

– Новосибирск: НГАСУ (Сибстрин), 2007. – 184 с.

5. Суслин В.П., Джунковский А.В., Шутер М.Г. Новый метод определения геометрических параметров объектов при измерениях на малых областях // Законодательная и прикладная метрология. 2008. №6. с.39-42.
6. Суслин В.П., Джунковский А.В. Применение метода регуляризации для решения плохо обусловленных задач координатных измерений // Измерительная техника. 2009. №7.
7. Суслин В.П., Джунковский А.В. Регуляризация плохо обусловленных задач в геометрических измерениях // Известия МГТУ «МАМИ». Научный рецензируемый журнал. М., МГТУ «МАМИ», №2(8), 2009, с.214-219.

### **Исследование свойства наноструктурированных вакуумных ионно-плазменных покрытий**

к.т.н. доц. Шехтман С.Р., к.т.н. доц. Киреев Р.М.

*Уфимский государственный авиационный технический университет*  
+73472730763

*Аннотация.* В работе рассматриваются результаты исследований свойств наноструктурированных покрытий. Приведены исследования электродного потенциала образцов с покрытиями, исследована коррозионная и релаксационная стойкость, проведены испытания на термоциклирование. Приведенные результаты исследования позволяют оценить преимущества наноструктурированных покрытий перед многослойными и однослойными покрытиями.

*Ключевые слова:* наноструктура, ионно-плазменная обработка, покрытия

#### **Введение**

Детали энергетических установок работают в условиях высоких и быстроменяющихся температур, агрессивных сред; одновременно материал деталей подвержен воздействию высоких статических и динамических напряжений, амплитуда и частота которых изменяются в широких пределах, частая и быстрая смена температуры (тепловой удар) приводит к возникновению дополнительных термических напряжений, кроме того они изготавливаются ажурными, пустотелыми и тонкостенными.

Современные требования к эксплуатационным свойствам поверхности деталей энергетических установок энергомашиностроения могут быть обеспечены осаждением на поверхности изделий различного вида защитных покрытий.

Вакуумные ионно-плазменные технологии характеризуются возможностью получения поверхностных слоев со специальными физико-механическими свойствами, практически полной универсальностью технологического процесса, высокой скоростью нанесения покрытий, высокой воспроизводимостью параметров на каждой операции и практически полной отсутствием экологических проблем, что делает их предпочтительными с точки зрения перспективности применения.

Наиболее перспективными среди них являются многослойные покрытия, в том числе многослойные ионно-плазменные покрытия, полученные конденсацией вещества в вакууме с одновременной дополнительной ионной бомбардировкой [1, 2]. Сложность разработки технологии нанесения защитных многослойных покрытий связана с недостаточной разработкой методов осаждения слоевых композиций.

Защитные покрытия позволяют не только получать новые свойства изделий энергетических установок за счет образования композиций, сочетающих высокую долговечность (износостойкость, специальные свойства и т.д.) с достаточной надежностью (трещиностойкость), но и повышать эксплуатационную стойкость деталей.

Особенностями вакуумного ионно-плазменного метода получения покрытий является

возможность получения не только чистых материалов, но и осуществление плазмохимического синтеза соединений, широко применяемых в качестве упрочняющих и защитных покрытий. При этом, изменяя направленным образом параметры потока, удается управлять свойствами конденсата и достигать улучшенных эксплуатационных характеристик.

Технология получения защитных покрытий включает: подготовку поверхности основы под напыление; предварительную очистку поверхности и предварительный нагрев; формирование на поверхности подложки слоя материала титана; формирование слоя (или множества слоев); выдержку осажденного покрытия в вакуумной камере в течение заданного времени. При необходимости технология включает последующую термическую обработку с целью повышения эксплуатационных характеристик деталей.

