удовлетворяют потребностям современной техники [1–4].

Потенциал повышенных эксплуатационных свойств может быть реализован на основе разумного выбора состава покрытия (химического и фазового), архитектуры покрытия (масштаб структуры, последовательности и толщины слоев), а также параметров качества (шероховатость, микротвердость, остаточное напряжение, размерность и форма деталей) [6, 8–15].

Так как в большинстве случаев разрушение деталей авиационных двигателей начинается либо с поверхности,

либо с тонкого приповерхностного слоя, чрезвычайно важно и экономически более целесообразно разработать технологии получения защитных и упрочняющих покрытий, свойства которых по прочности и пластичности недостижимы для традиционных моно- и поликристаллических структур.

Как показывает практика, в большинстве случаев инициирование трещин начинается с поверхности, поэтому очень важно синтезировать технологию формирования защитных и упрочняющих покрытий с высокими эксплуатационными свойствами. В то же время велика возможность реализации принципа нанотехнологий: создание объекта не выполняется «сверху вниз» (например, когда надбавка удаляется из заготовки во время формообразования) и «снизу вверх», когда поверхность «закончена» до требуемых размеров детали, а последняя приобретает новое качественное состояние (с точки зрения точности, прочности, пластичности, износостойкости, коррозионной стойкости и т. д.) [4–8, 14–18].

В связи с этим особый интерес представляют карбиды, силициды и карбосилициды металлов, обладающие высокими механическими и эксплуатационными свойствами, высокой твердостью, коррозионной стойкостью и термодинамической стабильностью. Однако синтез таких соединений традиционными способами возможен при длительном воздействии высокой температуры. Карбосилицидные соединения обладают высоким потенциалом с точки зрения улучшения эксплуатационных свойств [1–3, 9–13].

В связи с этим остаются актуальными исследования, направленные на выявление закономерностей образования наноструктурированных покрытий из карбосилицидных соединений, изменения состава, структуры, качества покрытия, размерной точности и формы деталей в зависимости от параметров процесса [14–20].

1. Методика исследований

Синтез наноструктурных карбосилицидных покрытий проводился на модернизированной промышленной установке ННВ 6.6-И1. На образцы, изготовленные из титановых сплавов, наносились многослойные и наноструктурированные покрытия системы C-Si. Покрытие синтезировали из двух электродуговых испарителей с титановым и графито-кремниевым катодами в условиях плазмы с использованием несамостоятельного сильного диффузионного разряда (НСДР),

создаваемого источником плазмы «ПИНК» в инертной газовой среде аргона.

Измерения микротвердости выполнялись на микротвердости NEOFOT-2.1 с нагрузкой 0,50 Н.

Температура проведения процесса синтеза покрытий $T = 400\text{--}450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Нагревание осуществляется осажденными частицами. Вакуумная ионно-плазменная технология позволяет формировать слои толщиной до 100 нм. Количество слоев и их толщина задаются режимами распыления. Покрытия, образованные предлагаемой технологией, имеют высокую адгезию к исходному материалу, который был получен путем изгиба образцов свидетеля, то есть оценки его способности к сшиванию при изгибе образцов под углом 90° .

Коррозионная стойкость образцов с покрытиями оценивалась весовым методом. Скорость коррозии определяли по изменению массы образца в результате воздействия коррозионной среды.

Для определения термической стабильности покрытий образцы нагревали в печи до температуры $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выдерживали в течение 4, 8 и 16 часов.

2. Результаты исследований

Для решения актуальной проблемы увеличения эксплуатационных характеристик деталей ГТД, выполненных из титановых сплавов, разработана технология защиты поверхностей от агрессивных воздействий окружающей среды.

Одним из приоритетных направлений исследований является разработка новых материалов покрытий, состоящих из периодически расположенных слоев нанометровой толщины с высокими механическими и эксплуатационными свойствами.

Технология для формирования многослойных покрытий в условиях плазменного асистирирования использует следующие физические процессы:

- ионная бомбардировка поверхности обрабатываемой детали с использованием НСДР проводится плазменным источником плазмы с накальным катодом «ПИНК» в среде инертного газа Ar;

- дополнительная бомбардировка поверхности НСДР проводится в процессе формирования многослойных наноструктурированных покрытий.

