

Некоммерческое акционерное общество
«Восточно-Казахстанский университет имени Сарсена Аманжолова»

УДК 621.793.18

На правах рукописи

ЖИЛКАШИНОВА АСЕЛЬ МИХАЙЛОВНА

**Исследование структурно-фазового состояния и свойств композиционного
покрытия Cr-Al-Co-Y**

8D05301 - Физика

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Отечественный научный
консультант:
доктор физико-математических
наук, профессор Скаков М.К.

Зарубежный научный
консультант:
доктор технических наук,
профессор Градобоев А.В. (РФ)

Республика Казахстан
Усть-Каменогорск, 2022

СОДЕРЖАНИЕ

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ.....	4
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
1 СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ (АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР).....	11
1.1 Способы нанесения композиционных покрытий.....	11
1.2 Структурно-фазовые состояния и свойства композиционных покрытий...	15
1.3 Изменения структурно-фазового состояния и свойств композиционных покрытий в результате термического воздействия.....	20
1.4 Экспериментально-расчётный метод прогнозирования работоспособности покрытий.....	24
1.5 Постановка задач и обоснование темы.....	26
2 МАТЕРИАЛЫ, ИСПОЛЬЗУЕМОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	30
2.1 Материалы и оборудование для осуществления нанесения покрытий.....	30
2.2 Просвечивающая и растровая электронная микроскопия.....	31
2.3 Рентгеноструктурный анализ и морфология поверхности.....	35
2.4 Физико-механические исследования.....	36
2.5 Моделирование износа исследуемого материала покрытий.....	38
3 СПОСОБ НАНЕСЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО ПОКРЫТИЯ CR- AL-CO-Y.....	41
3.1 Физические основы метода магнетронного распыления.....	41
3.2 Магнетронный способ нанесения покрытий Cr-Al-Co-Y.....	48
3.3 Выводы по третьей главе.....	52
4 РЕЗУЛЬТАТЫ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО ПОКРЫТИЯ CR-AL-CO –Y.....	55
4.1 Характерные изменения микроструктуры образцов покрытий в зависимости от количества слоев.....	55
4.1.1 Результаты SEM микроскопии.....	55
4.1.2 Результаты ТЕМ микроскопии.....	58
4.2 Результаты исследований образцов в исходном состоянии методом рентгенофазового анализа.....	63
4.3 Результаты исследования морфологии поверхности AFM.....	65
4.4 Результаты механических испытаний.....	66
4.5 Выводы по четвертой главе.....	68
5 ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ И СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННОГО ПОКРЫТИЯ CR- AL-CO-Y В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ.....	72
5.1 Влияние термической обработки на структурно-фазовое состояние композиционного покрытия Cr-Al-Co-Y.....	72

5.2 Результаты электронной микроскопии.....	76
5.3 Механические свойства отожженных образцов.....	83
5.4 Расчетно-экспериментальный метод прогнозирования ресурса покрытий.	85
5.5 Выводы по пятой главе.....	90
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	95
БЛАГОДАРНОСТЬ	98
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	99
ПРИЛОЖЕНИЕ А (Патенты на изобретения)	107
ПРИЛОЖЕНИЕ Б (Акт о внедрении результатов).....	110

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В данной диссертационной работе использованы ссылки на следующие стандарты:

- ГОСТ 9450-76 – Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников;
- ГОСТ 23.207-79 – Метод испытаний машиностроительных материалов на ударно-абразивное изнашивание;
- ГОСТ 5632-72 - «Стали высоколегированные и сплавы коррозионностойкие, жаростойкие и жаропрочные. Марки»;
- ГОСТ 27807-88 - Турбины вертикальные. Технические требования и приемка. М.: Изд-во стандартов, 1988. 4 с.;
- ГОСТ 5616-81 - Генераторы электрические турбинные. Общие технические условия. М.: Изд-во стандартов, 1981. 20 с.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ТПЗ	– теплозащитные покрытия
ГТД	– газотурбинный двигатель
ГОСТ	– государственный стандарт
КПЛ	– коэффициент полезного действия
МНТО	– межотраслевое научно-техническое объединение
НПП	– научно-производственное предприятие
АЭС	– атомная электростанция
ЕАЭС	– Евразийский экономический Совет
ОЦК	– объемноцентрированная кубическая решетка
ГЦК	– гранецентрированная кубическая решетка
ГПУ	– гексагональная плотноупакованная решетка
ПЭМ (ТЕМ)	– просвечивающая электронная микроскопия
РЭМ	– растровая электронная микроскопия
МРС	– магнетронные распылительные системы
SEM	– сканирующая электронная микроскопия
PVD	– физическое осаждение паров металлов
EDS	– энергодисперсионная спектроскопия
θ_{hkl}	– угол дифракции
λ	– длина волны излучения
a	– параметр кристаллической решетки
(hkl)	– индексы отражения
(D)	– средний размер зерен, измеренных по отдельным изображениям микрошлифа
d	– средний размер зерна, определенный по отдельному изображению участка микрошлифа
δ_D	– среднеквадратичное отклонение
M	– увеличение микрофотографии
T	– толщина фольги

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы. Диссертационная работа посвящена исследованию структурно-фазового состояния и свойств композиционного покрытия Cr-Al-Co-Y, полученного на основе разработанного способа магнетронного нанесения. В работе установлены закономерности влияния термической обработки на структурно-фазовое состояние и свойства композиционных покрытий Cr-Al-Co-Y.

Актуальность темы исследования. Как известно, в настоящее время одной из актуальных проблем физики конденсированного состояния и ее прикладных направлений является разработка и совершенствование технологий повышения прочностных, защитных и эксплуатационных свойств материалов покрытий ответственных деталей оборудования в различных областях. Большое значение при этом приобретают как разработки новых способов воздействий на структуру и свойства покрытий, так и комплексное использование уже имеющихся исследований по данной теме, оптимальное сочетание которых может создавать принципиально новые возможности для направленного воздействия на структуру и свойства получаемых покрытий. Нанесение защитных покрытий способно увеличить долговечность деталей без значительного увеличения их стоимости, а также сократить время между ремонтными работами.

Методы исследования состояний и свойств покрытий достаточно широко освещены в научной литературе. В настоящее время существует большое количество известных публикаций, посвященных оригинальным исследованиям, также имеются обзоры работ по этой тематике, авторские монографии, пособия, учебники и справочники.

Однако вышеназванные исследования, в основном, основывались на способах нанесения покрытий, а также большое внимание уделялось взаимосвязи между подложкой и покрытием, при этом исследования в части структурно-фазового состояния и взаимосвязи между структурой и свойствами покрытия исследовались, на наш взгляд, не в полном объеме.

Вместе с тем, исследования композиционных покрытий представляют большой интерес с научной точки зрения. В них возможны эффекты, отсутствующие у других материалов. Микроструктура пленки может существенно отличаться от структуры объемного материала такого же состава даже при аналогичном способе нанесения, а свойства тонких пленок в значительной степени определяются их морфологией. В тонкопленочных материалах возможны структурные дефекты, которые могут оказывать существенное влияние на его свойства, в то время как в массивных материалах аналогичные дефекты не будут влиять на поведение покрытий. Многие характеристики тонких пленок, в отличие от массивных материалов, могут сыграть решающую роль, определяющей существенные параметры. В этой связи при исследовании тонкопленочных материалов возможно открытие новых явлений и закономерностей, которые могут стать основой для создания принципиально новых технологий и разработок.

При этом анализ показал актуальность исследования структурно-фазового состояния и свойств композиционных покрытий, так как в настоящее время в условиях необходимой ограниченности средств в промышленной отрасли важное значение приобретают разработки и исследования, увеличивающие долговечность (ресурс) деталей и узлов машин.

Несмотря на возрастающий поток публикаций по технологии нанесения, изучению структуры и свойств композиционных покрытий, многие вопросы технологии их формирования остаются в настоящий момент еще открытыми.

Актуальность темы исследования также обоснована повышенным интересом специалистов-материаловедов к способам модификации поверхности материалов – нанесению покрытий из различных материалов с заданной структурой и физико-механическими и химическими свойствами. При помощи таких технологий возможно кардинальным образом изменить механические, магнитные, электрохимические и иные свойства исходного материала, получая изделия с желаемыми свойствами (например, жаропрочными, износостойкими и др.).

Как известно, получение высоких значений эксплуатационных характеристик различных материалов осуществляется в результате изменения обширного ряда структурных свойств материалов. В связи с этим возникает потребность выявления зависимости между свойствами любого материала и его структурой. При этом для того, чтобы установить, каким образом изменение различных параметров технологии модифицирования поверхностных слоев влияет на структурно-фазовые состояния и свойства материала, необходимо проведение обширного комплексного подхода, позволяющего исследовать закономерности изменения указанных характеристик. Такой подход в будущем предоставит потенциал для оценки состояния и уровня важнейших физико-механических характеристик материалов (твердость, эрозионная стойкость, шероховатость, трещиностойкость и др.), а также структурные факторы, являющиеся основой для данных свойства. Полученные результаты, в свою очередь, позволят предложить рекомендации по усовершенствованию технологий инженерии поверхности.

Таким образом, тематика диссертационной работы обоснована и направлена на исследование структурно-фазового состояния и свойств композиционного покрытия Cr-Al-Co-Y.

Целью работы является исследование структурно-фазового состояния и свойств композиционного покрытия Cr-Al-Co-Y, полученного на основе разработанного способа магнетронного нанесения.

Для достижения поставленной в работе цели необходимо решить следующие **задачи**:

- 1) разработать магнетронный способ нанесения композиционного покрытия Cr-Al-Co-Y;
- 2) исследовать структурно-фазовые состояния и свойства композиционного покрытия Cr-Al-Co-Y;
- 3) установить влияние термической обработки на структурно-фазовые состояния и свойства композиционного покрытия Cr-Al-Co-Y.

Предмет исследования - композиционное покрытие Cr-Al-Co-Y, полученное на основе разработанного магнетронного способа нанесения.

Объект исследования - структурно-фазовые состояния и свойства композиционного покрытия Cr-Al-Co-Y.

Методы исследования. Классические методы исследования: оптическая, электронная просвечивающая и растровая микроскопия, рентгеноструктурный анализ. Также были использованы механические испытания, термические методы обработки поверхности.

Научная новизна работы состоит в том, что впервые:

- разработан и изучен магнетронный способ нанесения многослойных композиционных покрытий Cr-Al-Co-Y с управляемой концентрацией составляющих элементов. Определены оптимальные режимы нанесения композиционных покрытий;

- определены закономерности структурно-фазовых состояний композиционного покрытия Cr-Al-Co-Y;

- установлено влияние термической обработки на структурно-фазовые состояния и свойства композиционного покрытия Cr-Al-Co-Y.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Магнетронный способ нанесения композиционного покрытия Cr-Al-Co-Y.

2. Результаты, характеризующие структурно-фазовое состояние и свойства композиционного покрытия Cr-Al-Co-Y.

3. Закономерности изменения структурно-фазового состояния и свойств композиционного покрытия Cr-Al-Co-Y в зависимости от температуры.

Научная и практическая значимость работы. Полученные результаты расчетно-экспериментальных исследований дают новые, более глубокие представления о процессах формирования композиционных покрытий, полученных методом магнетронного распыления. Разработанный способ нанесения износостойкого покрытия защищен патентами на изобретения РК. Практическая значимость диссертационной работы подтверждена актом внедрения в производство.

Потенциальными потребителями полученных результатов являются различные предприятия в промышленной и машиностроительной отраслях, занимающиеся вопросами технологии разработки высокопрочных металлических изделий, созданием инновационных технологий модификации поверхности материалов.

Личный вклад автора. Личный вклад автора состоит в постановке задач исследования, анализе литературных данных, участии в проведении электронно-микроскопических, металлографических и рентгеноструктурных исследований композиционных покрытий, статистической обработке результатов. Анализ полученных результатов и формулировка основных выводов проведены совместно с научными консультантами. Экспериментальные результаты получены лично автором в соавторстве с сотрудниками ФГА ОУВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет (г. Томск, РФ), Центр коллективного

пользования приборами и оборудованием «Высокие технологии и диагностика наносистем» ФГА ОУВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» (г.Новосибирск, РФ), Национальной научной лаборатории коллективного пользования НАО «ВКУ им. С. Аманжолова» и инженерного профиля НАО «ВКТУ им. Д. Серикбаева» на основе договоров.

Связь темы с научно-исследовательскими проектами. Основная работа по содержанию настоящей диссертации началась с участием автора в разработке г/б проекта МНиВО РК № 306/2020 (договор № 113 от 01 июня 2020 года) на тему: «Создание композиционных покрытий для повышения эксплуатационных свойств ответственных узлов промышленного оборудования» (2020–2022 годы)».

Степень обоснованности и достоверности результатов, полученных в работе, обеспечивается изучением и сравнением с полученными ранее экспериментальными данными известных отечественных ученых и ближнего и дальнего зарубежья с применением «прямых», хорошо апробированных взаимодополняющих экспериментальных методов исследования, объяснением результатов и расшифровкой дифракционных картин. Полученные результаты не противоречат основным положениям физики конденсированных сред. Фазовые и структурные превращения, протекающие в композиционном покрытии Cr-Al-Co-Y в результате термической обработки объясняются с позиции известных закономерностей метастабильных фазовых превращений.

Источниками исследования являются основные экспериментальные и теоретические положения современной физики конденсированного состояния, физики металлов и сплавов, экспериментальные результаты оригинальных научных работ последних лет, приведенные в списке использованных источников.

Апробация результатов работы. Основные положения и результаты диссертационной работы были представлены на международных конференциях:

1. “23rd International Conference on Wear of Materials», Канада, 26-29 апреля 2020г.;
2. International online conference «Advanced manufacturing materials and research: new technologies and techniques AMM&R2021», г.Усть-Каменогорск, Казахстан, 19 февраля 2021г.;
3. «14-ая международная конференция «НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ: ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ, КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ, СВАРКА», г.Минск, Белоруссия, 09-11 сентября 2020г.;
4. «Порошковая металлургия: Инженерия поверхности. Новые порошковые композиционные материалы. Сварка» г.Минск, Белоруссия, 07-09 апреля 2021 г.;
5. «XXXIX. Jesiennej Szkoły Tribologicznej», Польша, 01-04 сентября 2021г.;
6. «III International Scientific Forum “Nuclear Science and Technologies», г.Алматы, Казахстан, 20-24 сентября 2021г.;

7. круглый стол НАО «ВКУ им. С.Аманжолова» «Инновационные технологии в термоядерной энергетике и машиностроении», г.Усть-Каменогорск, Казахстан, 19 апреля 2021г.;

8. «IX International Scientific Conference «ACTUAL PROBLEMS OF SOLID STATE PHYSICS» (APSSP-2021), г.Минск, Белоруссия, 22-26 ноября 2021г.;

9. «IX международная конференция Семипалатинский испытательный полигон: наследие и перспективы развития научно-технического потенциала», г.Курчатов, Казахстан, 07-09 сентября 2021г.;

10. «15-й Международная конференция «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка»», г.Минск, Белоруссия, 14-16 сентября 2022г.;

11. «The 10th International Conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems», г.Нур-Султан, Казахстан, 04-06 августа 2022г.;

12. Международная научно-практическая конференция «Увалиевские чтения-2022» на тему «Актуальные проблемы науки и образования в условиях современных вызовов», г.Усть-Каменогорск, Казахстан, 23 сентября 2022г.

Кроме того, основные результаты докладывались и обсуждались на научных семинарах кафедры физики, объединенных научных семинарах, на Научно-техническом совете НАО «ВКУ им. С. Аманжолова».

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 13 публикациях, в том числе в 2-х зарубежных научных изданиях, входящих в базу данных Scopus и Web of Science; в 4-х изданиях, рекомендованных Комитетом по обеспечению качества в сфере образования Министерства Просвещения РК, 7-ми материалах международных конференций и в 3-х патентах на изобретения РК.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, четырех разделов, заключения и списка использованных источников. Она изложена на 110 страницах, содержит 49 рисунков, 8 таблиц, список использованных источников из 96 наименований и 4 приложений.

1 СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ (АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР)

В настоящей главе изложены основные литературные данные последних лет об исследованиях структурно-фазовых состояний и свойств композиционных покрытий.

За последние несколько десятков лет развития газотурбинной техники и технологии достигнуты важные успехи в разработке износостойких покрытий, накоплен огромный объем экспериментального материала и многолетний опыт эксплуатации лопаток ГТД с нанесёнными на них покрытиями. Методы исследования состояний и свойств покрытий достаточно широко освещены в научной литературе. Наряду с большим количеством публикаций, посвященных оригинальным исследованиям, имеются обзоры работ по этой тематике, авторские монографии, учебники и справочники.

Однако вышеназванные исследования, в основном, основывались на способах нанесения покрытий, при этом исследования в части структурно-фазового состояний и взаимосвязи между структурой и свойствами покрытий исследовались не в полном объеме.

Недостаток таких исследований наиболее очевиден при обзоре отечественной литературы, в том числе стран Содружества Независимых Государств. Более широко, но тем не менее недостаточно, этот вопрос освещен зарубежными исследователями.

1.1 Способы нанесения композиционных покрытий

В работе [1] изобретен способ нанесения защитных покрытий на детали из жаропрочных сплавов.

Изобретение относится к технологии нанесения защитных покрытий, применяемых для деталей энергетических и транспортных турбин и, в особенности, газовых турбин авиадвигателей. Предложенный способ включает нанесение на металлические детали комплексного защитного покрытия, состоящего из множества микрослоев. Микрослои состоят из интерметаллидов, многокомпонентных конденсационных сплавов, оксидов и переходных микрослоев имплантированных атомов.

В исследовании приведены технологические операции, которые выполнялись при нанесении покрытий на лопатки газовых турбин авиационных двигателей по различным вариантам и результаты их испытаний на жаростойкость, термическую усталость и стойкость при испытаниях в скоростных газовых потоках продуктов сгорания жидкого топлива.

Таким образом, детальные исследования структурно-фазового состояния и свойств покрытий не проводились, но при этом были сделаны выводы об увеличении долговечности деталей оборудования.

Стоит отметить, что в работе представлены и описаны достаточно сложные способы нанесения покрытий. Такое сочетание технологий является, по сути, удорожанием стоимости из-за необходимости использования

отдельных оборудований, а также влечет за собой увеличение времени технологии нанесения покрытий, что является нецелесообразным.

Известно также изобретение [2], которое относится к области металлургии, в частности, к способам получения теплозащитных износостойких покрытий.

Технической задачей изобретения является повышение износостойкости и долговечности деталей техники за счет применения теплозащитных износостойких покрытий.

Сущность изобретения заключается в способе нанесения теплозащитного износостойкого покрытия на детали из чугуна и стали, включающем плазменное напыление подслоя и последующее напыление керметной композиции из механической порошковой смеси, содержащей диоксид циркония со стабилизирующей добавкой и нихром, подслой имеет состав Co-Cr-Al-Y .

Видно, что автором проводился фазовый анализ покрытий, но не описан метод исследований, не идентифицированы кристаллические фазы (их наличие или отсутствие). Не проведены исследования методом ПЭМ, РЭМ и т.д. Не были показаны результаты исследований по механическим свойствам покрытий. В целом, в работе не был проведен анализ взаимосвязи между структурой и свойствами покрытия. Однако данное исследование относится к области применения сложных, длительных и экономически невыгодных способах упрочения деталей. Усложнение технологии (например, введение карбида вольфрама для снижения пористости и т.д.) связано с повышенными температурами процесса и иными факторами, в то время как в настоящее время имеются более оптимальные способы нанесения покрытий, которые могут отвечать всем предъявляемым требованиям. В частности, это метод магнетронного распыления. В данном случае было бы целесообразней применение магнетронного осаждения покрытий.

Известно изобретение [3], которое относится к области защиты теплонапряженных деталей ГТД, преимущественно рабочих лопаток турбин из жаропрочных никелевых сплавов с направленной кристаллической структурой от высокотемпературной газовой коррозии.

Сущность изобретения иллюстрируется следующим образом: на образцы двух видов из сплава ЖС32ВНК методами вакуумной плазменной технологии высоких энергий были нанесены конденсированные слои из никелевых сплавов – последовательное осаждение в вакууме на внешнюю поверхность пера лопатки первого слоя конденсированного покрытия из никелевого сплава, содержащего хром, алюминий, иттрий, последующее осаждение второго слоя на основе алюминия и вакуумный отжиг, отличающийся тем, что осаждение первого слоя покрытия производят из никелевого сплава, дополнительно легированного танталом, при следующем соотношении компонентов, мас. %: хром 6 – 14; алюминий 10,0 – 13,5; тантал 1,5 – 4,5; иттрий 0,1 – 0,8; никель – остальное.