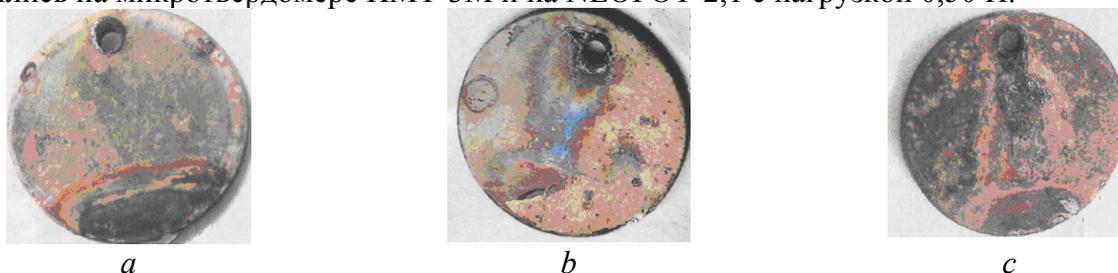
В настоящее время достаточно широкое применение нашли методы вакуумного ионно-плазменного осаждения покрытий, использующие электродуговые испарители и плазменные ускорители для получения квазинейтральных потоков плазмы. Плазмогенератор придает значительное дополнительное ускорение ионам плазмообразующего газа, также способствует ускорению диффузионных процессов в приповерхностных слоях подложки.

Метод позволяет локально и дозированно осуществлять нанесение нанослоев различных веществ на поверхность образца (детали). За счет изменения скорости вращения и числа оборотов образца (детали) вокруг оси приспособления и вращения приспособления вокруг оси вакуумной камеры при прохождении поверхности образца через пучки заряженных частиц нескольких источников ионов возможно нанесение слоев различных толщин с различным химическим составом.

Синтез наноструктурированных покрытий системы Ti-C-Si осуществлялся на модернизированной промышленной установке ННВ6,6-И1. На образцы, выполненные из материала 13X11H2BMФ, наносилось многослойное (8 слоев), трехслойное и наноструктурированное покрытие. Осаждение многослойных вакуумных ионно-плазменных покрытий осуществлялось с двух электродуговых испарителей с титановым и графито-кремниевым катодами в условиях плазменного ассистирования с использованием несамостоятельного сильноточного диффузионного разряда генерируемого плазменным источником «ПИНК» в среде инертного газа аргона.

Толщина покрытия и его слоев задавались режимами напыления. Толщина трехслойного покрытия и многослойного покрытия и наноструктурированного покрытия определялась весовым методом и микроструктурными исследованиями и составляла 5 - 6 мкм.

Покрытия, осажденные по предлагаемой технологии, обладают высокой адгезией к исходному материалу, что было проверено путем изгиба образцов-свидетелей, то есть оценки их скалываемости при загибе на угол 90°. Микротвердость наноструктурированных покрытий находится в пределах 3,5 - 3,86 ГПа при твердости основы 2,34 - 2,51 ГПа. Замеры выполнялись на микротвердомере ПМТ-3М и на NEOFOT-2,1 с нагрузкой 0,50 Н.



**Рисунок 1 - Образцы с покрытиями после испытания на коррозионную стойкость: подложка 13X11H2BMФ: *a* – трехслойное покрытие Ti-(C-Si)-Ti; *b* – наноструктурированное покрытие, *c* – исходное состояние**

Для исследования защитных свойств покрытий были проведены исследования их коррозионной стойкости. Образцы с покрытием помещались в камеру тропического климата при температуре 300°C в 3%-ный раствор NaCl и выдерживались в течение 9 циклов.

Визуальный осмотр поверхности (рисунок 1) 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, чем у образцов с наноструктурированным покрытием.

В работе было проведено исследование коррозионной стойкости образцов с покрытиями весовым методом. Скорость коррозии определялась по изменению массы образца в результате действия коррозионной среды. Результаты исследования скорости коррозии приведены в таблице 1. По результатам, приведённым в таблице 1 (средние значения по трем образцам), можно сделать вывод, что наибольшую защиту от коррозии обеспечивает наноструктурированное покрытие, нанесенное методом плазменного ассистирования.