Использование дополнительной ионной бомбардировки позволяет:

- проводить модифицирование поверхности и ее предварительную очистку;

- активировать поверхность с образованием активных центров адсорбции и зародышеобразования;
- осуществлять предварительный нагрев поверхности;
- измельчать зеренную структуру образующегося покрытия;
- синтезировать наноструктурированные покрытия.

Основное влияние модифицирования поверхности в условиях дополнительной ионной бомбардировки на свойства покрытий оказывается на стадии их зарождения вследствие возникновения релаксации напряжений в области ионного воздействия и перестройки кристаллической структуры. При облучении поверхности ионным потоком на поверхности образуются точечные дефекты, которые становятся активными центрами адсорбции.

Бомбардировка поверхности ионами инертного газа аргона проводится для подготовки поверхности обрабатываемой детали перед нанесением многослойных ионно-плазменных покрытий и заключается в термической активации поверхности, ее модификации и образовании центров зародышеобразования, что, в свою очередь, обеспечивает высокую адгезионную прочность покрытий.

Образование наноструктурированных карбосилицидных многослойных покрытий происходит последовательно путем осаждения Ti и C-Si из плазмы дугового разряда. Синтез проводят с одновременным действием разряда, генерированным плазмоденератором «ПИНК».

При этом происходит равномерное планетарное вращение изделия, что обеспечивает равномерную толщину сформированных покрытий.

Микротвердость покрытий 3,5–3,86 ГПа с твердостью основания составляет 2,34–2,51 ГПа.

Синтез таких соединений обычными методами возможен только при длительном воздействии высокой температуры. Карбосилицид титана Ti-C-Si обладает комплексом уникальных физических, механических и химических свойств (каких нельзя достичь в обычных сплавах). Он обладает уникальной способностью сдерживать распространение и рост микротрещин. Кроме того, материалы, содержащие карбосилицид титана, обладают высокой устойчивостью к повреждениям.

Архитектура покрытия и наноструктурированное состояние получены путем формирования чередующихся слоев с различным фазовым составом и структурным состоянием. Толщина слоев варьируется в зависимости от скорости вращения деталей, вокруг оси детали и оси стола. Параметры качества поверхности, точности и формы исследуются на образцах моделей с дальнейшим подтверждением на реальных деталях.

Результаты исследования скорости коррозии приведены в табл. 1. Согласно результатам испытаний, приведенным в табл. 1 (среднее значение для семи образцов), наибольшая защита от коррозии обеспечивается многослойным покрытием, сформированным с использованием плазменного ассистирования.

Таблица 1
Table 1

Скорость коррозии образцов с покрытиями
Corrosion rate of coated samples

Тип покрытия / Coating type	Вес до испытания, г / Weight before test, g	Вес после испытания, г / Weight after the test, g	Площадь образцов, м ² / Sample area, m ²	Коэффициент коррозии, г/м ² •ч Corrosion rate, g/m ² •h
Без покрытия / without coating	4,3936	4,3863	0,0015198	0,022238
3-слойное покрытие / 3 ply coating	4,5886	4,5820	0,0015198	0,020106
Многослойное по- крытие (8 слоев) / Multilayer coating (8 layers)	3,7624	3,7564	0,0015198	0,018430
Наноструктурирован- ное покрытие / Nanostructured coating	4,3976	4,3925	0,0015198	0,0155536

Анализ коррозионной стойкости показал, что скорость коррозии у образцов с наноструктурированным покрытием на 22% меньше, чем у образцов с трехслойным покрытием, и на 30% меньше, чем у образцов без покрытия. Увеличение коррозионных свойств наноструктурированных покрытий по отношению к многослойным покрытиям достигается за счет увеличения количества границ между слоями, что предотвращает проникновение коррозионного воздействия внешней среды внутрь покрытия.

Кроме того, увеличение коррозионных свойств можно объяснить увеличением плотности покрытия, уплотнением структуры покрытия, меньшим содержанием капельной фракции и уменьшением внутренних напряжений в покрытии.

На рис. 1 показано изменение микротвердости покрытий в зависимости от времени нагрева.

Анализ экспериментальных результатов показал, что наноструктурированное покрытие обладает более высокой термической стабильностью, чем многослойное покрытие. Высокая термическая стабильность наноструктурированного покрытия объясняется более низкими остаточными напряжениями, что обуславливает усиление упругопластических свойств комплекса «покрытие–подложка», которые играют

решающую роль в циклическом изменении температуры. Наноструктурированное покрытие обладает улучшенными характеристиками благодаря чередованию тонких слоев переменной твердости и различного фазового состава.