Затем, с помощью той же технологии, был осажден внешний слой из технически чистого алюминия марки А00. Для формирования двухслойного

жаростойкого покрытия образцы были подвергнуты вакуумному отжигу при температуре 1050 °С в течение 3 ч. Сравнительные испытания покрытия показали, что новый способ позволяет увеличить ресурс работы лопаток на 200-300% по сравнению с серийным покрытием (прототипом).

Однако, структурно-фазовое состояние покрытий не было исследовано, или, по крайней мере, результаты не были отражены в данной работе. Были проведены исключительно исследования на жаростойкость и термостойкость. То есть не показано состояние самого покрытия и его изменения, в том числе и его свойств.

Изобретение [4] относится к области металлургии, в частности, к способам покрытия материалов методом распыления металлов и может быть использовано в авиационном и энергетическом турбостроении для получения теплозащитных покрытий на рабочих и сопловых лопатках турбин из жаропрочных литейных сплавов на основе тугоплавких металлов и из никелевых сплавов.

Из представленных данных сделан вывод, что предложенный способ позволяет получить ТПЗ с высокой стойкостью к термоциклированию – более 500 циклов с максимальным нагревом до 1150 °С, причем высокотемпературная выдержка при 1400 °С в течение 100 ч. незначительно влияет на величину теплопроводности керамических слоев, полученных по предложенному способу, в то время как у прототипа теплопроводность возрастает в 1,7 раз.

Однако стоит обратить внимание, что исследование структурно-фазового состояния, как и механических свойств покрытия, также, как и вышеописанных патентах, не проведено, в связи с чем утверждение об увеличении срока эксплуатации материала, на который наносили покрытие, можно подвергнуть сомнению из-за недостаточности результатов.

Обзор патентного поиска показал, что все изобретения относятся к инновациям в области способа нанесения и состава теплозащитных покрытий. Однако в описании такого способа авторы не касаются вопроса исследования структурно-фазового состояния и свойств покрытий. При этом не указывается на исследование состава и свойств покрытий в качестве самостоятельного материала, без связи с подложкой. Предметом исследований выступает только сплав (подложка).

Описанные выше примеры получения покрытий свидетельствуют об успешном применении электронно-лучевого и других способов для получения композиционных покрытий. Однако эти способы имеют некоторые недостатки, в том числе связанные с высокой стоимостью оборудования, материалов и сложностью обработки партий небольших изделий. Как показал литературный и патентный поиск, магнетронное распыление в качестве способа нанесения композиционного покрытия Cr-Al-Co-Y применяется, однако не широко.

Хотя, стоит отметить, что оборудование для магнетронного распыления металлических мишеней менее дорого, а осаждаемые на поверхности покрытия также имеют столбчатую структуру, предпочтительную для теплозащитных покрытий. То есть магнетронный способ нанесения композиционных покрытий

считается более экономически оправданным и позволяет получать покрытия со свойствами, предъявляемыми к ним [5].

Современные требования к эксплуатационным характеристикам оборудования делают актуальной задачу нанесения покрытий с низкой теплопроводностью и высокой термоциклической стойкостью на поверхности лопаток ГТД, в частности, теплозащитных покрытий.

Известные PVD-процессы характеризуются высокой скоростью нанесения покрытия, плотными структурами слоев вследствие высокой ионизации испаренного материала и стабильностью процесса [6]. Однако, с другой стороны, известные методы вакуумного катодно-дугового испарения (CVAE) также имеют и ряд недостатков. Одним существенным недостатком является неизбежный на практике «капельный» выброс, т.е. выброс небольших капелек металла в диапазоне от нанометров до микрометров, который может оказывать отрицательное влияние в образовавшихся слоях при выбранных применениях или который может сделать абсолютно необходимой чистовую обработку поверхности после нанесения покрытия для придания достаточно низких значений шероховатости. Другим существенным недостатком является то, что не все катодные материалы могут промышленно испаряться в процессе вакуумного катодно-дугового испарения, включая, например, такие материалы, как Si, B, SiC, B₄C и другие материалы, известные сами по себе специалистам.

В этом отношении классическое магнетронное распыление на постоянном токе, по существу, не имеет этих двух вышеупомянутых недостатков при работе с обычными, интегрированными по времени плотностями мощности на мишени вплоть до 20 Вт/см² при плотностях тока на мишени, обычно находящихся ниже 0,1 А/см² [7].

Тонкопленочные защитные покрытия уже заняли прочное место в различных областях промышленности, машиностроения и других сферах. При этом, постоянно растущие потребности в таких материалах стимулируют разработку новых технологий их получения как путем создания совершенно новых методов, так и сочетанием уже существующих способов.

В настоящее время большое развитие получили физические методы осаждения покрытий, где исходный материал (мишень) переводится в паровую фазу путём испарения либо за счёт распыления ускоренными ионами, в результате чего создаётся поток частиц, направленный на подложку (изделие), который в дальнейшем конденсируется на её поверхности. Среди них наибольшее распространение получило магнетронное осаждение, которое основано на распылении материала мишени ионами из газоразрядной плазмы. Оно характеризуется большим количеством рабочих параметров (мощность разряда, рабочее давление, ионный ток на подложку, параметры электрического питания и пр.), правильный выбор которых необходим для того, чтобы обеспечить получение тонких плёнок с хорошими функциональными свойствами. Сегодня уже разработаны и успешно внедрены в промышленность технологии формирования покрытий с помощью плазмы магнетронных распылительных систем (MPC). Этим они подтвердили свою высокую эффективность [8].

Обобщая, стоит отметить, что магнетронный способ распыления материалов обладает многочисленными преимуществами, которыми не обладают другие способы нанесения покрытий. К ним можно отнести: хорошая управляемость, возможность получать однородные покрытия, относительно дешевая технология, покрытия отличаются высокой равномерностью, низкой пористостью, сформированные пленки имеют существенно высокую адгезию с подложкой, возможность использования сложного и многокомпонентного состава покрытий, отсутствие необходимости нагрева подложки до высоких температур, большие площади распыления, возможность нанесения нескольких покрытий в одном технологическом цикле и т.д.

Таким образом, несмотря на то, что на сегодняшний день не существует универсального способа нанесения защитных композиционных покрытий, при разработке способа формирования многослойных покрытий следует, в первую очередь, учитывать область эксплуатации таких покрытий, требуемые характеристики и т.д. Поэтому для достижения поставленных задач необходимо руководствоваться основными преимуществами способа нанесения композиционных покрытий. В данном случае литературный обзор показал, что наибольшими достоинствами обладают магнетронные распылительные системы, которые имеют относительно высокие скорости осаждения и обладают возможностью получения равномерных по толщине пленок на подложках большой площади. Исследования последних лет показали, что магнетронное распыление является наиболее перспективным и эффективным способом получения композиционных покрытий.

1.2 Структурно-фазовые состояния и свойства композиционных покрытий

В работе [12] представлено исследование эрозионного поведения твердых частиц схожего по выбранному нами составу композитного покрытия CoCrAlY, напыленного плазмой при атмосферном воздействии, армированного оксидами Al_2O_3 и CeO_2 на Superalloy 76 при повышенной температуре 600 °C. Частицы глинозема используются в качестве эродента при двух углах падения 30° и 90°.

Выводы данной работы показывают, что покрытие CoCrAlY/ CeO_2 продемонстрировало лучшую эрозионную стойкость с потерей объема примерно на 50% по сравнению с покрытием CoCrAlY/ Al_2O_3 /YSZ. Меньшие эрозионные потери наблюдаются при угле удара 90° по сравнению с углом удара 30°.

Очевидно, что основное внимание было уделено вопросам адгезии покрытия с подложкой, и как следствие, их взаимосвязь была поставлена за основу и цель работы. Следует отметить, что исследования структурно-фазового состояния покрытий были проведены не в полном объеме, так, в частности, не был использован метод просвечивающей электронной микроскопии, который бы предоставил возможность получить более глубокие данные о состоянии покрытия.

Однако в данной работе основной акцент был сделан на эрозионную стойкость покрытия, в то время как исследование структурно-фазового состояния покрытий было осуществлено не в полном объеме.

Схожий состав теплозащитного покрытия исследован в работе [13] коллегами из Китая. В работе проведены исследования влияния обработки поверхности на начальной и промежуточной стадиях окисления, изучена оксидная окалина и эволюция микроструктуры покрытий NiCoCrAlY на стадии межсреднего окисления, построен критерий стойкости покрытия к длительному окислению.

В работе проводились испытания на окисление в лабораторном воздухе при изотермических условиях (900, 1000 и 1100 °С) или в условиях термоциклирования с нагревом в течение 1 часа при 1100 °С и 10 мин охлаждения сжатым воздухом до 100 °С.

Еще одна особенность данной работы – это использование метода термодинамического моделирования, который выполнялся с помощью программного обеспечения Thermo-Calc.

Результаты исследований показали, что обработка поверхности после осаждения улучшает характеристики покрытий MCrAlY, напыленных HVOF. При более длительном времени окисления положительный эффект обработки поверхности на стойкость покрытия к окислению значителен. Обработка поверхности, такая как дробеструйная обработка и лазерное плавление поверхности, способствует формированию компактного α -Al₂O₃, что благоприятно сказывается на стойкости покрытия к окислению в течение длительного времени.

Однако настоящее исследование сосредоточено исключительно на изучении окислительного поведения покрытия на разных стадиях окисления. Указанные выводы раскрывают образование оксидных отложений во время окисления, а также предоставляют исходные данные для проектирования и оптимизации процесса производства покрытий при промышленном применении. Но при этом не исследованы иные свойства ТПЗ, влияющие на срок эксплуатации, в том числе механические свойства.

В работе [14] авторами осуществлено исследование поведения при высоких температурах и плавлении вольфрама при одноосном и двухосном сжатии и растяжении, зависящих от величины и ориентации, приближающихся к чисто сдвиговым напряжениям. Исследование было проведено методом молекулярной динамики с использованием расширенного потенциала Финниса-Синклера. Было установлено, что повышение (снижение) температуры плавления T_m происходит с увеличением величин приложенных напряжений сжатия (растяжения), достигающих минимума при чисто сдвиговых напряжениях.

Следует отметить, что авторами не осуществлена работа по исследованию различными методами для сравнения полученных результатов.

В работе [15] проведены исследования структурно-фазового состояния износостойких композиционных покрытий системы Cr₃C₂–NiCr, нанесенных с использованием многокамерной детонационной установки на различных

режимах. Оценивалось влияние параметров формирующихся структур на эксплуатационные свойства покрытий.

Однако необходимо учесть, что в данной работе в недостаточной степени показаны результаты исследования растровой электронной микроскопии. Так, из работы видно, что рентгенограммы покрытий анализу не подвергались, не исследован факт наличия объемных долей продуктов распада карбидных частиц. Более того, многие выводы, сделанные по результатам исследований, были заключены расчетно-аналитическим методом. Рентгеноструктурный анализ композиционных покрытий также не проводился.

В работе [16] были исследованы явления плавления в чистом вольфраме при одноосном растяжении, одноосном сжатии, гидростатическом растяжении и состояниях напряжения сдвига численно с помощью моделирования молекулярной динамики с использованием расширенного потенциала Финниса-Синклера (EFS) и двухфазного метода и сравнением результатов с теоретическими и экспериментальными данными, опубликованными в литературе. Авторами установлено, что для одноосного растяжения, гидростатического растяжения и напряжения сдвига было обнаружено резкое снижение значений температуры плавления, вызванное напряжением, после определенных критических значений напряжения.

Стоит отметить, что на характеристики материалов оказывают влияние все операции обработки, их следует рассматривать не изолированно, а во взаимосвязи, так как характеристики материалов формируются всем комплексом технологических воздействий и изменяются в процессе эксплуатации детали.

Однако, несмотря на то, что данная работа посвящена исследованию напряженных состояний на основе эквивалентной деформации, инвариантов тензора напряжений Коши и максимального напряжения сдвига, исследования в части структурно-фазового анализа образцов проведено не было.

В работе [17] в качестве объекта исследования применяли порошки Ti и Al, которые подвергались механоактивации.

Из приведенного анализа структурных параметров авторами сделан вывод о том, что для последующей реализации высокотемпературного синтеза следует выбрать режим механической активации, соответствующий продолжительности 7 мин. при величине энергонапряженности шаровой мельницы 40 g.

Однако, несмотря на то, что данная работа посвящена исследованию влияния механической активации на структурно-фазовое состояние порошковой смеси системы Ti-Al, исследования проводили только в части структурно-фазового анализа образцов, то есть в работе идентифицировали кристаллические фазы и определили их относительные концентрации.

Стоит отметить, что на характеристики обработанных поверхностей оказывают влияние все операции механической обработки, их следует рассматривать не изолированно, а во взаимосвязи, так как характеристики поверхностей формируются всем комплексом технологических воздействий и изменяются в процессе эксплуатации детали. Для изучения качества

обработанных поверхностей необходимо знать структурно-фазовое состояние образца, которое не ограничивается данными по структурно-фазовому анализу.

Целью работы [18] является получение плакированных механокомпозитов состава TiAl- SiO₂ магнетронным осаждением.

В качестве обоснования выбора способа осаждения авторы указывают, что методы магнетронного распыления имеют большие перспективы промышленного применения благодаря сочетанию высокой скорости нанесения и хорошей адгезии наносимых покрытий с возможностью управления параметрами напыления за счет изменения потенциала смещения, давления и состава газовой среды, а также времени и интенсивности напыления. Преимущества магнетронного метода: высокая производительность; точность химического состава осажденного вещества; равномерность покрытия; отсутствие термического воздействия на обрабатываемый материал.

В результате исследований авторами сделаны следующие выводы: получены плакированные механокомпозиты состава TiAl- SiO₂ магнетронным осаждением; выявлена линейная зависимость значений толщины осажденной пленки SiO₂ на механокомпозит состава TiAl от времени магнетронного напыления при постоянных значениях скорости; определено рациональное время плакирования механокомпозитов состава TiAl – 40 минут, в результате которого толщина осажденной пленки SiO₂ составляет 5,2 мкм.

Однако, в работе установлена зависимость между значениями толщины осаждаемой пленки на частицы механокомпозита и временем магнетронного напыления при постоянных значениях скорости. При этом исследования структурно-фазового состава и механических свойств объекта исследования осуществлены не были. В самой работы авторы говорят о том, что материалы системы Ti–Al должны обладать высоким уровнем жаростойкости и термической стабильности, однако исследований в данной области сделано не было.

Стоит отметить, что авторами в полном объеме обоснованы преимущества магнетронного распыления и в полном объеме доказано обоснование выбора такого режима.

Работа [19] посвящена установлению особенностей нанесения покрытий для различных областей техники с помощью технологии газодетонационного напыления порошковых СВС-механокомпозитов.

По результатам исследований были сделаны выводы, что применение слоистых механокомпозитов с металлической и интерметаллидной матрицей для газодетонационного напыления позволяет обеспечить сохранение фазового и элементного составов исходной порошковой смеси в нанесенном покрытии. Выполненный рентгенофазовый анализ позволил установить, что фазовый состав порошковой композиционной смеси не меняется в процессе напыления, что позволит в достаточно широком диапазоне управлять свойствами покрытия за счет изменения фазового состава исходной композиционной смеси.

Однако стоит отметить, что разрешение растровых электронных микроскопов уступает разрешению просвечивающих микроскопов. При этом преимущество РЭМ перед ПЭМ, а именно возможность исследования

массивных образцов, в данном случае не важно, так как предметом исследования выступали тонкие пленки. В связи с чем, предполагается, что в конкретном случае целесообразнее использование метода просвечивающей электронной микроскопии.

Кроме того, в настоящей главе подробно расписано преимущество метода магнетронного распыления перед газодетонационным напылением. Так, преимущества магнетронного напыления позволяют применять описанную в настоящей работе технологию нанесения покрытий при более высокой скорости распыления мишени, осаждения частиц, точности воспроизведения химического состава, отсутствия перегрева обрабатываемой детали, равномерности нанесенного покрытия [20].

Таким образом, изучение литературного обзора показало, что исследование композиционных покрытий представляет большой интерес с научной точки зрения. В них возможны эффекты, отсутствующие у других материалов. Микроструктура пленки может существенно отличаться от структуры объемного материала такого же состава даже при аналогичном способе нанесения, а свойства тонких пленок в значительной степени определяются их морфологией. В тонкопленочных материалах возможны структурные дефекты, которые могут оказывать существенное влияние на его свойства, в то время как в массивных материалах аналогичные дефекты не будут влиять на поведение покрытий. Многие характеристики тонких пленок, в отличие от массивных материалов, могут сыграть решающую роль, определяющей многие параметры. В этой связи при исследовании тонкопленочных материалов возможно открытие новых явлений и закономерностей, которые могут стать основой для создания принципиально новых технологий и разработок.

При этом анализ показал актуальность исследования структурно-фазового состояния и свойств композиционных покрытий, так как в настоящее время в условиях ограниченности материальных средств в промышленном комплексе особое значение приобретают технологии, увеличивающие долговечность (ресурс) деталей и узлов машин.

Несмотря на возрастающий поток публикаций по технологии получения и свойствам композиционных покрытий, многие вопросы процесса их формирования остаются на настоящий момент еще открытыми.

Актуальность исследования структурно-фазового состояния и свойств композиционных покрытий также обоснована неснижаемым интересом специалистов-материаловедов к способам модификации поверхности материалов – нанесением покрытий из различных материалов с заданной структурой и физико-механическими и химическими свойствами. При помощи таких покрытий можно существенным образом изменить механические, магнитные, тепловые и иные свойства исходного материала, получая изделия с требуемыми свойствами (например, антикоррозионными, износостойкими и др.).

Развитие материаловедения, основанного на использовании простых материалов, достигло определённых ограничений, и дальнейший прогресс в

этом направлении возможен при использовании композиционных материалов, объединяющих лучшие свойства различных элементов и их соединений [21]. К этому направлению относятся и применение композиционных покрытий. Учитывая, что в настоящее время проводилось не достаточное количество исследований структурно-фазового состояния и свойств композиционных покрытий в контексте анализа самого покрытия без связи с подложкой, в данной области открывается широкое поле исследований.

Стоит отметить, что ранее указывалось, что перспективным методом получения нанокompозитных и наноструктурных тонкопленочных материалов является метод с использованием магнетронной распылительной системы. Характерной особенностью такого метода является использование специальной магнитной системы, которая создает над распыляемой мишенью замкнутое по контуру туннелеобразное магнитное поле. Благодаря этому полю создаются условия для получения локализованной плазмы высокой плотности и, соответственно, высокой плотности ионных токов, распыляемых мишенью. В результате достигается высокая производительность распыления материалов [22]. Конструктивные принципы построения магнетронных устройств позволяют достаточно просто реализовать задачу нанесения однородных покрытий на широкоформатные поверхности. Метод магнетронного распыления позволяет получать тонкие (от единиц нанометров до десяти микрон) пленки высокого качества с рекордными физическими характеристиками (толщина, пористость, адгезия и пр.), а также позволяет проводить послойный синтез новых структур, создавая пленку буквально на уровне атомных плоскостей, что делает такой способ нанесения покрытий наиболее перспективным среди имеющихся методов [23-24].

1.3 Изменения структурно-фазового состояния и свойств композиционных покрытий

В работе [25] приведены результаты исследований структуры, физико-механических свойств и жаростойкости комбинированного жаростойкого покрытия NiCrCoAlY/ZrO_2 , полученного методом газоплазменного напыления с использованием плазмотрона усовершенствованной конструкции.

Отдельно стоит отметить, что в данной работе не до конца проведены исследования механических свойств покрытия, а именно не проведен анализ поверхности индентером, позволяющим измерять твердость и другие характеристики.

Также стоит отметить, что исследование структуры и состава покрытий с использованием метода просвечивающей электронной микроскопии не проводилось. Стоит отметить, что разрешение растровых электронных микроскопов уступает разрешению просвечивающих микроскопов. При этом преимущество РЭМ перед ПЭМ, а именно возможность исследования массивных образцов, в данном случае не важно, так как предметом исследования выступали тонкие пленки. В связи с чем, предполагается, что в конкретном случае целесообразнее использование метода просвечивающей электронной микроскопии.