Таблица 1

**Скорость коррозии образцов с покрытиями**

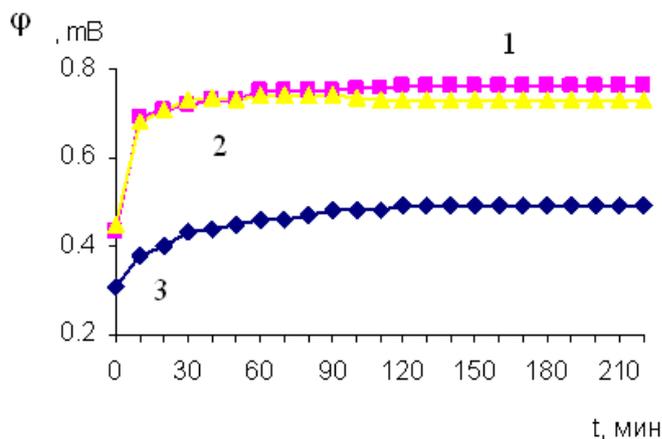
Тип покрытия	Масса до испытания, г	Масса после испытания, г.	Площадь образцов, м <sup>2</sup>	Скорость коррозии, г/м <sup>2</sup> ·ч
Исходный	4,3936	4,3863	0,0015198	0,022238
3-слойное покрытие	4,5886	4,5820		0,020106
Многослойное покрытие	3,7624	3,7564		0,018430
Наноструктурированное покрытие	4,3976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

Анализ исследования коррозионной стойкости образцов с покрытиями показал, что скорость коррозии у наноструктурированного покрытия на 22 % меньше, чем у образцов с трехслойным покрытием и на 30 %, чем у образца без покрытия. Для определения эффективности использования наноструктурированного покрытия системы Ti-C-Si в качестве защитных покрытий проводились исследования его электродного потенциала.

Определение электродных потенциалов заключалось в измерении разности потенциалов между индикаторным электродом и электродом сравнения в отсутствие тока в электрохимической цепи. Поведение материала в определенном электролите можно охарактеризовать зависимостью образовавшейся силы тока от потенциала металла. Эта зависимость определяется частичными реакциями на аноде и катоде, которые изображаются в форме кривой плотность суммарного тока - потенциала. Такая кривая позволяет сделать вывод о коррозионном режиме различных металлов при изменяющихся условиях в зависимости от потенциала.

Для установления химических свойств образцов проводилось наблюдение изменения их электродного потенциала во времени по общепринятой методике с использованием блока универсального вольтметра с диапазоном от 7 до 35 В. 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.

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 (рисунок 2).



**Рисунок 2 - Электродный потенциал: подложка 13X11H2BMФ:  
1 – исходное состояние; 2 – многослойное покрытие; 3 - наноструктурированное покрытие**

Анализ образцов с покрытиями системы Ti-C-Si, полученными вакуумным ионно-плазменным методом, показал что покрытия, осажденные с использованием плазменного асистирувания и имеющие наноструктурированную структуру, обеспечивают большую защиту от коррозии.

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 увеличением плотности покрытия, структурой покрытия, меньшим содержанием капельной фракции и снижением внутренних напряжений в покрытии.

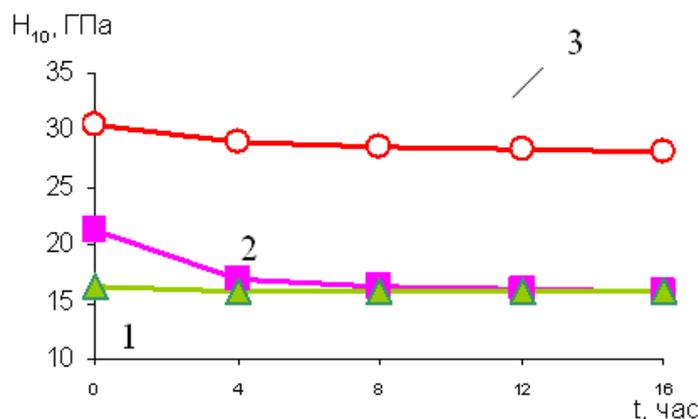
Одними из важнейших эксплуатационных характеристик для деталей энергетических установок являются релаксационная стойкость и термостойкость осажденных защитных покрытий.