Выводы

Разработана вакуумная ионно-плазменная технология синтеза многослойных карбосилицидных покрытий в условиях плазменного ассистирования.

Установлено, что коррозионная стойкость образцов с наноструктурированным покрытием выше на 20–22%, чем образцов с многослойным покрытием, термическая стабильность образцов с наноструктурированным покрытием выше на 30%, что связано с увеличением содержания карбида и титана карбосилицида в составе покрытия.

Было обнаружено, что вакуумный отжиг наноструктурированного покрытия при температуре 200–300 °С и $\tau = 20$ мин приводит к увеличению микротвердости на 20–40%, увеличению стабильности на 25–30%. Это связано с тем, что во время термической обработки процессы межслойной диффузии протекают более активно, обеспечивая увеличение содержания карбида и карбосилицида.

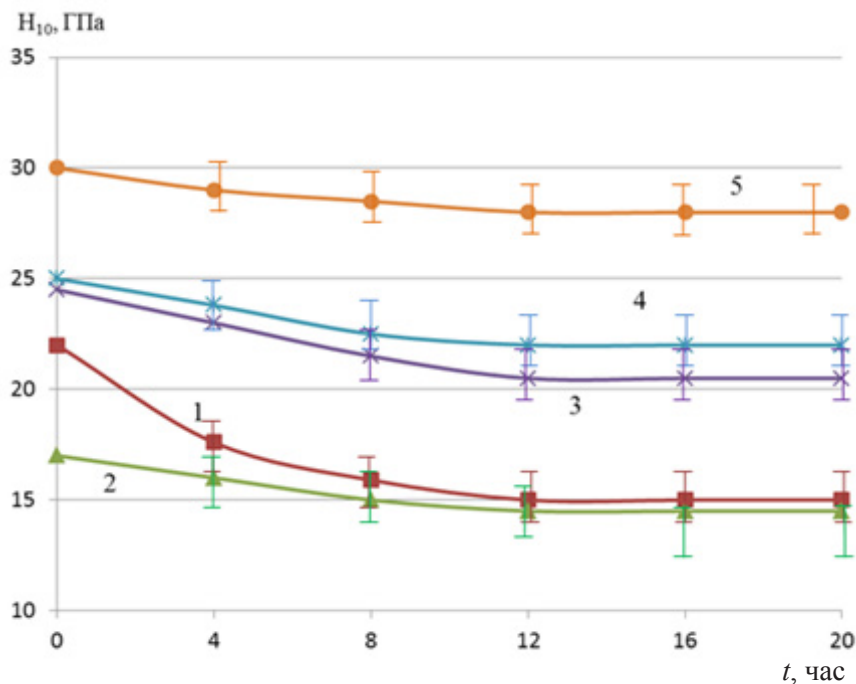


Рис. 1. Зависимость результатов измерения микротвердости от времени нагрева при $T = 600$ °С. 1 – трехслойное покрытие; 2 – трехслойное покрытие ($t = 200$ °С); 3 – покрытие НС ($t = 600$ °С); 4 – покрытие НС; 5 – покрытие НС ($t = 200$ °С)

Fig. 1. The dependence of the results of microhardness measurement on the heating time at $T = 600$ °С. 1 – a three-layer coating; 2 – three-layer coating ($t = 200$ °С); 3 – NS coating ($t = 600$ °С); 4 – NS coating; 5 – NS coating ($t = 200$ °С)