Нагрев образцов производился при максимальной температуре – при 850 °С, несмотря на то, что авторы указывают, что жаростойкие покрытия предназначены для защиты от высокотемпературной газовой коррозии рабочей поверхности турбинных лопаток газотурбинных двигателей различного назначения. Хотя известно, что эксплуатируемые в настоящий момент ГТД работают при температуре газа на входе в турбину около 1100 °С, что соответствует температуре металла лопаток 900-1000 °С. Соответственно, проведение испытаний при температуре ниже рабочей считается не достаточно корректной.

В работе [26] исследована стабильность микроструктуры экспериментально полученного двухфазного (O + B2) сплава системы Ti–25Al–25Nb (ат. %) при термоциклировании в атмосфере водорода.

Установлено, что двухфазная структура (O + B2) сплава системы Ti–Al–Nb обладает высокой термодинамической стабильностью. При этом фазовые превращения вторичных фаз (α_2 , AlNb₂) наблюдаются в микроструктуре сплава, объемное содержание которого на всех стадиях испытаний не превышает 2%.

Однако по тексту работы не приведены результаты исследования свойств материалов, в том числе их изменение после термоциклирования в атмосфере водорода.

В работе [27] изучены различные жаростойкие покрытия, формируемые на наружной поверхности пера и поверхности охлаждаемых каналов рабочих лопаток турбины ГТД. Исследована микроструктура сплава ЖС32-ВИ после длительной эксплуатации. Рассмотрена возможность повышения ресурса рабочих лопаток турбины нанесением ТПЗ.

В работе проведены исследования микроструктуры и химического состава покрытия, при этом механические свойства исследованы не были. В отличие от других анализируемых работ, не был использован метод электронной микроскопии, благодаря которому могла быть исследована структура материала, как в объеме образца, так и в его приповерхностной области.

В другой работе [28] исследовался метод получения теплозащитных покрытий на основе системы Si–Al–N с помощью ионно-магнетронного распыления.

Методом магнетронного распыления получены покрытия на основе Si–Al–N. Исследованы их структура и фазовый состав методами атомно-силовой микроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Стоит отметить, что не в полном объеме определены закономерности действия механизмов упрочнения для теплозащитных покрытий из-за отсутствия снимков, полученных благодаря ПЭМ. Не показана взаимосвязь термомеханических свойств покрытий со структурно-фазовым состоянием. Следует обратить внимание, что не в полной мере описано структурное состояние покрытия, также не показано изменение структурно-фазового состояния и механических свойств после термического воздействия, показаны результаты только по стойкости покрытий к растрескиванию и отслоению.

В работе [29] рассмотрены экологически безвредные технологии получения наноструктурных материалов методами механохимии с проведением реакции высокотемпературного синтеза в металлической матрице для использования полученного порошкового материала в процессах газодетонационного нанесения покрытий. В качестве напыляемого порошка использовался СВС-механокомпозит состава Ti–C–NiCr.

Подводя итог результатам, авторы констатировали, что в системе Ti + C синтез в твердофазном режиме принципиально возможен даже при наличии инертной добавки порошка никеля при предварительной механоактивации трехкомпонентной смеси. В процессе синтеза ведущей стадией процесса являлось образование монокарбида титана, соединений на основе Ti–Ni в системе не обнаружено. Разработанный способ позволяет получать порошковые нанокомпозиты для дальнейшего напыления покрытий.

Однако, структурно-фазовое состояние не было исследовано в полном объеме, методы электронной микроскопии использованы не были, что в конечном итоге, повлияло на полноту результатов исследований.

В работе [30] рассмотрены теплозащитные покрытия для тракторной поверхности монокристаллических лопаток турбин высокого давления перспективных газотурбинных двигателей из безуглеродистых жаропрочных сплавов, содержащих рений или рений и рутений.

Стоит обратить внимание, что в данной работе не в достаточной мере показаны результаты фазового анализа и его влияние на свойства покрытий. Также не исследованы механические свойства покрытий – твердость, износостойкость и др.

В данной работе [31] приведены результаты исследований изотермической жаростойкости образцов из никелевых монокристаллических сплавов ВЖМ4 и ВЖМ5У для лопаток турбины высокого давления с теплозащитными покрытиями при температурах 1200 и 1150 °С на базе испытаний 100 и 500 ч.

Так как целью данной работы являлась разработка теплозащитных покрытий, следовательно, исследование структурно-фазового состояния и механических свойств таких покрытий должно являться ключевым показателем эффективности и целесообразности поставленных задач. Однако, как мы видим, исследование структурно-фазового состояния посредством метода просвечивающей электронной микроскопии и механических свойств ТПЗ не проводилось.

В схожей работе [31] исследован материал жаропрочного сплава ЖС32 с нанесенным теплозащитным покрытием СДП (Ni–Cr–Al–Ta–Re–Y–Hf)+ВСДП (Al–Ni–Y)+(Zr–Gd–Y–O). Показано, что в результате вакуумного отжига при 1050 °С в течение 3 ч вследствие взаимной диффузии компонентов покрытия и сплава-подложки в структуре материала формируются зоны их взаимодействия.

Видно, что в данной работе объект исследования – не композиционное покрытие, а образец из ренийсодержащего сплава ЖС32 с нанесенным теплозащитным покрытием.

Прежде всего следует отметить, что анализ фазового состава структурных составляющих материала ТПЗ носит приближенный характер, так как основывается на данных об элементном составе и фазовых диаграммах. Для уточнения результатов считаю целесообразным применение дифракционных методов исследования.

Авторами в работе [32] для защиты от высокотемпературной газовой коррозии монокристаллических лопаток ТВД из рений- и рений-рутениейсодержащих безуглеродистых жаропрочных сплавов разработаны многослойные жаростойкие покрытия с барьерными металлокерамическими слоями на основе карбидов или нитридов металлов.

В данной работе приведены результаты разработки новых составов жаростойких сплавов для конденсированных слоев КД покрытий, а также для жаростойких покрытий. За основу взяли систему Ni-Cr-Al-Y, которую дополнительно легировали тугоплавкими элементами Hf, Re-Hf, Re-Ta-Hf и др., а также снижали содержание хрома в сплаве для нанесения покрытия с целью уменьшения температурного коэффициента линейного расширения конденсированного слоя покрытия для того, чтобы повысить термостойкость покрытия в условиях интенсивных теплосмен и большей совместимости КД покрытия с керамическим слоем ТПЗ.

Однако стоит отметить, что восстановление лопаток ротора должно быть, по сути, перспективной технологией, которая позволяет значительно сократить такие затраты. Однако, введение дорогостоящих элементов нигилирует основную цель и доступность технологии восстановления ответственных элементов или повышения срока их службы. Так, из-за низкой доступности и высокого спроса рений является одним из самых дорогих металлов.

Возвращаясь к работе, стоит обратить внимание, что объектом исследования здесь является не само покрытие, а сплав, цель работы – не разработка усовершенствованного покрытия, а создание нового поколения жаропрочных сплавов. Соответственно, рассматривались свойства не самого покрытия, а подложки.

Литературный анализ показал, что высокие значения эксплуатационных свойств различных материалов достигаются благодаря изменениям широкого ряда структурных характеристик материалов: типа, количества и размеров фаз; плотности, характера и распределения дефектов кристаллического строения и многих других факторов. Показано, что в настоящее время магнетронные распылительные системы являются одним из наиболее универсальных инструментов для модифицирования поверхности твёрдых тел. Они широко применяются для задач по нанесению износостойких, электротехнических, оптических, коррозионностойких и других типов плёнок.

Однако стоит отметить, что полное комплексное исследование структурно-фазового состояния покрытий и механических свойств не проводилось. В результате чего получить всю полноту данных о структурно-фазовом состоянии нанесенных композиционных покрытий не представляется возможным.

Эксплуатационные характеристики покрытий не определяются полностью ни их толщиной, ни химическим составом материала покрытия. Состав покрытия не представляет собой совершенно независимый параметр, определяющий свойства покрытия, так как они определяются, кроме всего прочего, структурно-фазовым состоянием и механическими свойствами [33].

При этом анализ литературы показывает, что структура, фазовый состав и свойства модифицированных поверхностных слоев зависят от технологических особенностей используемых методов и режимов нанесения покрытий. Возможность формировать новые структурно-фазовые состояния поверхностных слоев металлов и сплавов позволяют расширить область и условия их практического использования. То есть при выборе методов упрочнения металлов и сплавов следует исходить из того, что функциональные свойства поверхностных слоев определяются, прежде всего, особенностями их структуры и фазового состава.

Исследования, изученные при литературном обзоре, основывались на способах нанесения покрытия, при этом исследования в части структурно-фазового состояния и взаимосвязи между структурой и свойствами покрытия исследовались не в полном объеме.

Химический состав является основным фактором, определяющим жаростойкость и другие защитные свойства таких покрытий [34]. Поэтому в подавляющем большинстве работ по жаростойким покрытиям главное внимание уделяется установлению взаимосвязи между составом покрытия и его защитными свойствами. В меньшей степени анализируется взаимосвязь между структурой и свойствами покрытия.

Однако весь опыт разработки и эксплуатации газовых турбин показывает, что наряду с химическим составом одним из важнейших характеристик жаростойкого покрытия следует считать его структуру. Структура покрытия определяет не только его прочность, пластичность, вязкость разрушения, сопротивление усталости и другие свойства, но и, в известной степени, обсуждаемой в настоящей работе, его основную характеристику – жаростойкость. Получение оптимальной структуры является важным условием достижения требуемых свойств покрытий. Поэтому дальнейшая разработка, промышленное освоение и широкое применение новых эффективных жаростойких покрытий и прогрессивных принципиально новых технологий их создания, безусловно, связаны с необходимостью проведения глубоких систематических структурных исследований этих покрытий на всех стадиях их создания и эксплуатации, выявления общих закономерностей структурообразования как материалов для покрытия, так и самого покрытия, диффузионного взаимодействия покрытия с защищаемым жаропрочным сплавом, процессов изменения и деградации структуры под воздействием самых разнообразных внешних факторов, определения роли и механизмов влияния конкретного легирующего элемента или комплекса таких элементов на формирование структуры и свойств покрытия в процессе нанесения и технологической термической обработки на динамику деградации и структуры и свойств в процессе эксплуатации. Наиболее сложной следует признать задачу

прогнозирования по результатам анализа состава и структуры покрытия его эксплуатационных свойств, гарантированного ресурса работы, «запаса защитных свойств», необходимого для предотвращения катастрофического повреждения покрытия и защищаемой детали при форс-мажорных забросах температурно-силовых нагрузок или резких изменениях режима работы турбины, что чрезвычайно важно для ГТД – не только очень дорогостоящих изделий, но и очень ответственных, связанных с угрозой для жизни людей в случае аварийных ситуаций [35].

1.4 Экспериментально-расчётный метод прогнозирования работоспособности покрытий

Проблема эрозионного изнашивания турбин компрессоров химических производств, а, следовательно, и их защиты, в настоящее время приобретает особую актуальность. Помимо высокой стоимости газовых турбин, затраты связаны с частыми остановками производства на период ремонтно-монтажных работ. При этом от работы таких агрегатов зависит работоспособность предприятия в целом [35-36]. Перспективным способом повышения ресурса турбин является нанесение на их поверхность защитных, устойчивых к эрозии и химическому разложению покрытий. Однако покрытия также имеют высокую стоимость. Лопастные турбины во время работы изнашиваются неравномерно, за счёт чего можно достичь значительной экономии материала покрытия. Увеличение ресурса турбин за счет построения экспериментально-расчётного метода позволит найти оптимальное сочетание состава покрытий и градиента его распределения по поверхности лопатки. Решения данной технической задачи позволит увеличить долговечность работы турбин и снизить себестоимость защитных покрытий.

Достижение требуемого уровня работоспособности рабочих лопаток двигателей связано не только с созданием жаропрочных износостойких покрытий. Причем, очень важным является то, что наряду с надежной защитой от эрозии в течение всего срока эксплуатации, взаимодействие материала покрытия с основой не ухудшало бы прочностных свойств металла лопатки с одной стороны, и с другой, чтобы процессы взаимодействия покрытия с газовой средой и основой были прогнозируемыми. Такое прогнозирование является основой определения назначенного ресурса лопаток [38-41].

Изучению этих процессов и вопросам прогнозирования ресурса покрытий посвящено большое число исследований [42-45].

Известна работа [46], в которой разработан методический подход к моделированию тепломассообменных процессов в защитных покрытиях лопаток ГТД для прогнозирования ресурса работы многослойных защитных покрытий. Авторами были разработаны физические и математические модели тепломассообменных процессов в многослойных защитных покрытиях, лопатке и на поверхности, основанные на учете основных физико-химических процессов, определяющих ресурс работы лопатки. Основным методом в данной работе исследования является математическое моделирование при реализации широкого комплекса вычислительных экспериментов. Использовались также

методы решения обратных задач для идентификации параметров математической модели тепломассообменных процессов в защитных покрытиях.

Однако, разработанный в данной работе метод расчетного исследования основан на простых аппроксимационных эмпирических зависимостях изменения массы и глубины коррозионного повреждения. При этом стоит отметить, что в большинстве случаев он не может быть использован для прогнозирования массопереноса, поскольку может привести к ошибочным результатам.

В другом исследовании [47] был проведен анализ основных причин повреждений лопаток турбин, обусловленных высокотемпературной газовой коррозией, а также осуществлено моделирование долговечности лопаток турбин в условиях коррозионно-активной среды. В работе указано, что наблюдения за коррозией рабочих лопаток 2-й ступени этой турбины, проводившиеся в течение 22 000 ч, позволили смоделировать закономерность изменения их массы. Однако при этом такая закономерность в заключении не указаны, не сделаны соответствующие выводы закономерностей и особенностей поведения лопаток турбин, отсутствует обоснование метода расчета и т.д.

В работе [48] разработана расчетная методика, позволяющая устанавливать межоперационные размеры и припуски на механическую обработку нанесенного покрытия, определять маршрут обработки основного материала, а также обосновывать формирование групп деталей по конструктивно-технологическим признакам и по ремонтным размерам.

В статье приведены методики расчета толщины слоя покрытия в зависимости от износа деталей. Разработана схема к расчету толщины остаточного слоя покрытия. Получено выражение для расчета толщины слоя покрытия. Получены теоретические зависимости и методики расчета.

Величина переходного слоя зависит от множества факторов: режимов напыления, свойств материалов основы и наносимого покрытия и ряд других. В настоящее время нет методик расчета Р1. Размер переходного слоя можно определить экспериментально. Так, например, для целой группы плазменных покрытий из порошков системы Ni–Cr–B–Si величина переходного слоя должна лежать в пределах 0,2...0,3 мм. Именно в этом диапазоне происходит резкое снижение пористости, микротвердости и других свойств указанных покрытий.

Однако, применяемая в данной работе расчетная методика не может быть применена в качестве простого и надежного способа определения оптимальной толщины слоя покрытия в зависимости от износа деталей.

Стоит отметить, что метод конечных элементов может разрешить весь комплекс задач, возникающих при размерном анализе технологических процессов изготовления деталей с покрытиями.

Существующие в настоящее время экспериментальные и расчетные методы определения ресурса покрытий имеют ряд недостатков. Экспериментальные методы отличаются трудоемкостью и требуют больших

затрат времени и ресурсов. Отсутствие надежного и экономичного метода прогнозирования ресурса покрытий затрудняет определение допустимых сроков эксплуатации двигателей до капитального ремонта и снижает надежность эксплуатации лопаточного аппарата [49].

Поэтому в диссертации уделено также внимание вопросу исследования возможности увеличения ресурса турбин за счет построения экспериментально-расчётного метода, который позволяет найти оптимальное сочетание градиента толщины покрытия и его распределения по поверхности лопатки.

1.5 Постановка задач и обоснование темы

Проведенный анализ литературных данных показал, что метод магнетронного распыления является перспективным для нанесения данного состава композиционного покрытия.

Как показал литературный обзор, при использовании такого метода достигается высокая производительность распыления материалов. Конструктивные принципы построения магнетронных устройств позволяют достаточно просто реализовать задачу нанесения однородных покрытий на широкоформатные поверхности. В отличие от других способов нанесения тонкопленочных покрытий, способ магнетронного распыления позволяет достаточно тонко регулировать толщину металлического слоя, а значит, его сопротивление, что очень важно при создании структур с определенной проводимостью [50]. Этот метод позволяет получать тонкие пленки высокого качества с рекордными физическими характеристиками (толщина, пористость, адгезия и пр.).

Проблема повышения надежности и долговечности изделий, эксплуатационные характеристики которых определяются свойствами их рабочих поверхностей и приповерхностных слоев и позволяют использовать такие изделия для работы в экстремальных условиях (высокие температура и давление, интенсивный износ трением, знакопеременные нагрузки и т.д.) является актуальной задачей. Существует множество различных технологических решений (термическая и термохимическая обработка, нанесение покрытий, упрочняющая поверхностная обработка и др.), которые обеспечивают необходимые свойства функциональных поверхностных слоев в зависимости от требований, предъявляемым к конечным изделиям в различных условиях эксплуатации. Эти методы инженерии поверхности в значительной степени отличаются как по своей природе, так и по воздействию на изделия и на их структурные свойства [51]. Вышеперечисленное дает основание полагать о необходимости преимущественного использования метода магнетронного распыления для получения композиционных покрытий, обладающими необходимыми свойствами и структурой.

Немаловажное значение при исследовании структурно-фазового состояния новых покрытий связаны, прежде всего, с химическим составом композиций. Базовой системой жаростойких покрытий является Me-Cr-Al, где в качестве Me выступают Fe, Co, Ni.

Выбор состава композиционного покрытия Cr-Al-Co-Y обусловлен особенностью такого состава, а именно: Cr – предназначен для предотвращения высокотемпературной коррозии, но его использование касается только эффекта воздействия на подложку и имеет влияние на образование с помощью него слоя покрытия; Al – массовое содержание не превышает 10–12т %. Окисление можно предотвратить увеличением содержания алюминия, но это же может стать причиной снижения пластичности покрытия; Y способен значительно повысить адгезию окисного слоя. Также он способен образовывать стержни, связывающие слой оксида и покрытие. Но главная функция использования иттрия заключается в способности образовывать соединения с серой, которые не допускают деления слоя окиси. Co – существенно повышает сопротивление естественному окислению, но также приводит к снижению температуры плавления покрытия лопаток, также способствуют повышению сопротивлению лопаток циклическому или изотермическому окислению. Данный состав обладает комплексом свойств, благодаря которым этот материал является наилучшим. Он имеет один из самых низких среди всех керамических материалов коэффициент удельной теплопроводности при повышенной температуре (≥ 2 , Вт/(м·К) при 1000 °С) из-за высокой концентрации точечных дефектов, а также относительно высокий температурный коэффициент линейного расширения [52].

Однако, прежде чем отдавать предпочтение одному из направлений, одному из технологических решений для модифицирования рабочих поверхностей конкретных материалов и изделий, необходимо понимать, какие структурные изменения происходят в материалах, какое влияние эти структурные преобразования оказывают на конечные эксплуатационные свойства и, наконец, какие технологические параметры процесса следует обеспечить для получения наиболее оптимальных свойств. Для полного понимания сложных процессов в структурно-фазовом состоянии покрытий, необходимо описать способы нанесения композиционного покрытия, материал и методы исследования, изучение свойств покрытий и т.д.

Важным также является то, что наряду с надежной защитой от эрозии, коррозии в течение всего срока эксплуатации, с одной стороны, и с другой, чтобы процессы взаимодействия покрытия с газовой средой и основой были прогнозируемыми. Такое прогнозирование является основой определения назначенного ресурса лопаток.

Кроме того, существующие в настоящее время экспериментальные и расчетные методы определения ресурса покрытий имеют ряд недостатков. Экспериментальные методы отличаются трудоемкостью и требуют больших затрат времени и ресурсов. Отсутствие надежного и экономичного метода прогнозирования ресурса покрытий затрудняет определение допустимых сроков эксплуатации двигателей до капитального ремонта и снижает надежность эксплуатации лопаточного аппарата [53].

В диссертации также рассматривается вопрос исследования возможности увеличения ресурса турбин за счет построения экспериментально-расчётного

метода, который позволяет найти оптимальное сочетание состава покрытий и градиента его распределения по поверхности лопатки.

Таким образом, тематика диссертационной работы направлена на исследование структурно-фазового состояния и свойств композиционного покрытия Cr-Al-Co-Y, в том числе расчетно-экспериментальными методами.

Все вышеназванное позволяет утверждать, что выбранная тема: «Исследование структурно-фазового состояния и свойств композиционного покрытия Cr-Al-Co-Y» обоснована, ее актуальность доказана.