Анализ экспериментальных работ 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 свое функциональное назначение. В данном исследовании температурное воздействие на покрытие определяем тремя факторами: уровнем температуры, длительностью воздействия и скоростью изменения температуры.

Для определения релаксационной стойкости (по твердости) покрытий образцы с покрытиями нагревались в печи до температуры 600°C и выдерживались в течение 4, 8 и 16 часов. На рисунке 3 представлено изменение микротвердости покрытий от времени нагрева при T=600°C.

Исследования релаксационной стойкости покрытий системы Ti-C-Si на материалах ВТ6, ЭИ961-Ш, ЭП718 ИД (температура нагрева 400, 600, 800 °С, времени выдержки – 4, 8, 16 часов) показали, что наноструктурированное покрытие обладает более высокой теплоустойкостью по сравнению с многослойным покрытием. Например, микротвердость наноструктурированного покрытия после выдержки при температуре 600 °С в течение 16 часов уменьшается на 10 %, в то время как микротвердость многослойного покрытия уменьшается на 25 – 30 % (рисунок 3).

Наноструктурированное покрытие, обладающее повышенными эксплуатационными свойствами благодаря чередующимся тонким слоям переменной твердости и различного фазового состава, чрезвычайно эффективно.



**Рисунок 3 - Зависимость микротвердости от времени нагрева при температуре 600°C: подложка ЭП718 –ИД: 1- трехслойное покрытие, 2- исходное состояние, 3 - наноструктурированное покрытие**

Таким образом, по данному разделу можно сделать следующие выводы: в вакуумных ионно-плазменных покрытиях системы Ti-C-Si, полученных последовательным осаждением Ti и (C-Si) при дополнительной ионной бомбардировке, синтезируются соединения – карбосилициды титана.

Исследования адгезионной прочности многослойных покрытий для различных материалов показали, что осажденные покрытия обладают высокой адгезией.

#### Заключение

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

Установлено, что с ростом температуры отжига происходит снижение содержания Ti, C и повышение содержания карбида и карбосилицида титана в наноструктурированном покрытии, что обусловлено более активным протеканием межслоевых диффузионных процессов.

Установлено, что по сравнению с многослойным покрытием микротвердость наноструктурированного покрытия выше на 20 – 50 %, электродный потенциал ниже на 20 – 25 %, релаксационная стойкость выше на 30%, что связано с увеличением содержания карбида и карбосилицида титана в наноструктурированном покрытии.

Установлено, что вакуумный отжиг наноструктурированного покрытия при температуре 200 - 300°C и  $\tau = 20$  мин. приводит к повышению микротвердости на 20 - 40 %, понижению электродного потенциала поверхности на 30-35 %, повышению релаксационной стойкости на 25 - 30 %. Это объясняется тем, что в процессе термической обработки происходит более активное протекание межслоевых диффузионных процессов, обеспечивающих увеличение содержания карбида и карбосилицида титана в наноструктурированном покрытии.

#### Литература

1. Будилов В., Киреев Р.М., Шехтман С.Р. Технология вакуумной ионно-плазменной обработки. – М.: МАИ, 2007. -155 с.
2. Мухин В.С., Шехтман С.Р. Поверхность технического объекта: физика, химия, механика, нанотехнология модифицирования / Вестник УГАТУ. – Уфа: -2007. - Т. 9., №1 (19). С. 84 – 91.