Список литературы

1. Barsoum W. The MN+1AXN. A new Class of Solids; Thermodynamically Stable Nanolaminates // *Prog. Solid St. Chem.* 2000. V. 28. P. 201–281. URL: https://www.researchgate.net/publication/238118795_The_MN1AXN_Phases_A_new_Class_of_Solids_Thermodynamically_Stable_Nanolaminates
2. Мигранов М. Ш., Шехтман С. Р., Ахметова Е. З. Исследование износостойких многослойных покрытий системы Ti-C-Si, синтезированных из плазмы вакуумного дугового разряда // *Упрочненные технологии и покрытия.* 2017. Т. 13, № 3 (147). С. 131–134.
3. Veprek S., Veprek-Hejman Maritza G. J. Nanostructured Coatings // Springer. 2006. P. 347–406. URL: <https://link.springer.com/book/10.1007/978-0-387-48756-4>
4. Киреев Р. М., Шехтман С. Р. Исследование свойств наноструктурированных вакуумных ионно-плазменных покрытий // *Вестник МГТУ «МАМИ».* 2010. Т. 2 (10). С. 82–90.
5. Sun Z. M., Murugaiah A., Zhen T. Microstructure and mechanical properties of porous Ti3-Si-C2 // *Acta Materialia.* 2005. V. 53. P. 4359–4366. URL: https://www.researchgate.net/publication/242419082_Microstructure_and_Mechanical_Properties_of_Porous_Ti3SiC2
6. Zhang H. B., Zhou Y. C., Bao Y. W. Oxidation behavior of bulk Ti3SiC2 at intermediate temperatures in dry air // *J. Mater. Res. Soc.* 2006. V. 21, No. 2. P. 402–408. URL: <https://www.cambridge.org/core/journals/journal-of-materials-research/article/oxidation-behavior-of-bulk-ti3sic2-at-intermediate-temperatures-in-dry-air/714474AE4DF671E377216339968DF59>
7. Barsoum M. W., Yoo H. I., Polushina I. K. Electrical Conductivity, Thermopower and Hall Effect of Ti3-Al-C2, Ti4-Al-N3 and Ti3-Si-C2 // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 62. P. 10194–10198. URL: https://www.researchgate.net/publication/243433801_Electrical_conductivity_thermopower_and_hall_effect_of_Ti3-Al-C2_Ti4-Al-N3_and_Ti3-Si-C2
8. Finkel P., Barsoum M. W., El-Raghy T. Dislocation, Kink and Room Temperature Plasticity of Ti3-Si-C2 // *J. Appl. Phys.* 1999. V. 86. P. 71237126. URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11661-999-0172-z>
9. Gilbert C. J., Bloyer D. R., Barsoum M. W. Fatigue-Crack Growth and Fracture Properties of Coarse and Fine Grained Ti3-Si-C2 // *Scripta Mater.* 2000. V. 42. P. 761–767. URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF02835085>
10. Шехтман С. Р., Сухова Н. А. Синтез многослойных вакуумных ионно-плазменных покрытий Ti-TiN при модификации поверхности // *Форум материаловедения.* 2016. Т. 870. С. 113–117.
11. Шехтман С. Р., Сухова Н. А. Получение многослойных композитов на основе металл-углерод вакуумным ионно-плазменным методом // *Физический журнал: серия конференций.* 2016. Т. 729, № 1. С. 012010.
12. Каблов Е. Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии.* 2015. № 1. С. 3–33.
13. Sun Zh., Zhou Y. Tribological Behavior of Ti3SiC2-based Material // *J. Mater. Sci. Technol.* 2002. V. 18, No. 2. P. 142–145. URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11595-013-0706-5>
14. Luchaninov A. A., Strelnitsky V. E. Coatings of the Ti-Al-N system applied by PVD-methods // *FIP.* 2012. V. 10, No. 1. P. 5–24.
15. Радишевский В. Л., ЛепакOVA О. К., Афанасьев Н. И. Синтез, структура и свойства МАХ-фаз Ti3SiC2 и Nb2AlC // *Вестник ТГУ.* 2015. № 1. С. 33–38.
16. Каблов Е. Н. Современные материалы – основа инновационной модернизации России // *Материалы Евразии.* 2012. № 3. С. 10–15.
17. Barsoum M. W. Thermal properties of Ti3SiC2 // *J. Phys. Chem. Solids.* 1999. Vol. 60. P. 429–439.
18. Lis J. Ti3SiC2-based materials prepared by HIP-SHS techniques / J. Lis et. al. // *J. Mater. Lett.* 1995. V. 22. P. 163–168.
19. Надуткин А. В. Исследование свойств материалов на основе Ti3SiC2. Ежегодник Института химии Коми НЦ УрО РАН: 2006. Сыктывкар, 2007. С. 74–77.
20. Li H. Preparation and characterization of Ti3SiC2 powder / H. Li et. al. // *Ceram. Intern.* 2004. V. 30, No. 8. P. 2289–2294.