Цель настоящей работы - исследовать структурно-фазовое состояние и свойства композиционного покрытия Cr-Al-Co-Y, полученного на основе разработанного способа магнетронного нанесения.

Соответственно, для достижения поставленной цели определены следующие задачи:

- разработать магнетронный способ нанесения композиционного покрытия Cr-Al-Co-Y;
- исследовать структурно-фазовые состояния и свойства композиционного покрытия Cr-Al-Co-Y;
- установить влияние термической обработки на структурно-фазовые состояния и свойства композиционного покрытия Cr-Al-Co-Y.

2 МАТЕРИАЛЫ, ИСПОЛЬЗУЕМОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящей главе приводятся материалы, используемое оборудование и методы для осуществления нанесения композиционного покрытия Cr-Al-Co-Y, а также методы экспериментальных исследований структурно-фазового состояния и свойств покрытия.

Определенная часть экспериментальных работ были выполнены в лабораториях ФГА ОУВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет (г. Томск, РФ) на основе договора №11 от 12.10.2020 г., Центра коллективного пользования приборами и оборудованием «Высокие технологии и диагностика наносистем» ФГА ОУВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» (г.Новосибирск, РФ) на основе договора №57 от 01.09.2021 г., Национальной научной лаборатории коллективного пользования НАО «ВКУ им. С. Аманжолова» и инженерного профиля НАО «ВКТУ им. Д. Серикбаева».

2.1 Материалы и оборудование для осуществления нанесения покрытий

Предметом исследования являлись образцы композиционного покрытия на основе Cr-Al-Co-Y.

При разработке способа нанесения покрытия состава Cr-Al-Co-Y с контролируемой концентрацией составляющих элементов основным лимитирующим фактором являлось то, что кобальт, будучи ферромагнетиком, замыкает линии магнитной системы магнетрона, переводя его в диодный режим работы, что делает невозможным использование дисковой кобальтовой мишени. Для решения этой задачи была использована составная мишень.

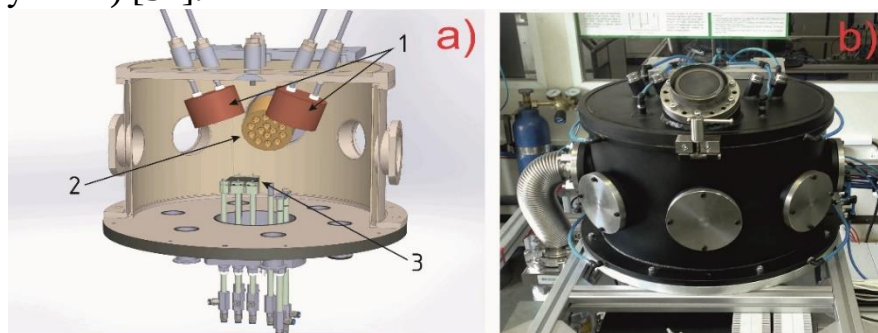
Составная Al/Co/Y мишень изготавливалась фрезерованием из листа Al (99,95%) с дальнейшим впрессовыванием в зону эрозии дисков Co (99,9%) и Y (99,9%). Для распыления хрома использовалась коммерческая мишень Cr (99,95%), производитель ООО «Гирмет».

Размер (Al) мишени 100 мм, диаметр 1 диска Co = 16 мм, диаметр диска Y = 10 мм. Диаметр впрессованных дисков выбирался исходя из коэффициента распыления данного элемента и требуемой его концентрации в итоговом покрытии.

В зону эрозии алюминиевого диска (матрица) вставлялись диски металлов, количество (кобальт 6 штук и иттрий 1 штука). В результате частичного замыкания магнитных линий магнетрона разряд не переходил в диодный режим, что позволяло регулировать плотность мощности на мишени и управлять составом получаемого итогового покрытия.

Нанесение покрытий проводили магнетронным методом на ионно-плазменной установке, которая представляла собой вакуумную камеру с двумя магнетронными распылительными системами несбалансированного типа и ионный источник с замкнутым дрейфом электронов. Вакуумная камера установки представляет собой герметичный объем диаметром 500 мм и

высотой 300 мм, оснащенный фланцами различных диаметров для подключения вакуумной арматуры, датчиков вакуума и иных необходимых устройств (Рисунок 1) [54].



1 – магнетронные распылительные системы; 2 – ионный источник с замкнутым дрейфом электронов; 3 – подложкодержатель с функцией нагрева

Рисунок 1 – а) Схема ионно-плазменной установки; б) внешний вид ионно-плазменной установки:

Система подачи и регулировки газа представлена прецизионными регуляторами массового расхода Bronkhorst ELFLOW с точностью регулировки 0,01 мл/мин. Контроль температуры образцов осуществляется за счет хромель – алюмелевой термопары (диапазон измеряемых температур 200-1100 °C).

Технические характеристики ионно-плазменной установки показаны в таблице 1.

Таблица 1 – Основные характеристики ионно-плазменной установки

Параметр	Значение
Объем рабочей камеры, м ³	0,05
Предельное остаточное давление рабочей камеры, Па	3×10^{-3}
Напряжение питания магнетронов, В	1000
Максимальный ток магнетронного разряда, А	30
Ускоряющее напряжение ионного источника очистки, кВ	3,5
Ток ионного пучка, мА	600

2.2 Просвечивающая и растровая электронная микроскопия

Снимки ПЭМ и РЭМ были получены на микроскопах JEOL-2200FS, TemisZ, TescanSolars FE-SEM.

Определение структурно-фазового состояния и элементного состава методом растровой электронной микроскопии проводили на растровом электронном микроскопе JEOL-2200FS (Japan) (EDX) INCA ENERGY (Oxford Instruments, UK). Ускоряющее напряжение до 30 кВ; разрешение до 3 нм; приборное увеличение до $\times 300\,000$. Образцы проб помещались в форму

диаметром 30 мм, заливались эпоксидным наполнителем, сушились, затем полученная шайба шлифовалась и полировалась.

Исследование структуры и микроструктуры отожженных образцов осуществляли в ИК СО РАН на электронном микроскопе ThemisZ (Thermo Fisher Scientific, USA) с ускоряющим напряжением 200 кВ и предельным разрешением 0.07 нм. Запись изображений осуществлялась с помощью ПЗС матрицы Ceta 16 (Thermo Fisher Scientific, USA). Прибор оснащен энергодисперсионным спектрометром рентгеновского характеристического излучения (EDX) SuperX (Thermo Fisher Scientific, USA) с полупроводниковым Si-детектором с разрешением по энергии 128 эВ.

Эксперименты по изучению морфологии отожженных образцов проводились на двухлучевом сканирующем электронном микроскопе TESCAN SOLARIS FE-SEM (TESCAN, Чехия) с ускоряющим напряжением 20 кВ в режимах вторичных электронов. Прибор оснащен энергодисперсионным спектрометром рентгеновского характеристического излучения (EDX) AztecLive (Oxford Instruments, Англия) с полупроводниковым Si-детектором с разрешением по энергии 128 эВ.

Процедура пробоподготовки твердотельного образца для ПЭМ (подготовка поперечного среза шлифовкой с травлением) осуществлялась следующим способом: проходило нанесение царапины скрайбером (Fine Point Diamond Scriber 54467, Ted Pella, США) на подложку на оборотной стороне образца (Рисунок 3а).



а)



б)

а) скрайбер; б) специальный эпоксидный клей для склеивания образцов

Рисунок 3 – Материалы для пробоподготовки образца для ПЭМ

Острые загнутого наконечника алмазного скрайбера имеет острый угол 30 градусов. Подложка с покрытием (испытуемый образец) раскалывается по линии царапины на ровной поверхности стола (либо чистого листа бумаги А4), аккуратным приложением требуемой силы нажима скальпелем или пинцетом.

Склеивание расколотых кусочков проходит лицевыми сторонами (плёнками на подложках) таким образом, что два торца становятся видны. Использовался специальный эпоксидный двухкомпонентный клей «EpoxyBond

110TM 2-Part Adhesive» производства Allied High Tech Products, inc (Рисунок 3б). Склейка помещалась под пресс, а затем происходило застывание клея путем нагрева в печи при 130 °С в течении 15 минут.

Далее использовался кварцевый цилиндр диаметром 5 мм, на нагретую поверхность которого наносится слой воска, и уже на воск крепились склейка из образцов торцами верх. Затем в течении 5 мин происходит затвердевание воска.

Далее осуществлялась шлифовка образца на шлифовально-полировальной станции «LEICA EM TXP» (Рисунок 4а) с использованием 4-х последовательных шлифовальных кругов-расходников с размером зерна 9 мкм, 6 мкм, 2 мкм, 0,5 мкм. При этом, при размере 9 мкм – шлифуется 100 мкм, 6 мкм – шлифуется 50 мкм, 2 мкм – шлифуется 30 мкм, 0,5 мкм – шлифуется 10 мкм. Так как образцы толщиной 1000 мкм и более, поэтому до толщины образца 400 мкм – все лишнее спиливалось пилой с алмазным напылением.

Кварцевый цилиндр с приклеенными на него образцами помещался в держатель системы для шлифовки, затем производилась шлифовка образца с одной стороны до толщины 200 мкм. Когда толщина образца достигла 200 мкм, цилиндр вновь разогревали (для разогрева воска), образец промывался в кювете с ацетоном, а на цилиндр помещали кремниевые «спутники», между которыми находилась склейка образцов, но уже перевернутая другой (нешлифованной) стороной. «Спутники» необходимы для того, чтобы, во-первых, защитить уже достаточно тонкий образец от излишних механических воздействий с шлифовальным диском, а во-вторых, когда толщина образца достигает приблизительно 10 мкм, кремний начинает просвечивать красным цветом (так как образцы напылены на кремниевую подложку, они также будут на просвет красными). Таким образом, образец шлифуется с двух сторон. С первой – без спутников и более грубо, а со второй – со спутниками, пока не начнет просвечивать.



- а) шлифовально-полировальная станции «LEICA EM TXP»;
б) двухкомпонентный эпоксидный клей для склеивания медного кольца

Рисунок 4 – Материалы и оборудование для шлифовки образцов

После завершения процедуры механической шлифовки, цилиндр с образцами доставался из держателя прибора, спутники с цилиндра удалялись, а на образец наклеивалось сверху медное кольцо диаметром 3 мм. Использовался

для склеивания двухкомпонентный эпоксидный клей – «Момент супер ЭПОКСИ прозрачный», время застывания – 24 часа (Рисунок 4б).

Далее образцы подвергались дополнительному утонению с помощью ионного травления. Медное кольцо с образцом помещали в специальный держатель для станции ионного травления Gatan «Precision ION polishing system model 691» (Рисунок 5). Камера с образцом вакуумируется, после чего по образцу «бьют» две ионные аргонные пушки под углом 6° . Образец при этом вращается. Ионы выбивают атомы из поверхности образца сверху, формируя отверстие в области склейки. Таким образом, на образце в месте, где находится напыленное покрытие будет достаточно тонкое место, где можно увидеть структуру на просвет в ПЭМ.



Рисунок 5 - Станция ионного травления Gatan

Конечная точка – держатель микроскопа. Образец достается из станции ионного травления и помещается в специальное углубление в держателе (диаметр углубления 3 мм), затем прижимается сверху лапкой, помещается в микроскоп. Образец вынимается на воздух, аккуратно переносится в специальный держатель образца «EM-21010/21020: Single Tilt Holder» для ПЭМ "JEOL-2200FS" (JEOL, Япония) (Рисунок 6). Держатель образца с образцом помещается в предварительно подготовленный ПЭМ с вакуумированной камерой, прогретыми узлами, включенным программным обеспечением. Далее камера с образцом откачивается около 10 минут.

Далее проводится сканирование образца по методикам измерения. На основании корректно проведенной методики подготовки, сканирования и обработки полученных результатов составлялся отчет: анализировались изображения на основании увеличений 50кx (ТЕМ) делался вывод об общем виде образца, регулярности распределения размеров частиц, вставок и рельефе кромки. На основании увеличений 1000кx (HRTEM) можно обнаружить дислокации и нарушения в упаковке атомов, определить расстояния между атомами, исследовать кристаллическую решётку или наоборот, аморфное

состояние материала, либо их комплекс. По результатам сканирования спектров дисперсии энергий квантов (EDX) для конкретных точек на поле сканирования можно сделать выводы о замещении атомов одного сорта другими, таким образом элементный анализ позволяет количественно, а не только качественно, определить состав материала. Если материал представляет из себя композит, гетероструктуру или иную смесь, то можно различить расположение элементов на карте EDX.

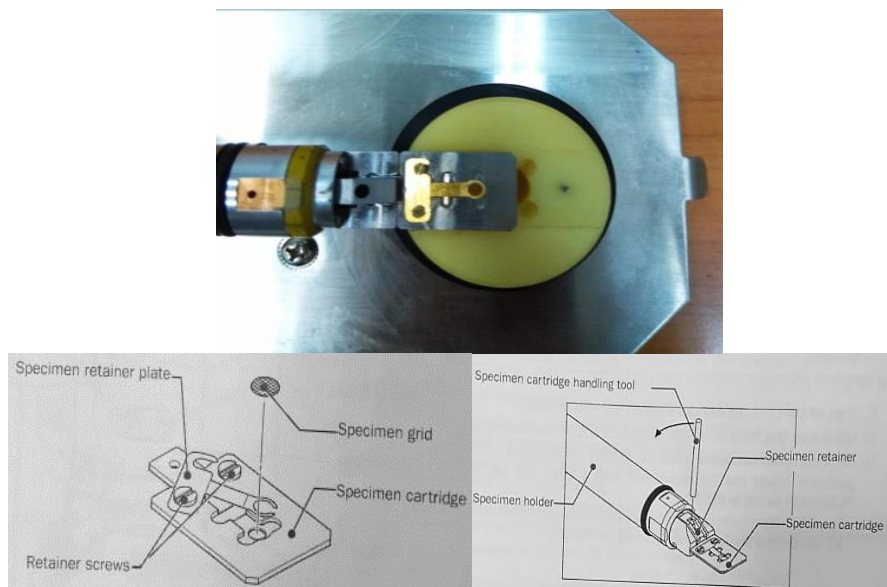


Рисунок 6 - Держатель образца «ЕМ-21010/21020: Single Tilt Holder» для ПЭМ "JEOL-2200FS"

Хочется отметить, что данный процесс пробоподготовки значительно трудоемкий. На начальном этапе при первичном просмотре подготовленных образцов нами было замечено, что скорость травления плёнки и подложки значительно различаются, а сама плёнка относительно толстая $\sim 1,5\text{--}2$ мкм.

2.3 Рентгеноструктурный анализ и морфология поверхности

Рентгенофазовый анализ выполнялся на приборе Shimadzu XRD 6000 с Cu анодом $K\alpha$ ($\lambda = 0.154$ nm) методом скользящего пучка (угол съёмки 15°) в диапазоне $2\theta = 20 \div 80^\circ$. В виду малой интенсивности пиков исходный сигнал аппроксимировался гауссовыми кривыми.

Образец перед каждой съёмкой закреплялся клеем на кювете из аморфного поликарбоната. Съёмка образцов тонких плёнок была выполнена с использованием симметричной (Брэгга-Брентано) геометрии, в диапазоне углов $15\text{--}70^\circ$ и асимметричной геометрии в диапазоне $20\text{--}50^\circ$ (в некоторых случаях в диапазоне углов $15\text{--}70^\circ$). В случае использования асимметричной геометрии, угол между поверхностью образца и пучком рентгеновского излучения изменялся в диапазоне $1\text{--}5^\circ$ для анализа материала послойно. Величина шага в ходе съёмки составляла $0,05^\circ$, а время накопления - 3 секунды в каждой точке.

Определение параметра кристаллической решетки основалось на точной регистрации положения дифракционных максимумов, которые связаны с размером элементарной ячейки [55-56].

Экспериментальное значение периода решетки экстраполировалось к $\theta=90^\circ$. Для этого использовали функцию Нельсона-Рейли [57]:

$$f(\theta) = \frac{1}{2} \left(\frac{\cos \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right) \text{ или } \cos^2 \theta. \quad (1)$$

где θ_{hkl} – угол дифракции, λ – длина волны излучения, a – параметр кристаллической решетки, (hkl) – индексы отражения.

Также проводили исследования методом порошковой рентгеновской дифракции на приборе ARLX'tra (ThermoFisher Scientific). В качестве источника рентгеновского излучения использовалась рентгеновская трубка с длиной волны характеристического излучения $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$. Образец перед каждой съёмкой закреплялся клеем на кювете из аморфного поликарбоната. Рентгенофазовый анализ (РФА) плёнок выполнялся по положениям 2 θ отдельных пиков. Фазовый анализ проведён с помощью программного обеспечения CSM «Search-Match». В качестве справочной картотеки использовалась база данных PDF-2, составленная Международным комитетом по дифракционным данным JCPDS (ICDD).

Съемка морфологии AFM поверхности покрытий Cr-Al-Co-Y выполнялась на атомно-силовом микроскопе NTEGRA PRIMA NT-MDT. Площадь съемки для всех образцов составляла 100×100 мкм.

2.4 Физико-механические исследования

Термообработка покрытий проходила на установке «MILA-5000» (ULVAC-RICO (Япония), оснащенной галогеновыми ИК-лампами с суммарной мощностью 4 кВт и максимальной интенсивностью излучения в диапазоне 0,8÷1,2 мкм. Установка позволяет работать в области температур от комнатной до 1000 °С с максимальной скоростью увеличения температуры 100 °С/мин. Точность контроля температуры и времени выдержки в реакционной камере составляет ± 1 °С и ± 1 сек соответственно. Образец помещается в кварцевый держатель. Интенсивность ИК излучения регистрируется с помощью измерения температуры, используя термопару хромель-алюмель, размещенную непосредственно на образце.

На данной установке были проведены работы по нагреву образцов при 400 °С, 800 °С и 1000 °С. Нагревы проходили в программируемом режиме с заданной скоростью выхода на нужную температуру, а также при переходе с одной температуры отжига на другую. Время отжигов при заданной температуре или последовательно при нескольких температурах также проходило в программируемом режиме. Режим прогрева образцов проходил при высоком вакууме $\sim 1 \cdot 10^{-7}$ мм.рт.ст.: для 400 °С – 10 минут длился нагрев до установленной температуры, выдерживание 10 часов, охлаждение было

естественными тепловыми потерями, камера открывалась для изъятия образцов через 1 час после остановки прогрева, когда температура была ниже 100 °С; для 800 °С и 1000 °С: то же самое, нагрев 20 минут.

Оценка трещиностойкости покрытий проходила на наноиндентере CSM INSTRUMENTS NHT2 с алмазным индентором Берковича (Рисунок 7а). Нагружение и снятие нагрузки производилось со скоростью 20 мН/мин с выдержкой под нагрузкой в течение 30 с. Для определения твердости и модуля Юнга использовался метод Оливера-Фарра. Глубина индентирования выбиралась из требования $h_i < 0.1h_p$ (где h_i – глубина индентирования, h_p – толщина покрытия), таким образом исключался вклад влияния подложки на измерения. Данный способ оценки трещиностойкости покрытия с помощью вдавливания алмазной пирамиды служит для образования радиальных трещин. На поверхности образца следы этих трещин распространяются из углов отпечатка. В этом случае критический коэффициент интенсивности напряжений K_{Ic} определяется по формуле [58]:

$$K_{Ic} = 0.16 H a^{1/2} (c/a)^{-3/2}. \quad (2)$$

где H – твердость покрытия по шкалам Виккерса; a – полудиagonal отпечатка; c – полудлина трещины. В формулу для расчёта K_{Ic} входит также модуль упругости E .

Тогда

$$K_{Ic} = 0.067 H a^{1/2} (E/H)^{0.4} (c/a)^{-3/2} \quad (3)$$

Не менее важной механической характеристикой материалов, включая покрытия, является их способность сопротивляться зарождению первой трещины. Для определения этой характеристики целесообразно использовать кинетическое индентирование с регистрацией диаграмм вдавливания в координатах «нагрузка F –перемещение индентора t –время t ». По первому перелому на линии нагружения можно определить нагрузку, глубину отпечатка, твердость и время образования первой трещины.

Микротвердость снимали на базе НИЦ «Инженерия поверхности и трибология» НАО ВКУ им. С. Аманжолова на микротвердомере Металаб 502 согласно ГОСТ 9450-76 – Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. Время выдержки – 10 с; нормальная нагрузка – 100 г (0,98Н).

Шероховатость образцов снимали в НИЦ «Инженерия поверхности и трибология» ВКУ им. С. Аманжолова на профилометре, модель 130, АО «Завод ПРОТОН». Режимы измерения – базовой длине $\lambda_b = 0.25$ мм, длина трассы ошупывания при измерении $L = 10$ мм.



а)



б)

а) наноиндентер CSM INSTRUMENTS NHT2; б) пескоструйная установка струйно-эжекторного типа

Рисунок 7 – Оборудование, используемое для механических испытаний

Методика исследования эрозионной стойкости проводилась на базе (ФГА ОУВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», г. Новосибирск, РФ) и основана на определении потери массы образцов при обдуве их абразивным потоком. Эрозионные испытания абразивной стойкости проводились на образцах в исходном и термообработанном состояниях при $T=20C^0$ в пескоструйной установке струйно-эжекторного типа (Рисунок 7б).

Режим испытаний: материал абразива – электрокорунд 14AF6; диаметр сопла 15,5 мм; давление воздуха $p=11$ МПа; расстояние от сопла до образца - 310 мм; угол установки потока - 30° . Обдув образцов проходил по боковой поверхности образца. Для исследований эрозионного износа в качестве критериев использовалась средняя глубина эрозии (E), равная отношению уменьшения объема материала к площади эродированной поверхности и объем жидкости (G/Sэп), выпадающей на единицу площади поверхности.

2.5 Моделирование износа исследуемого материала покрытий

Методом конечных элементов смоделирована эрозионная нагрузка на лопатки турбины. На основании экспериментальных данных эрозионной стойкости производилась оценка долговечности с учётом зон наиболее интенсивного износа лопаток. Моделирование преимущественного износа лопастей турбины проводили методом конечных элементов. Процесс моделирования основан на сборке матрицы жёсткости (матрица Дирихле) и масс. На эти матрицы накладываются граничные условия. Затем собирается система линейных уравнений и решается одним из известных методов. Движение и теплообмен среды моделировался с помощью уравнений Навье-Стокса. Для моделирования турбулентных течений уравнения Навье-Стокса усреднялись по Рейнольдсу, по малому масштабу времени влияние турбулентности на параметры потока, а крупномасштабные временные изменения усреднялись по малому масштабу времени составляющих газодинамических параметров потока учитывались введением соответствующих производных по времени. В программе конечно-элементного анализа движение газовой среды промоделировано с помощью уравнений Навье-Стокса, описывающих в нестационарной постановке законы сохранения массы, импульса и энергии этой среды. Расчёты проводились с применением стандартного CFD решателя, k-ε модели турбулентности [59-60].

Кроме того, использовались уравнения состояния компонентов среды, эмпирические зависимости вязкости и теплопроводности этих компонентов среды от температуры. Этими уравнениями моделировались турбулентные, ламинарные и переходные течения. Для моделирования турбулентных течений уравнения Навье-Стокса усреднялись по Рейнольдсу (по малому масштабу времени влияние турбулентности на параметры потока, а крупномасштабные временные изменения усреднялись по малому масштабу времени составляющих газодинамических параметров потока (давления, скоростей, температуры) учитывались введением соответствующих производных по времени. В результате в уравнениях появились дополнительные члены-напряжения по Рейнольдсу, а для замыкания этой системы уравнений в COSMOSFloWorks использовались уравнения переноса кинетической энергии турбулентности и ее диссипации в рамках k-ε модели турбулентности [61].

Эта система уравнений сохранения массы, импульса и энергии нестационарного пространственного течения имеет следующий вид в рамках подхода Эйлера в декартовой системе координат ($x_{i,i} = 1,2,3$), вращающейся с угловой скоростью Q вокруг оси, проходящей через ее начало [62]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}(\rho u_k) = 0, \quad (4)$$

$$\frac{\partial(\rho u_1)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}(\rho u_1 u_k - \tau_{ik}) + \frac{\partial P}{\partial x_1} = S_1, \quad (5)$$

$$\frac{\partial(\rho E)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} ((pE + P)u_k + q_k - \tau_{ik}u_1) = S_k u_k + Q_H, \quad (6)$$

где t – время, u – скорость среды, ρ – плотность среды, P – давление среды, S_i – внешние массовые силы, действующие на единичную массу среды: $S_{i(porous)}$ – действие сопротивления тела, $S_{i(gravity)}$ – действие гравитации, $S_{i(rotation)}$ – действие вращения системы координат, т. е.

$$S_i = S_{iporous} + S_{igravity} + S_{irotation} \quad (7)$$

E – полная энергия единичной массы среды, Q_H – тепло, выделяемое тепловым источником в единичном объеме среды, τ_{ik} – тензор вязких сдвиговых напряжений, q_i – диффузионный тепловой поток, нижние индексы означают суммирование по трем координатным направлениям.

Кинетическая энергия турбулентности k и диссипация этой энергии ε определялась в результате решения следующих двух уравнений:

$$\frac{\partial \rho k}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} (\rho u_k k) = \frac{\partial}{\partial x_k} \left(\left(\mu_1 + \frac{\mu_1}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_k} \right) + S_k, \quad (8)$$

$$\frac{\partial \rho \varepsilon}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} (\rho u_k \varepsilon) = \frac{\partial}{\partial x_k} \left(\left(\mu_1 + \frac{\mu_1}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_k} \right) + S_\varepsilon, \quad (9)$$

где

$$S_k = \tau_y^R \frac{\partial u_1}{\partial x_i} - \rho \varepsilon + \mu_1 P_B, \quad (10)$$

$$S_\varepsilon = C_{\varepsilon 1} \left(f_1 \tau_{ij}^R \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \mu_1 C_B P_B \right) - C_{\varepsilon 2} f_2 \frac{\rho \varepsilon^2}{k}, \quad (11)$$

$$\tau_{ij}^R = \mu_1 \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \frac{\partial u_i}{\partial x_i} \delta_{ij} \right) - \frac{2}{3} \rho k \delta_{ij}; P_B = -\frac{g_1}{\sigma_B} \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial x_1}, \quad (12)$$

Для привязки математической модели необходимо было задать начальные и граничные условия. Фактически, граничные условия определяют связь процессов в расчетной области с физическими процессами вне ее. В зависимости от способа задания границ расчетной области все задачи условно делились на внутренние и внешние.

3 СПОСОБ НАНЕСЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО ПОКРЫТИЯ Cr-Al-Co-Y

В настоящей главе приводятся результаты по разработке магнетронного способа нанесения композиционного покрытия Cr-Al-Co-Y.

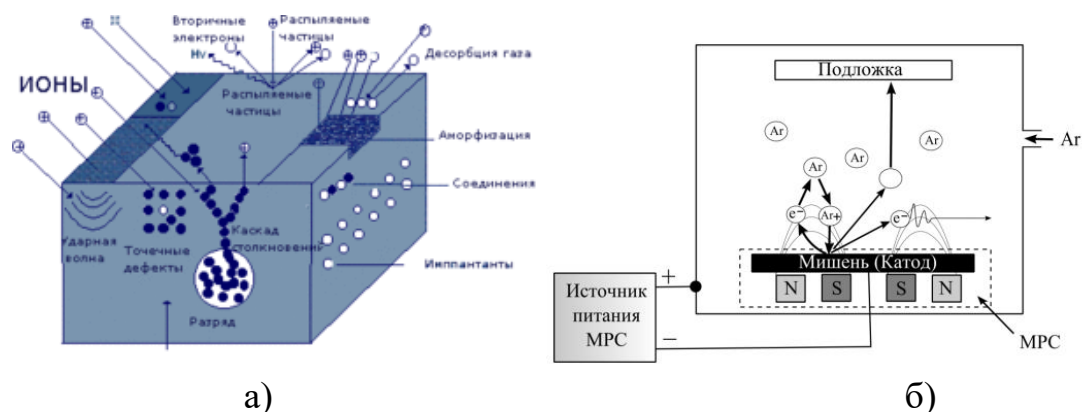
Результаты исследования, приведенные в данной главе, опубликованы в работах [63-70].

3.1. Физические основы метода магнетронного распыления

С точки зрения механизма эмиссии электронов, магнетронный разряд постоянного тока представляет собой аномальный тлеющий разряд. Электроны покидают поверхность катода за счёт ионно-электронной эмиссии под действием ионной бомбардировки. В связи с тем, что коэффициент ионно-электронной эмиссии весьма мал, ионный ток на катод превышает электронный как минимум на порядок. Баланс заряженных частиц в плазме обеспечивается ионизацией нейтральных атомов газа электронами, ускоренными электрическим полем в тёмном катодном пространстве.

Принцип работы магнетрона следующий: в отличие от тлеющего разряда, где электрон, не испытывающий столкновений, будет свободно ускоряться электрическим полем, пока не покинет область катодного падения потенциала (тёмное катодное пространство), наличие поперечного магнитного поля заставляет электрон искривлять свою траекторию под действием силы Лоренца. При достаточной величине магнитного поля электрон вернётся на катод с почти нулевой энергией и вновь начнёт ускоренное движение под действием электрического поля. Траекторией его движения будет циклоида, электрон дрейфует вдоль поверхности катода в направлении, перпендикулярном как электрическому, так и магнитному полю. Электрон находится в «ловушке», покинуть которую он может, только совершив столкновение с другой частицей. Тогда он перейдёт на новую траекторию, расположенную чуть дальше от катода и так до тех пор, пока не ослабнут поля, магнитное — за счёт удаления от полюсов магнитной системы, электрическое — за счёт плазменной экранировки (Рисунок 8). За счёт наличия ловушки многократно возрастает эффективность ионизации эмитированными электронами, что позволяет, в отличие от обычного диодного разряда, получать высокую плотность ионного тока, а значит, и высокие скорости распыления при относительно низких давлениях порядка 0,1 Па и ниже [71]. Для того, чтобы ловушка работала эффективно, необходимо исключить утечку электронов на анод вдоль силовых линий магнитного поля, а траектории дрейфа должны быть замкнуты [72].

Ионное распыление начинается, когда энергия иона ϵ_i превышает пороговое значение $\epsilon_{пор}$. Величина $\epsilon_{пор}$ слабо зависит от массы сталкивающихся частиц и находится в диапазоне 10-30 эВ. При ϵ_i меньше $\epsilon_{пор}$ распыления атомов мишени не происходит, но возможна десорбция поверхностных загрязнений и химических реакций с ними.



а) физические процессы, происходящие в материале при его бомбардировке, б) схема MPC и процесса магнетронного распыления

Рисунок 8 – Принцип работы магнетрона

Так как столкновения атомов имеют упругий характер, то для такой системы выполняются закон сохранения импульса и кинетической энергии. Тогда, в случае взаимодействия иона с неподвижным атомом подложки, можно записать [73]:

$$\begin{cases} \frac{m_i v_i^2}{2} = \frac{m_i v_{i,1}^2}{2} + \frac{m_a v_a^2}{2} \\ m_i v_i \cos \frac{\theta}{2} = m_a v_a - m_i v_{i,1} \cos \frac{\theta}{2} \end{cases} \quad (13)$$

где m_i , m_a – масса иона и атома мишени соответственно; v_i , $v_{i,1}$ – скорость иона до и после взаимодействия; v_a – скорость атома мишени после столкновения; θ – угол рассеяния.

В результате решения приведенной выше системы уравнений получим следующее выражения для энергии, которую передал ион поверхностному атому в результате столкновения:

$$E_a = \frac{4m_i m_a}{(m_i + m_a)^2} = \cos^2 \frac{\theta}{2} E_i \quad (14)$$

где E_i – энергия иона.

Анализ выражения показывает, что наиболее интенсивно энергообмен происходит при условии равенства масс иона и атома.

Под действием одного иона в мишени происходит несколько упругих столкновений, при этом среднее число смещенных атомов может быть определено по формуле:

$$n = \frac{E_i}{2E_d} \quad (15)$$

Поверхностные атомы отдачи, получившие достаточно высокую энергию, уходят с поверхности и образуют поток распыляемых частиц. Ионное распыление является процессом поверхностным. Поток распыленных частиц формируется из атомов, которые находятся в первом, втором и только при больших значениях энергии ионов – в третьем слое [74].

Эффективность ионного распыления характеризуется коэффициентом распыления S .

Коэффициент распыления S определяется по формуле

$$S = N_a/N_i \quad (16)$$

где N_a – количество распыленных атомов,

N_i – количество ионов, распыливших эти атомы.

Коэффициент распыления зависит от многих факторов. Зависимость S от энергии ионов ϵ_i . При энергиях до 70-80 эВ функция $S(\epsilon_i)$ быстро нарастает, затем постепенно снижается и при 10-40 кэВ наступает насыщение. Энергическую эффективность ионного распыления можно оценить величиной η , равной отношению массы материала, распыляемого в единицу времени с единицы площади к плотности мощности ионной бомбардировки. Последний параметр определяется как произведение плотности ионного тока на ускоряющее напряжение. Максимальное значение η достигается при энергии ионов 300-450 эВ. При этой энергии наибольшая ее часть расходуется на процесс распыления материалов. Необходимо отметить, что в МРС энергия ионов соответствует значениям η , близким к максимальным.

Зависимость S от угла падения ионов ϕ : при увеличении ϕ от 0 до 40-700 наблюдается рост S в соответствии с аппроксимационной формулой [75]:

$$S(\phi) = S(0) \cos^{-1} \phi \quad (17)$$

где $S(0)$ – коэффициент распыления при нормальном падении ионов на мишень. При дальнейшем увеличении ϕ величина S уменьшается и при $\phi=90^\circ$ практически равна нулю. В магнетронном разряде, как правило, $\phi=0$, поскольку граница плазмы, служащая источником ионов, идет параллельно поверхности мишени (катода), а силовые линии электрического поля в темном катодном пространстве представляют собой прямые перпендикулярные поверхности мишени.

Зависимость S от массы бомбардирующих ионов M_i : коэффициент распыления S увеличивается с возрастанием M_i и атомного номера иона в области энергий, характерных для магнетронного разряда. На практике чаще всего в качестве рабочего газа, из которого образуют ионы, используют аргон, который достаточно хорошо распыляет материалы и относительно дешёвый. Зависимость S от атомного номера распыляемого материала имеет сложный периодический характер; в пределах периода таблицы Д.И. Менделеева S возрастает по мере заполнения электронных d-оболочек.

Зависимость S от температуры мишени отсутствует в диапазоне от нуля до нескольких сотен градусов.

Распылённые частицы обладают значительной кинетической энергией (примерно от 1 до 10 эВ), благодаря которой они способны перемещаться на большие расстояния от мишени. Если на пути частиц располагается подложка, они конденсируются на ней, образуя слой из распылённого материала мишени. Этот процесс, собственно, и лежит в основе ионной технологии нанесения тонких плёнок.

При бомбардировке мишеней сложного состава распылённые частицы могут быть не только в виде отдельных атомов, из которых состоит вещество мишени, но и молекулярных образований. При распылении оксидов и нитридов в инертном газе конденсат на подложке не будет полностью соответствовать химическому составу мишени из-за частичной диссоциации распылённых молекул и потери ими кислорода и азота. Чтобы восстановить стехиометрию состава плёнок распыление проводят в смеси аргона с соответствующим реакционным газом. Ионная бомбардировка мишени приводит к распылению материала не только в виде нейтральных атомов и молекул, но и в виде ионов. Доля ионов весьма мала, и в большинстве случаев ею можно пренебречь, но распылённые нейтральные частицы могут ионизоваться в разрядном промежутке, и в таком случае их доля в потоке вещества, прибывающем к подложке, может достигать десятков процентов.

Нагрев мишени: основная доля первичной мощности бомбардирующих ионов ($\sim 80\%$) выделяется в виде тепла, поэтому мишени распылительных устройств требуют принудительного охлаждения. Мощность, расходуемая непосредственно на распыление материала мишени, не превышает 5% , а расход остальной части мощности связан с внедрением ионов в тело мишени, её радиационными повреждениями, обратным рассеиванием ионов, вторичной электронной эмиссией и электромагнитным излучением. Таким образом, энергетический КПД распылительных устройств не высок и составляет всего лишь несколько процентов.

Имплантация ионов в мишень и их адсорбция: поскольку энергия ионов в магнетронном разряде не превышает 1 кэВ, ионы внедряются только в тонкий приповерхностный слой, затем они, а также адсорбированные ионы, освобождаются в нейтрализованном состоянии (в виде атомов) в процессе дальнейшего ионного распыления и десорбируются.

Обратное рассеивание (отражение) ионов: часть ионов при ударе о поверхность мишени рассеивается обратно в виде нейтральных атомов рабочего газа. Доля же обратно рассеянных ионов, которые сохранили свой заряд, составляет малую величину ($\sim 10^{-3}$), поэтому их можно не принимать во внимание. Коэффициент отражения зависит от энергии первичных ионов, рода ионов и материала мишени. Для ионов аргона в условиях магнетронного разряда его величина может достигать 20% , а в среднем она порядка нескольких процентов. При нормальном падении ионов обратно рассеянные атомы распределяются по углам вылета по закону косинуса, а спектр их энергий простирается от нуля до энергии первичных ионов. Средняя энергия

отражённых частиц достигает 100 эВ. Обратно рассеянные атомы летят в сторону подложки и могут передавать ей значительную энергию. Так, при осаждении алюминия со скоростью 0,6 мкм/мин с помощью магнетронного разряда в среде аргона плотности мощностей, передаваемых подложке, составляет:

- за счёт конденсации атомов Al около 1,7 Дж/(мин·см²),
- за счёт кинетической энергии распылённых атомов Al примерно 4,4 Дж/(мин·см²),
- за счёт кинетической энергии обратно рассеянных атомов Ar - около 1,5 Дж/(мин·см²) [76].

В МРС мишень одновременно служит как источником распыляемого материала, так и катодом, генерирующим ионы. Анодом служит либо подложкодержатель, либо стенки газоразрядной камеры. Поскольку потенциал разрядной плазмы близок к потенциалу анода, в этих системах напряжение, ускоряющее бомбардирующие мишень ионы, примерно равно разрядному напряжению порядка 0,5кВ и выше, которые соответствуют максимальному значению энергетической эффективности ионного распыления и может поддерживаться при низком давлении. Этому требованию соответствуют аномальный тлеющий разряд с питанием напряжением постоянного или переменного тока с наложением поперечного магнитного поля [10].

Если осуществить сравнение с другими методами осаждения покрытий, такими как, например, термическое испарение, химическое газофазное осаждение или струйный пиролиз, магнетронное распыление имеет ряд преимуществ, к которым можно отнести: низкие температуры подложки (вплоть до комнатной температуры); хорошая адгезия пленки к подложке; высокие скорости осаждения (до 12 мкм/мин); хорошая однородность по толщине и высокая плотность покрытий; хорошая управляемость и долговременная устойчивость процесса; могут распыляться сплавы и материалы сложного состава с различным давлением насыщенных паров; могут наноситься покрытия сложного состава из металлических мишеней реактивным распылением в газовых смесях инертного и химически активного газов; относительно дешевый метод осаждения; возможность нанесения покрытий на большие площади.

Хотя сегодня магнетронное распыление широко применяется в промышленности для нанесения покрытий на архитектурные стекла (низкоэмиссионные покрытия), интегральные схемы, индикаторные панели, существует потребность в дальнейших исследованиях, особенно в области нанесения композиционных стойких покрытий.

Предложенный в диссертации способ можно отнести к области металлургии и машиностроения, а именно к разработке способа повышения работоспособности, надежности и увеличению долговечности деталей машин, в частности, деталей энергетических и транспортных турбин, газовых турбин авиадвигателей и в других областях, где предполагается эксплуатация в достаточно экстремальных условиях (высокая температура и т.д.).

При подаче на мишень магнетрона отрицательного потенциала $-U_d$ над ее поверхностью зажигается аномальный тлеющий разряд. Электроны плазмы разряда, двигаясь по циклоиде вдоль силовых линий магнитного поля, ионизируют рабочий газ – аргон (Ar). Ионы Ar^+ , ускоряясь в прикатодном электрическом поле мишени, бомбардируют ее поверхность. Происходит процесс распыления мишени, в результате которого с ее поверхности вылетают металлические атомы, соответствующие материалу мишени (Cr-Al-Co-Y) со средней энергией 10-20 эВ, и дополнительные вторичные электроны. Металлические атомы перемещаются к поверхности подложки, на которой происходит их послойное осаждение и, тем самым, формирование покрытия.

Высокоэнергетичные электроны, способные вырваться из магнитной ловушки поля, захватываются силовыми линиями «аксиального» магнитного поля и двигаясь по направлению к подложке производят дополнительную ионизацию рабочего газа. Образованные ионы Ar^+ каналируются «аксиальным» полем к поверхности подложки. При подаче на подложку отрицательного относительно плазмы потенциала смещения $-U_{bias}=40-100V$ ионы ускоряются в электрическом поле подложки и осуществляют низкоэнергетичную бомбардировку поверхности растущего с энергией $E_{ion}=40 - 100$ эВ.

Низкоэнергетичная ионная бомбардировка обеспечивает высокую мобильность адсорбированным атомам и контролирует механизм роста покрытия. Ионная бомбардировка может ограничивать рост зерна, управлять размером и кристаллографической ориентацией зерен, увеличивать плотность покрытия, приводить к уплотнению границ зерен, вызывать образование точечных дефектов и увеличивать внутренние напряжения в покрытии. Характерным параметром ионной бомбардировки является отношение падающего на подложку потока ионов к потоку осаждаемых атомов $v=j_{ion}/j_{at}$. Высокая степень ионной бомбардировки ($v\sim 10$) является одним из основных условий для осуществления фазовой наносегрегации осаждаемых атомов при синтезе нанокомпозитных покрытий [77].

Ведущие мировые производители вакуумных установок используют два основных способа нанесения нанокомпозитных покрытий: вакуумно-дуговой и магнетронный. Магнетронный метод распыления материалов имеет ряд преимуществ, которые позволяют считать его наиболее эффективным промышленным методом получения композиционных покрытий.

В вакуумно-дуговом способе покрытие формируется из высокоионизированной плазмы, получаемой за счет энергии разряда электрической дуги на металлическом катоде. При этом в дуговом разряде наряду с потоком ионов образуются микроскопические капли (частицы) металла, которые входят в состав покрытия, наносимого на поверхность изделия. Такие включения увеличивают шероховатость покрытия, повышают трение, снижают коррозионную стойкость и нарушают нанокомпозитную структуру покрытия.

В магнетронном способе ионизированная плазма формируется в результате бомбардировки металлической мишени ионами аргона, при которой

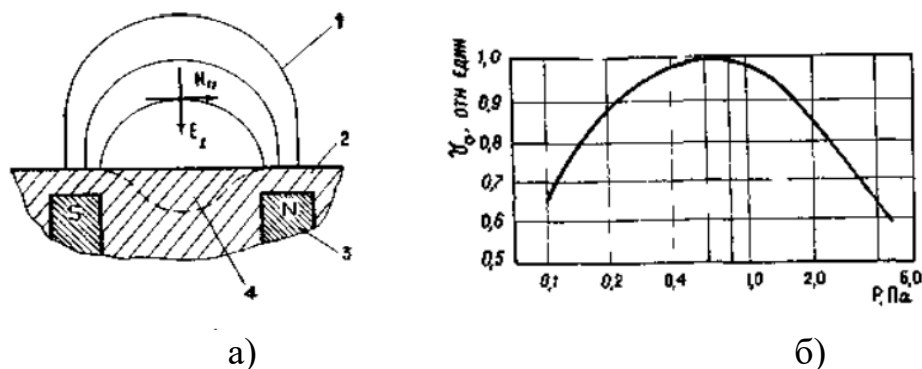
микрокапельная фаза не образуется. Покрытие, осаждаемое на изделии, строится исключительно на атомарном уровне, без каких-либо включений микрокапель.

В отличие от вакуумно-дугового испарения магнетронное распыление является гораздо более гибкой и низкотемпературной технологией. Также, оно может быть легко воспроизведено в увеличенном масштабе для промышленного применения. Совместное распыление мишеней различных металлических материалов допускает независимое регулирование каждого источника атомов определенного сорта посредством изменения удельной мощности разряда, гарантируя, таким образом, тонкую настройку химической стехиометрии результирующего соединения [78].

Отличительной особенностью магнетронного распыления является наличие двух скрещенных полей – электрического и магнитного. В отличие от тлеющего разряда, где электрон, не испытывающий столкновений, беспрепятственно ускоряется электрическим полем, пока не покинет область катодного падения потенциала, в установке для магнетронного распыления существует поперечное магнитное поле, которое не позволяет электрону двигаться к аноду в перпендикулярном направлении, искривляя траекторию его движения под действием силы Лоренца [79]. Силовые линии магнитного поля ориентированы таким образом, что электрон, эмитированный с катода и испытавший неоднократные соударения с инертным газом, возвращается к катоду, а затем вновь начинает ускоренно двигаться под действием электрического поля (Рисунок 9). В условиях, когда магнитное поле ориентировано параллельно поверхности мишени (катода), электроны, эмитируемые катодом, оказываются в своеобразной ловушке, создаваемой, с одной стороны, магнитным полем, возвращающим электроны на отрицательно заряженный катод, а с другой стороны – поверхностью мишени, отталкивающей электроны. В результате имеет место циклоидальное движение электронов по замкнутым траекториям у поверхности мишени. Электрон сможет покинуть «ловушку», только совершив столкновение с другой частицей. В этом случае он перейдет на новую траекторию, расположенную чуть дальше от катода и так до тех пор, пока не ослабнет действие магнитного (за счет удаления от полюсов магнитной системы) и электрического (за счет плазменной экранировки) полей. Наличие «ловушки» обеспечивает многократное увеличение эффективности ионизации рабочего газа эмитированными электронами, что позволяет, в отличие от обычного катодного распыления, получать высокую плотность ионного тока, а, следовательно, высокую скорость распыления мишени при относительно низких давлениях (менее 0,1 Па) [73].

В процессе магнетронного распыления эмитированные с поверхности мишени (катода) электроны локализуются у ее поверхности, испытывая многократные столкновения с молекулами и атомами инертного газа. В результате, прежде чем электрон достигнет анода вся его кинетическая энергия, приобретенная в электрическом поле вблизи катода, расходуется на ионизацию рабочего газа. Увеличение концентрации положительных ионов у поверхности

катода позволяет увеличить интенсивность ионной бомбардировки мишени и, соответственно, скорость ее распыления. Локализация плазмы вблизи катода за счет использования магнитного поля позволяет на 1-2 порядка увеличить плотность тока ионов на поверхности мишени и снизить рабочее давление по сравнению с обычным катодным распылением. Кроме того, магнитная ловушка захватывает высокоэнергетические вторичные электроны, индуцированные ионной бомбардировкой мишени, и, соответственно, снижает электронную бомбардировку поверхности подложек, что уменьшает степень их нагрева до 100-250 °С [80].



1 - магнитные силовые линии, 2 - катод, 3 - магнитные полюса; 4 - зона эрозии катода

Рисунок 9 – а) Структура магнитного поля магнетрона; б) зависимость скорости осаждения от давления

3.2 Магнетронный способ нанесения покрытий Cr-Al-Co-Y

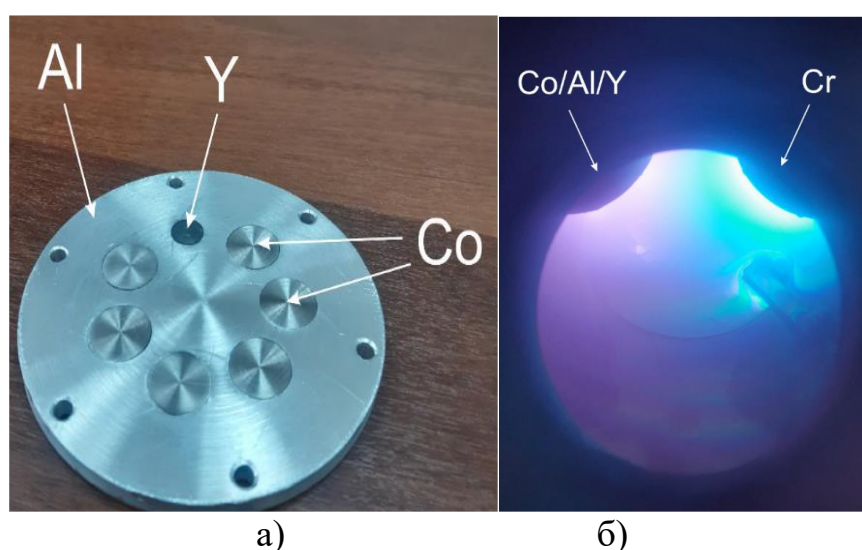
Важным достоинством метода магнетронного распыления является отсутствие бомбардировки подложки высокоэнергетичными вторичными электронами из-за их захвата магнитной ловушкой. Это позволяет избежать перегрева поверхности подложки, и, следовательно, дает возможность напылять пленки на материалы с низкой термостойкостью, причем с высокой скоростью осаждения. Этот факт имеет большое значение для современных технологий ввиду широкого использования полимеров и композитных материалов.

Предметом исследования в данной главе выступали покрытия системы Cr-Al-Co-Y, которые осаждали на подложку из монокристаллического кремния с кристаллографической ориентацией [100]. Поскольку технология изготовления мишеней и нанесения покрытий весьма сложная, поэтому на данном этапе для отработки технологии нанесения покрытий выбрана изученная нами ранее подложка кремния.

При разработке способа нанесения покрытия состава Cr-Al-Co-Y с контролируемой концентрацией составляющих элементов основным лимитирующим фактором являлось то, что кобальт, будучи ферромагнетиком замыкает линии магнитной системы магнетрона, переводя его в диодный режим работы, что делает невозможным использование

дисковой кобальтовой мишени. Для решения этой задачи была использована составная мишень.

В зону эрозии алюминиевого диска (матрица) вставлялись диски металлов, количество (кобальт 6 шт и иттрий 1 шт), диаметр которых выбирался пропорционально коэффициенту распыления данного элемента и требуемой концентрации его в итоговом покрытии. Размер (Al) мишени 100 мм, диаметр 1 диска Co = 16 мм, диаметр диска Y = 10 мм. Диаметр впрессованных дисков выбирался исходя из коэффициента распыления данного элемента и требуемой его концентрации в итоговом покрытии. В результате частичного замыкания магнитных линий магнетрона разряд не переходил в диодный режим, что позволяло регулировать плотность мощности на мишени и управлять составом получаемого итогового покрытия (Рисунок 10а).



а) составная мишень Co,Y/Al матрица; б) плазма разряда дуальных магнетронов с мишенями Co/Al/Y и Cr

Рисунок 10 – Составная мишень

Для получения многослойных Co-Cr-Al-Y покрытий была использована магнетронная система с дуальными магнетронами с частотой импульсов 40 кГц и скважностью 0,5 (Рисунок 11). Подложка из монокристаллического кремния помещалась в геометрическом фокусе магнетронов на расстоянии 15 см. Перед напылением подложка очищалась источником ионов Ag^+ с ускоряющим напряжением 3,5 кВ в течение 30 мин. Концентрация составляющих элементов в покрытии регулировалась мощностью, подводимой к мишеням Co/Al/Y и Cr.

Для сравнения структуры, морфологии и механических свойств многослойных покрытий Cr-Al-Co-Y были получены покрытия из 1, 2, 4 и 8 чередующихся слоев (Рисунок 10 б).

В процессе проведения экспериментальных работ по оптимальному подбору режима нанесения покрытий были апробированы несколько режимов магнетронного способа (Таблица 2).

Таблица 2 – Различные условия нанесения покрытий

	Режим 1	Режим 2	Режим 3	Режим 4	Режим 5	Режим 6
1 с л о й	Подрежим 1: ток магнетрона Co/Al/Y – 0,4 А, напряжение магнетрона Co/Al/Y – 450 В; ток магнетрона Cr – 0,4 А, напряжение магнетрона Cr – 350 В.; давление камеры 0,45 Па; время осаждения слоя 1 – 11 минут.	Подрежим 1: ток магнетрона Co/Al/Y – 0,5 А, напряжение магнетрона Co/Al/Y – 460 В; ток магнетрона Cr – 0,5 А, напряжение магнетрона Cr – 370 В.; давление камеры 0,4 Па; время осаждения слоя 1 – 11,5 минут.	Подрежим 1: ток магнетрона Co/Al/Y – 0,5 А, напряжение магнетрона Co/Al/Y – 450 В; ток магнетрона Cr – 0,3 А, напряжение магнетрона Cr – 320 В.; давление камеры 0,36 Па; время осаждения слоя 1 – 12,5 минут.	Подрежим 1: ток магнетрона Co/Al/Y – 0,6 А, напряжение магнетрона Co/Al/Y – 450 В; ток магнетрона Cr – 0,45 А, напряжение магнетрона Cr – 330 В.; давление камеры 0,36 Па; время осаждения слоя 1 – 12 минут.	Подрежим 1: ток магнетрона Co/Al/Y – 0,55 А, напряжение магнетрона Co/Al/Y – 455 В; ток магнетрона Cr – 0,55 А, напряжение магнетрона Cr – 340 В.; давление камеры 0,4 Па; время осаждения слоя 1 – 12,4 минут.	Подрежим 1: ток магнетрона Co/Al/Y – 0,55 А, напряжение магнетрона Co/Al/Y – 455 В; ток магнетрона Cr – 0,55 А, напряжение магнетрона Cr – 340 В.; давление камеры 0,4 Па; время осаждения слоя 1 – 12,4 минут.
2 с л о й	Подрежим 2: ток магнетрона Co/Al/Y – 0,4 А, напряжение магнетрона Co/Al/Y – 450 В.; ток магнетрона Cr – 0,4 А, напряжение магнетрона Cr – 350 В; давление камеры 0,45 Па; время осаждения слоя 2 – 11 минут.	Подрежим 2: ток магнетрона Co/Al/Y – 0,45 А, напряжение магнетрона Co/Al/Y – 440 В.; ток магнетрона Cr – 0,5 А, напряжение магнетрона Cr – 370 В; давление камеры 0,4 Па; время осаждения слоя 2 – 11,5 минут.	Подрежим 2: ток магнетрона Co/Al/Y – 0,5 А, напряжение магнетрона Co/Al/Y – 450 В.; ток магнетрона Cr – 0,6 А, напряжение магнетрона Cr – 380 В; давление камеры 0,36 Па; время осаждения слоя 2 – 11,4 минут.	Подрежим 2: ток магнетрона Co/Al/Y – 0,6 А, напряжение магнетрона Co/Al/Y – 460 В; ток магнетрона Cr – 0,5 А, напряжение магнетрона Cr – 340 В.; давление камеры 0,36 Па; время осаждения слоя 1 – 12,2 минут.	Подрежим 2: ток магнетрона Co/Al/Y – 0,57 А, напряжение магнетрона Co/Al/Y – 455 В; ток магнетрона Cr – 0,55 А, напряжение магнетрона Cr – 340 В.; давление камеры 0,4 Па; время осаждения слоя 1 – 12,5 минут.	Подрежим 2: ток магнетрона Co/Al/Y – 0,35 А, напряжение магнетрона Co/Al/Y – 430 В; ток магнетрона Cr – 0,45 А, напряжение магнетрона Cr – 320 В.; давление камеры 0,3 Па; время осаждения слоя 1 – 12,9 минут.

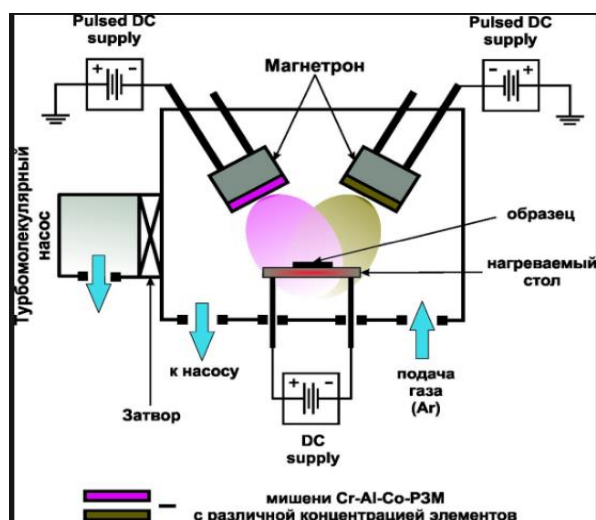
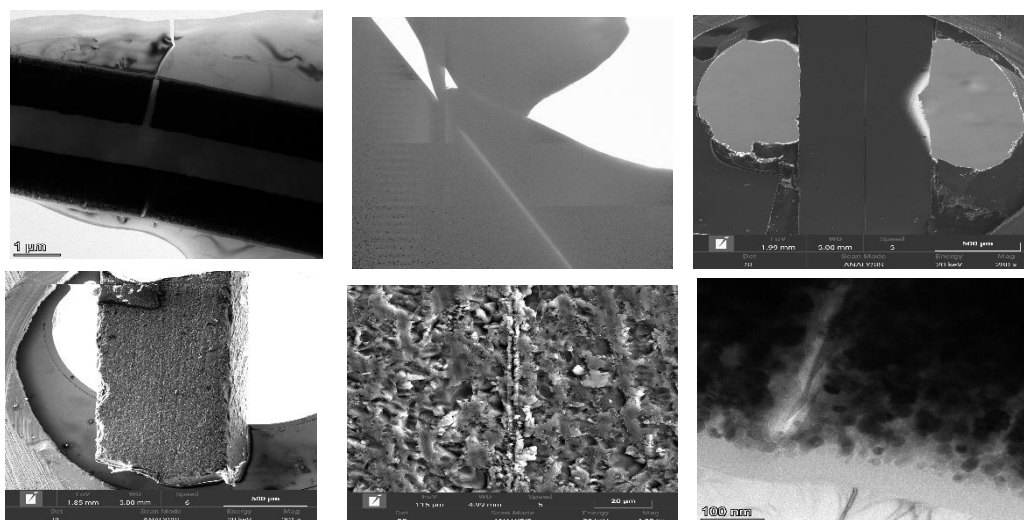


Рисунок 11 – Схема нанесения покрытия

На рисунке 12 показаны снимки с образцов с различными режимами обработки покрытий. Снимки были получены на микроскопах JEOL-2200FS, TemisZ, TescanSolaris FE-SEM.



а) обработка 2-хслойного образца режима 1; б) обработка режима 2; в) обработка режима 3; г) обработка режима 4; д) обработка режима 5; е) обработка режима 6

Рисунок 12 – Микроскопическое изображение поверхности покрытий с различными режимами обработки покрытий

На рисунке 12а видно, что структура покрытия, нанесенного согласно режиму 1 (Таблица 2) имеет продольные сквозные каналы, свидетельствующие о потери целостности покрытия. Рисунок 12б (режим 2, Таблица 2) также демонстрирует отсутствие целостности текстуры покрытия, видно, что прикраевые области разрушены. Рисунок 12в, обработанный согласно режиму 3 (Таблица 2) обладает однородной целостной структурой. На рисунке 12г (режим 4) изображена продольная срединная трещина вдоль

всего образца. Структура рисунка 12д (режим 5) содержит закрученные и оторвавшиеся по краям части покрытия. Рисунок 12е (режим 6) представлен трещиной на поверхности покрытия.

Исходя из состояния покрытий (коробление, целостности и однородности слоев) был выбран оптимальный режим №3 согласно схеме, представленной на рисунке 13.

Для напыления многослойных покрытий с различной концентрацией элементов ряда Cr-Al-Co-Y были выбраны следующие параметры:

- слой 1 (режим 3, подрежим 1), ток магнетрона Co/Al/Y – 0,5 А, напряжение магнетрона Co/Al/Y – 450 В; ток магнетрона Cr – 0,3 А, напряжение магнетрона Cr – 320 В; время осаждения слоя – 12,5 минут; температура подложки <100°C;

- слой 2 (режим 3, подрежим 2), ток магнетрона Co/Al/Y – 0,5 А, напряжение магнетрона Co/Al/Y – 450 В; ток магнетрона Cr – 0,6 А, напряжение магнетрона Cr – 380 В; - давление камеры 0,1-0,66 Па; время осаждения слоя – 11,4 минут; температура подложки <100°C.

Толщина слоев регулировалась временем напыления.

Покрытия осаждались на водоохлаждаемую подложку (Та подложкодержатель). Толщина всех синтезированных Cr-Al-Co-Y покрытий равна 1,5-1,7±0,2 мкм.

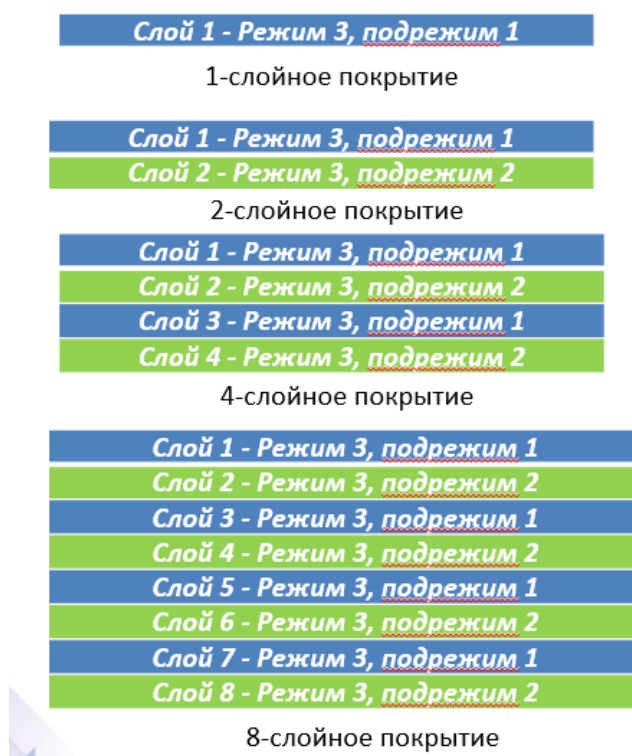


Рисунок 13 – Схема оптимальных режимов нанесения 1, 2, 4 и 8-слойных покрытий Cr-Al-Co-Y

3.3 Выводы по третьей главе

Литературный анализ показал, что по сравнению с другими методами осаждения покрытий, такими как термическое испарение, химическое

газофазное осаждение (CVD) или струйный пиролиз, магнетронное распыление имеет ряд преимуществ: низкие температуры подложки (вплоть до комнатной температуры); хорошая адгезия пленки к подложке; высокие скорости осаждения (до 12 мкм/мин); хорошая однородность по толщине и высокая плотность покрытий; хорошая управляемость и долговременная устойчивость процесса; могут распыляться сплавы и материалы сложного состава с различным давлением насыщенных паров; могут наноситься покрытия сложного состава из металлических мишеней реактивным распылением в газовых смесях инертного и химически активного газов; относительно дешевый метод осаждения; возможность нанесения покрытий на большие площади.

Хотя сегодня магнетронное распыление широко применяется в промышленности для нанесения покрытий на архитектурные стекла (низкоэмиссионные покрытия), интегральные схемы, индикаторные панели, существует потребность в дальнейших исследованиях, особенно в области нанесения композиционных стойких покрытий.

Анализируя полученные результаты, установлено, что при сравнении аналогичных методов получения композиционных покрытий, разработанный магнетронный способ нанесения покрытий Cr-Al-Co-Y имеет ряд преимуществ. Из всех видов процесса распыления магнетронное получило наибольшее распространение, о чем говорит огромное количество публикаций, посвящаемых ему во всем мире.

В работе [28] указано, что время напыления покрытий составляло ~2 ч. В предложенном нами способе такое время составляет от 11,4 до 12,5 мин, что сокращает время осаждения почти в 10 раз. Стоит отметить, что одна из основных целей магнетронного распыления – это значительное увеличение числа электронов, которые ионизируют газ, и тем самым повысить скорость осаждения пленки. Однако в работе [28] время напыления можно считать в качестве недостатка данных исследований.

В работе [31] был дополнительно проведен высокотемпературный вакуумный отжиг образца с промежуточным покрытием при 1050 °С в течение 3 ч. В разработанном нами способе осуществление отжига не требуется, что не только сокращает время нанесения покрытия, но и повышает экономическую составляющую, исключая применение дополнительного оборудования и затрат, связанных с ним.

Кроме того, использования высоких температур подложек в процессе нанесения пленок ограничивает область их возможного применения. Для снижения температуры подложек в процессе нанесения покрытия необходимо решить задачу минимизирования влияния зоны эрозии и связанной с ней бомбардировки покрытия. С помощью представленного нами способа данная проблема решается при снижении температуры подложки до температуры менее 130 °С. Такая температура является приемлемой для нанесения пленок. Также это исключает формирование нежелательных фаз в образце при высоких температурах.

Известны способы изготовления составных мишеней магнетронного источника [81]. Они включают выполнение углубления в основе мишени путем распыления материала основы в магнетронном источнике и заполнение углубления материалом покрытия с разнородными физико-химическим свойствам по отношению к основе путем литья, либо заполнения углубления распыленным материалом, а распыляемый материал укладывают в углубление, нагревают вместе с основой до определенной температуры и запрессовывают в углубление.

Однако к недостаткам таких конструкций относится возникновение механических напряжений в мишени при ее нагреве в процессе магнетронного распыления, что приводит к деформации вставок и неоднородности распыления.

Анализируя полученные в работе экспериментальные данные можно сделать следующие выводы:

- разработан магнетронный способ нанесения многослойных покрытий Cr-Al-Co-Y с управляемой концентрацией составляющих элементов слоя. Для распыления магнитного кобальта применена составная мишень с магнитными вставками;

- определены оптимальные режимы нанесения композиционных покрытий: - слой 1 (режим 3, подрежим 1), ток магнетрона Co/Al/Y – 0,5 А, напряжение магнетрона Co/Al/Y – 450 В; ток магнетрона Cr – 0,3 А, напряжение магнетрона Cr – 320 В; время осаждения слоя – 12,5 минут; температура подложки <100°C; - слой 2 (режим 3, подрежим 2), ток магнетрона Co/Al/Y – 0,5 А, напряжение магнетрона Co/Al/Y – 450 В; ток магнетрона Cr – 0,6 А, напряжение магнетрона Cr – 380 В; - давление камеры 0,1-0,66 Па; время осаждения слоя – 11,4 минут; температура подложки <100°C. Толщина всех синтезированных Cr-Al-Co-Y покрытий равна 1,5-1,7±0,2 мкм. Толщина каждого из слоев в среднем составила 0,3±0,1 мкм.

4 РЕЗУЛЬТАТЫ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО ПОКРЫТИЯ CR-AL-CO-Y.

В настоящей главе представлены результаты исследований структурно-фазового состояния и свойств композиционных покрытий Cr-Al-Co-Y.

Результаты исследований, приведенные в настоящей главе, опубликованы в работах [82-85].

4.1 Характерные изменения микроструктуры образцов покрытий в зависимости от количества слоев

4.1.1 Результаты SEM-микроскопии

Исследования структуры и состава покрытий выполнялись с использованием электронной микроскопии. Результаты исследования микроскопии поперечного среза покрытий и соответствующие энергодисперсионные спектры приведены на рисунках 14-17.

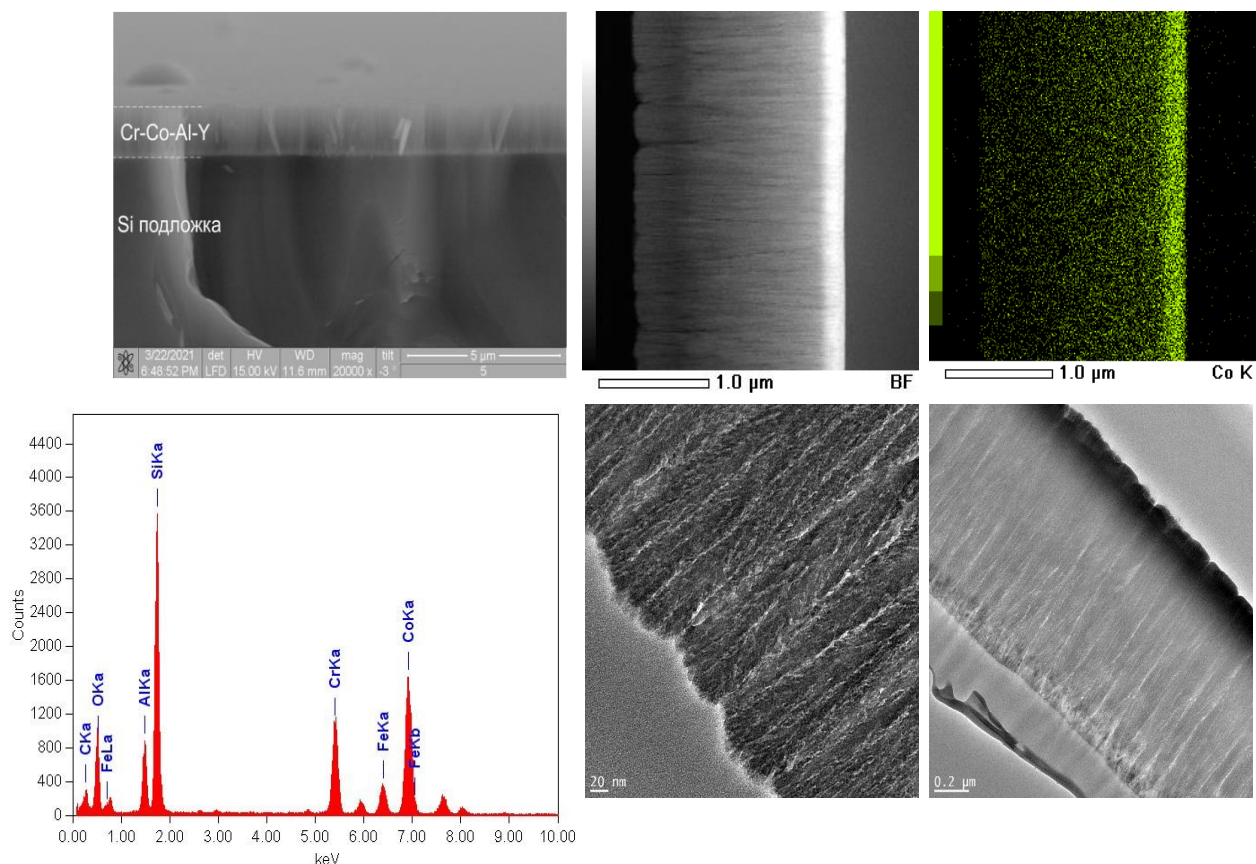


Рисунок 14 – SEM-микроскопия поперечного среза покрытия (однослойное покрытие) с энергодисперсионным спектром

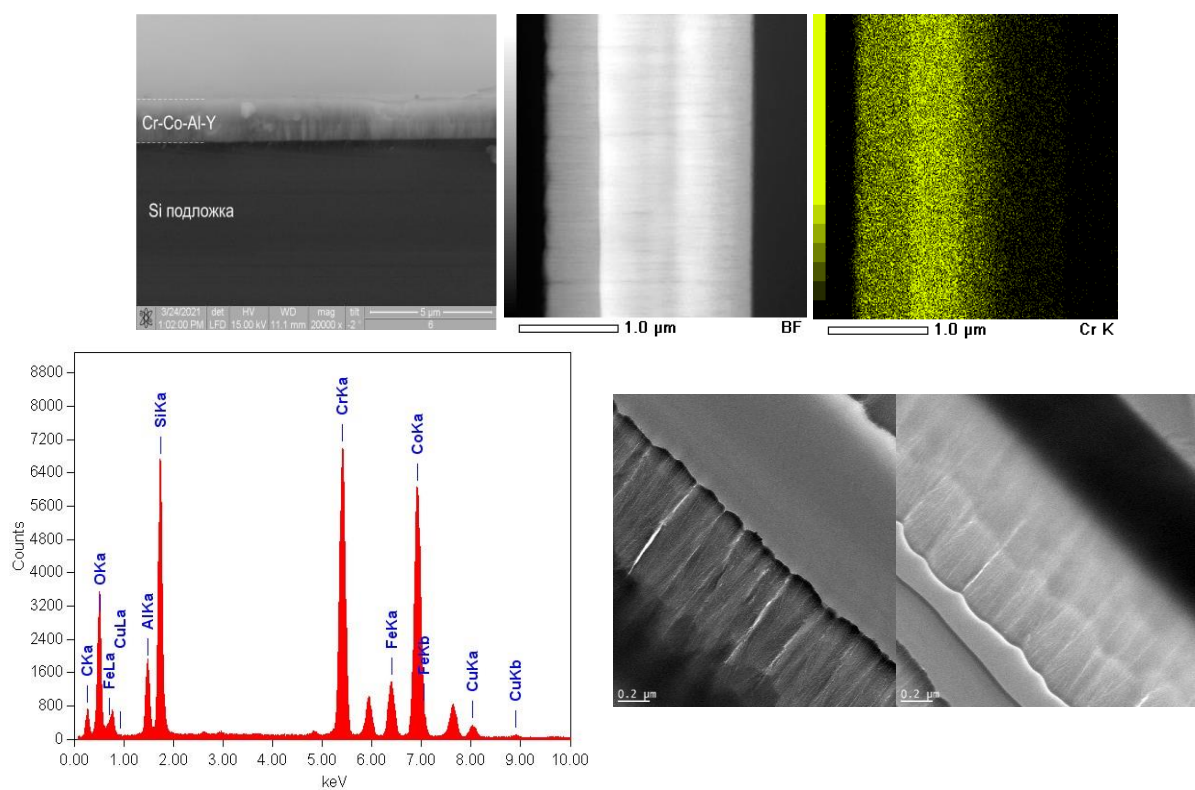


Рисунок 15 - SEM-микроскопия поперечного среза покрытия (двухслойное покрытие) с энергодисперсионным спектром

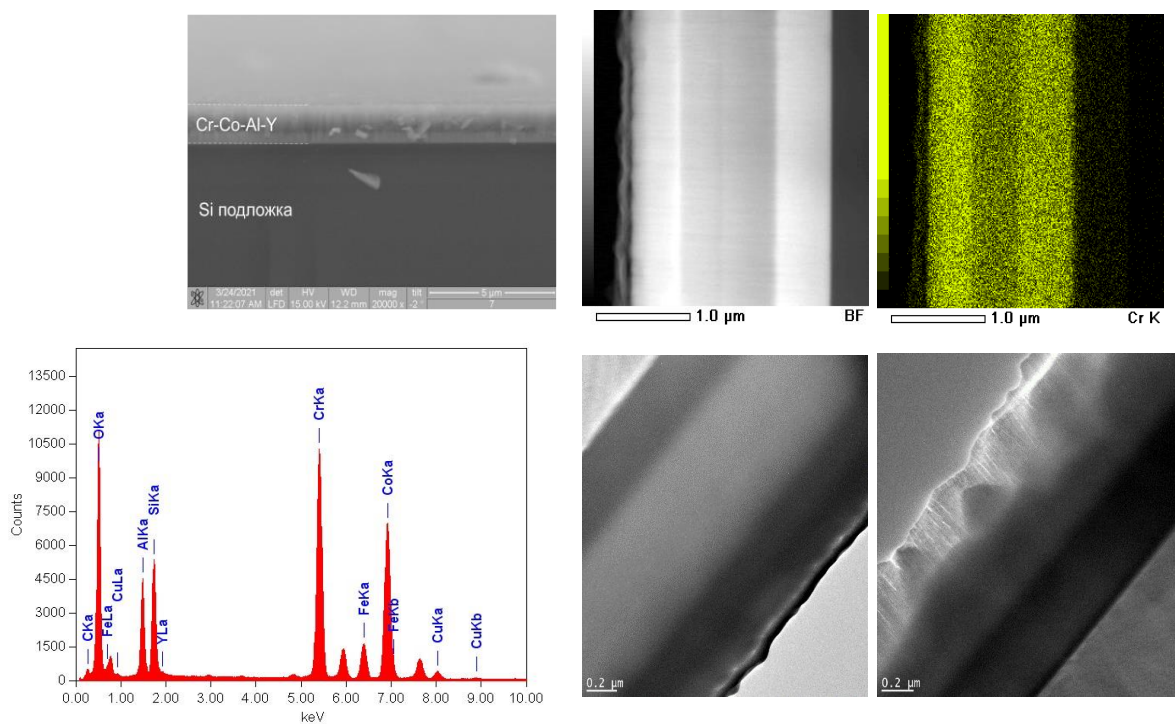


Рисунок 16 - SEM-микроскопия поперечного среза покрытия (четырёхслойное покрытие) с энергодисперсионным спектром

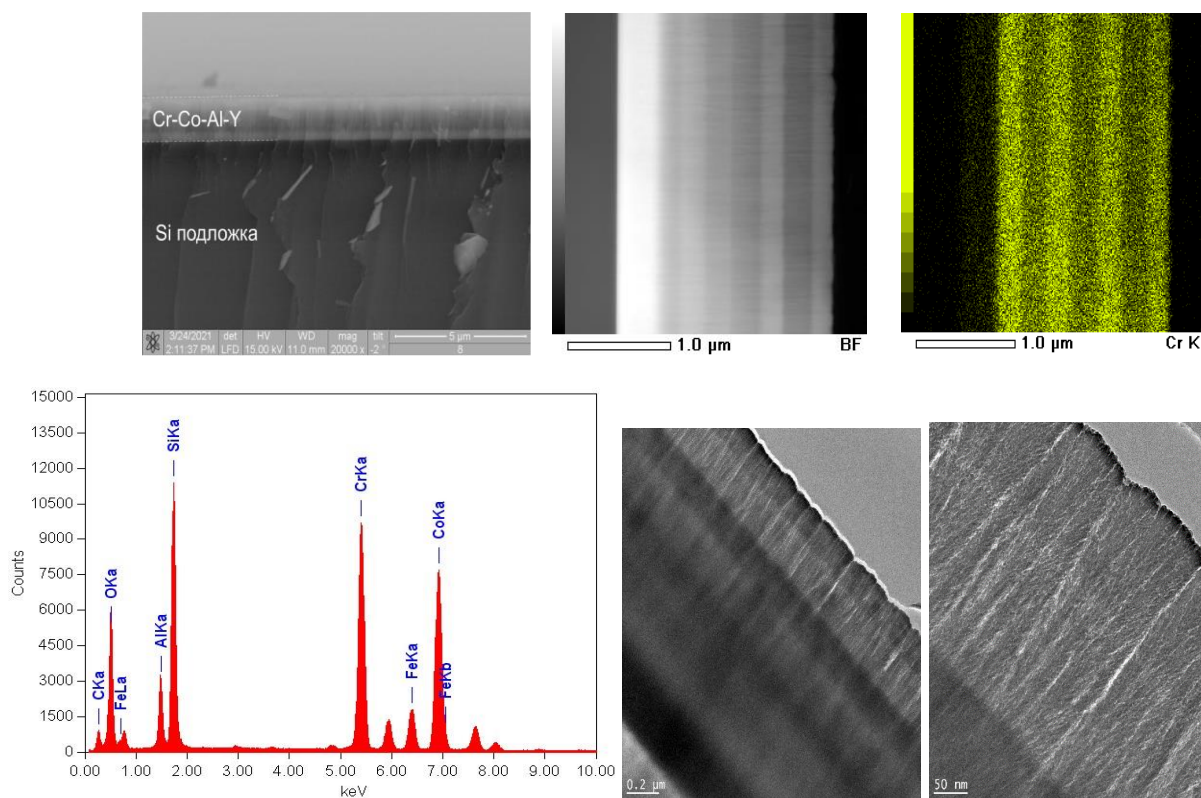


Рисунок 17 –SEM-микроскопия поперечного среза покрытия (восьмислойное покрытие) с энергодисперсионным спектром

По результатам SEM-измерений видно, что система Cr-Al-Co-Y формирует плотные покрытия со столбчатой структурой, характерной для металлических покрытий. На снимках 14-17 видно, что в процессе осаждения сформировалось покрытие, которое имеет высокорельефный характер. Толщина всех синтезированных Cr-Al-Co-Y покрытий равна $1,5-1,7 \pm 0,2$ мкм. Толщина каждого из слоев в среднем составила $0,3 \pm 0,1$ мкм.

SEM-исследования структуры магнетронных покрытий показали, что процесс осаждения при выбранных режимах сопровождается формированием развитой межфазной границы между покрытием и подложкой, а также между самими слоями, что хорошо видно на всех образцах (1-но, 2-х, 4-х и 8-мислойные). В отдельных местах поверхностного слоя подложки происходит частичная деформация, своего рода микроканалирование отдельными частицами порошковых составляющих. Это также проявляется в приграничных местах между слоями. На межфазной границе имеются участки, на которых на начальном этапе формирования покрытия, например, 4-хслойное, сразу после подслоя, частицы порошковых составляющих внедряются в поверхность следующего слоя. За межфазной границей, примерно на глубину покрытия, распространяется область переходного слоя, который в процессе напыления подвергся воздействию заряженных частиц в плазме магнетрона, что обеспечивается ионизацией нейтральных атомов газа электронами, ускоренными электрическим полем в катодном пространстве.

Исследование локального и интегрального элементного состава покрытий показывает, что его матрица имеет градиентный характер. Согласно данным энергодисперсионного анализа концентрация хрома в покрытии растет с увеличением количества слоев с пропорциональным уменьшением количества кобальта, что связано с влиянием слоя 2 с увеличенной концентрацией хрома. Детектирование большого количества кремния в результате EDS измерений связано с особенностью метода и детектированием сигнала от подложки, поэтому может не учитываться при измерении взаимных концентраций элементов системы Cr-Al-Co-Y.

Судя по полученным результатам, распределение составных элементов покрытия от точки к точке практически не меняется. Считаю, что наличие атомов кремния в составе покрытий обусловлено его попаданием туда именно из детектирования самой подложки, поскольку распределение атомов кремния по глубине и ширине покрытия носит однородный характер.

Наличие пика кислорода в EDS спектре обусловлено адсорбцией его на поверхности среза после извлечения из вакуумной камеры. Ввиду того, что в слоях используется одинаковая группа элементов, четкого разделения слоев методом сканирующей микроскопии добиться невозможно.

4.1.2 Результаты ТЕМ-микроскопии

На рисунках 18-21 показаны снимки просвечивающей микроскопии и соответствующее элементное картирование. Результаты просвечивающей микроскопии подтверждают измерения SEM и EDS.

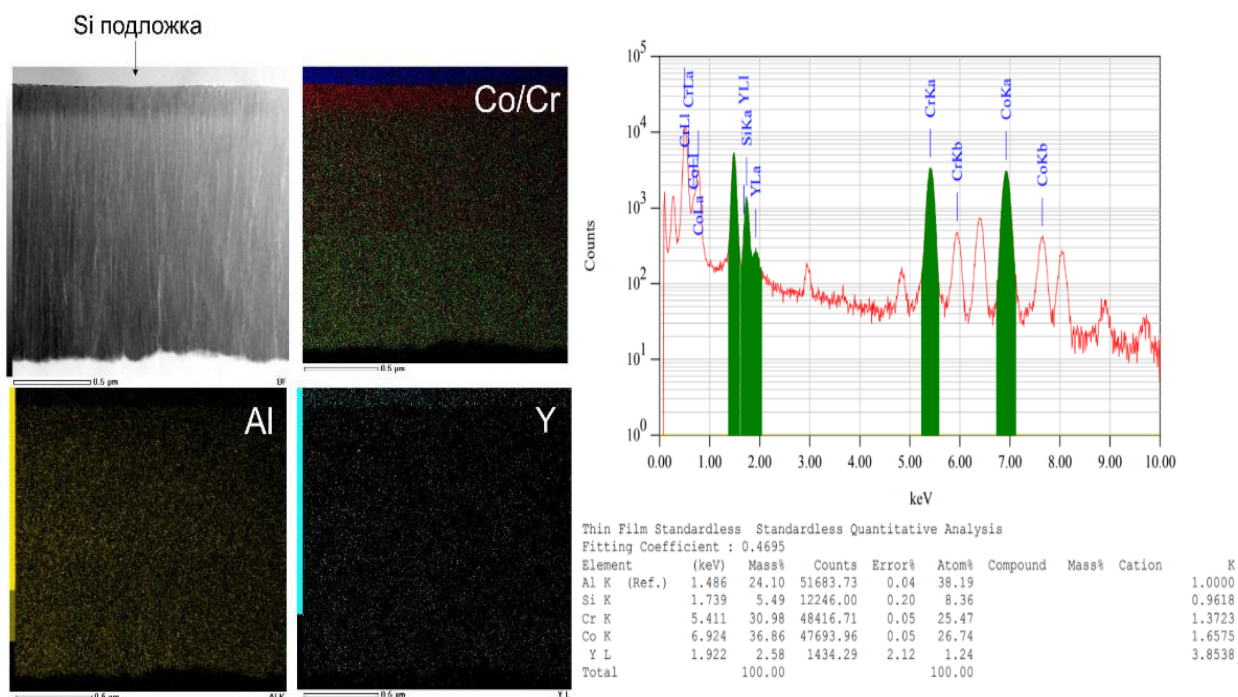


Рисунок 18 – ТЕМ-микроскопия поперечного среза покрытия и его элементное картирование (однослойное покрытие)

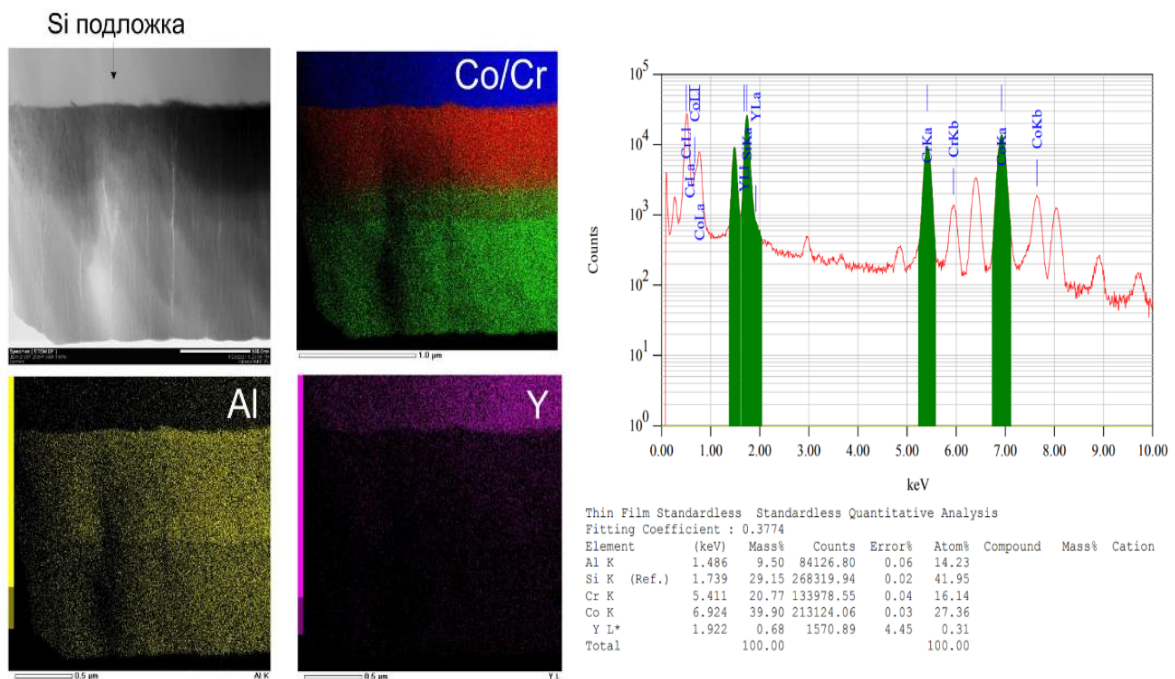


Рисунок 19 – ТЕМ-микроскопия поперечного среза покрытия и его элементное картирование (двухслойное покрытие)

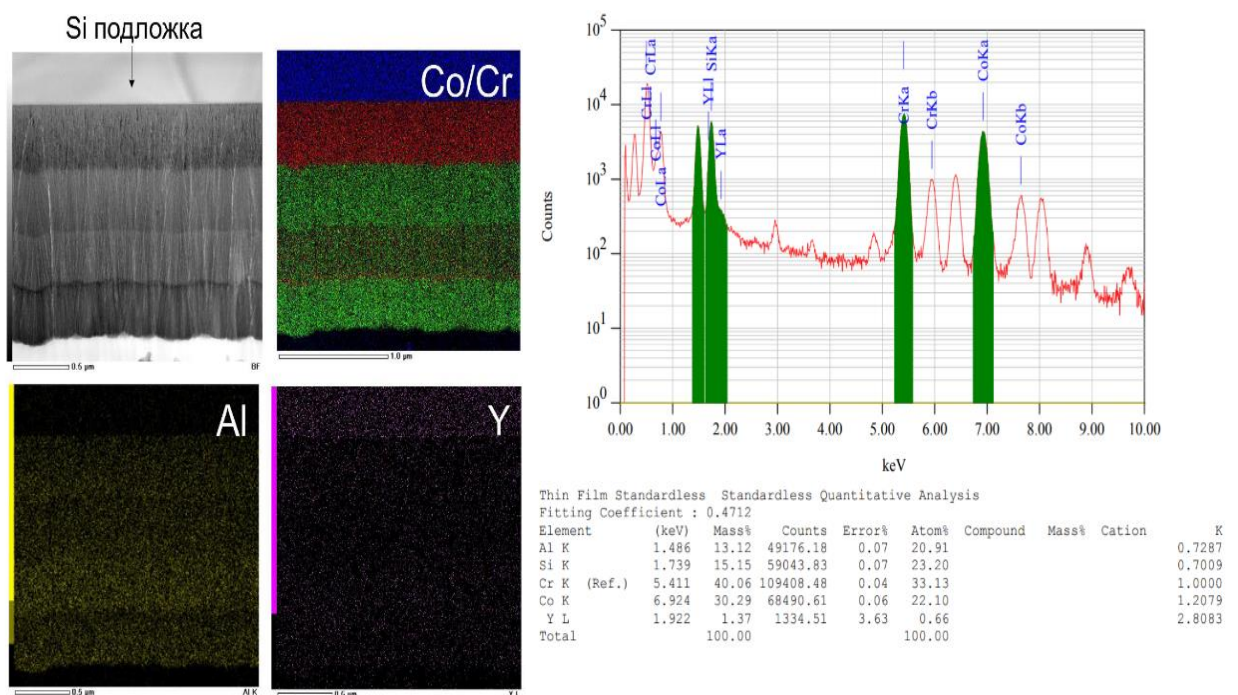


Рисунок 20 – ТЕМ-микроскопия поперечного среза покрытия и его элементное картирование (четырёхслойное покрытие)

На снимках просвечивающего микроскопа видны четкие границы слоев для каждого типа многослойного покрытия. Элементное картирование по составляющим элементам показало, что при относительно равномерном распределении Al и Y в толщине покрытия, слои обогащенного/обедненного Co/Cr чередуются в соответствии с параметрами магнетронного распыления, описанного в третьей главе. Большое количество Y в подложке при

элементном картировании связано с наложением спектров Y и Si в EDS спектре.

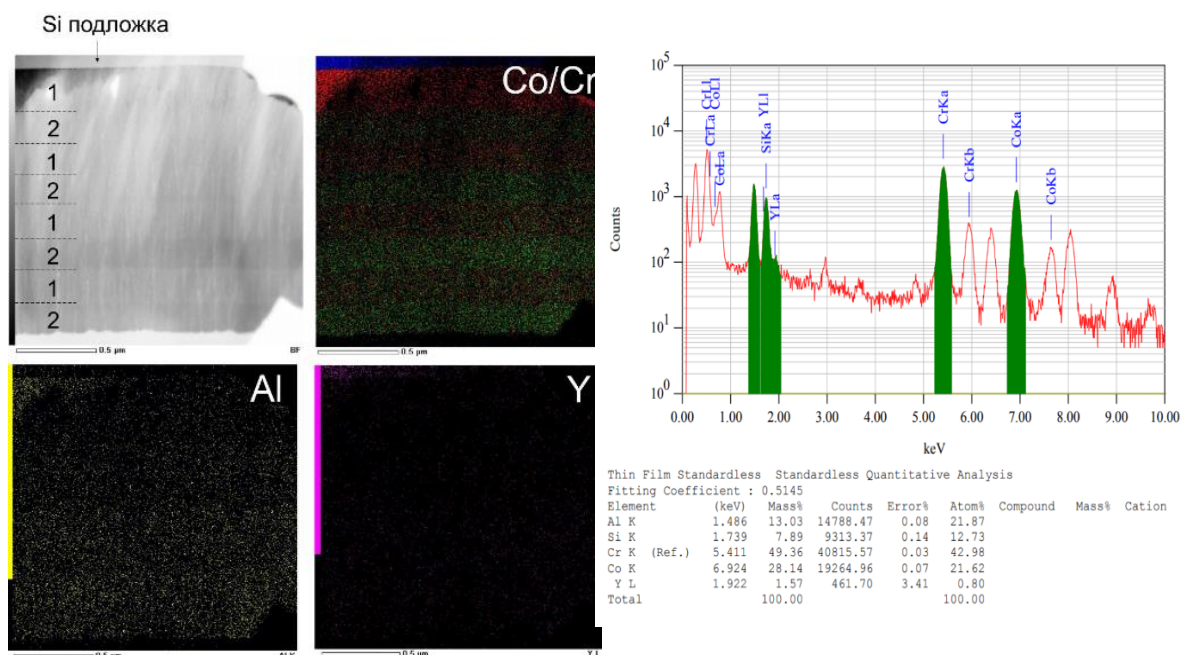


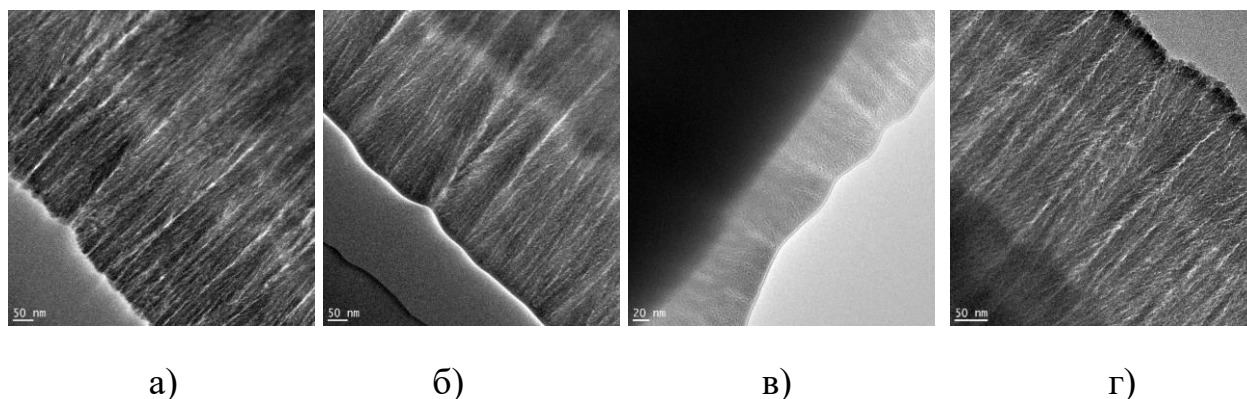
Рисунок 21 – ТЕМ-микроскопия поперечного среза покрытия и его элементное картирование (восьмислойное покрытие)

Отличительной особенностью синтезированных слоев является отсутствие кристаллической структуры на некоторых участках покрытий Cr-Al-Co-Y, что, скорее всего, связано с аморфизующими свойствами кобальта и его тенденции к образованию металлических стекол. Получение аморфного состояния, в первую очередь, связано с неравновесными процессами, происходящими при формировании тонких пленок. Поскольку аморфное состояние является метастабильным, при нагреве оно переходит в более стабильное кристаллическое состояние. В большинстве случаев кристаллизация аморфной фазы в металлических стеклах происходит по механизму зарождения и роста. Возможность стеклообразования определяется такими факторами, как скорость охлаждения и частота зарождения зародышей кристаллов. Процесс формирования структуры исследуемых покрытий при магнетронном нанесении характеризуется рядом закономерностей: Cr-Al-Co-Y-покрытия имеют слоистую структуру с анизотропным распределением пор; при осаждении материала покрытия происходит формирование определенной текстурированности в виде зон столбчатых кристаллов, при этом, их оси расположены нормально к поверхности.

Кроме того, формирование аморфного состояния определяется также не только химическим составом, но и термодинамическими, кинетическими и технологическими факторами. В процессе нанесения Cr-Al-Co-Y покрытий магнетронным распылением комбинированных катодов идет протекание в три этапа: эрозия приводит к выбиванию атомов из первых нескольких

атомных слоев поверхности катодов за счет бомбардировки ускоренными ионами рабочего газа, формируя эмиссионный поток; транспортировка вещества через локализованную плазму повышенной плотности переводит его в метастабильное состояние под влиянием теплового, фотонного и электрического воздействия, оставаясь электрически нейтральным; осаждение конденсата на поверхность перемешиваемых порошковых частиц в низкоэнергетичных условиях при низких температурах в зоне фарадеевого пространства на определенном расстоянии от катода, по видимому обеспечивающее формирование аморфной структуры покрытия.

На рисунке 22 приведены снимки ТЕМ с различных участков образцов всех серий.



а) 1-нослойное, б) 2-хслойное, в) 4-хслойное; г) 8-мислойное

Рисунок 22 – Микроструктура покрытий

Из рисунка 22 видно, что структура образцов столбчатая, заметны микротрещины, которые могут свидетельствовать о наличии микронапряжений в пленке, при этом, ионное травление могло проявить данные микронапряжения. Стоит отметить, что ионное травление немного разрушает пленку в процессе утонения, и микротрещины могут быть просто следствием разрушения поверхности пленки.

Образец 4-хслойного покрытия утонился не очень удовлетворительно, однако структура пленки хорошо различима, количество слоев тоже. В ходе ионного травления было замечено, что подложка травится быстрее, чем пленка, в следствии чего на снимках есть следы разрушения образца. Дело в том, что пленка сама по себе имеет состав из достаточно тугоплавких металлов, отсюда и долгое время травления самой пленки. На основании проведенных работ в дальнейшем мною рекомендуется образцы такого типа утонять с помощью методики FIB, так как данный метод дает более контролируемый процесс утонения, и вероятность «протравить лишнее» значительно уменьшается. Кроме того, с помощью методики FIB можно делать локальные «лунки» в образце, и как следствие, иметь больше хороших мест для просмотра на ПЭМ.

Слоистость покрытий отчетливо видна на всех снимках в режиме ТЕМ (просвечивающий режим). В режим STEM (сканирующий просвечивающий режим) количество слоев отображено более наглядно, границы всех слоев четкие, значит процесс роста слоев при напылении прошел в оптимальном режиме (Рисунок 23).

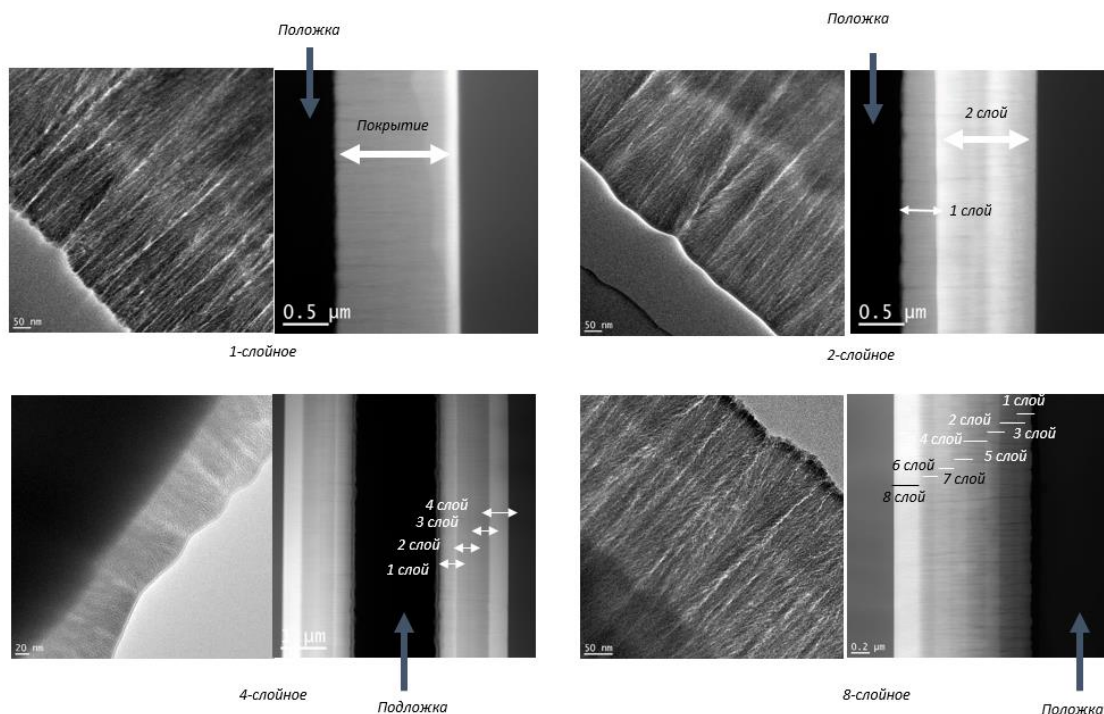


Рисунок 23 – Слоистая микроструктура образцов покрытий

Элементное картирование по составляющим элементам показало, что при относительно равномерном распределении Al и Y в толщине покрытия, слои обогащенного/обедненного Co/Cr чередуются в соответствии с параметрами магнетронного распыления.

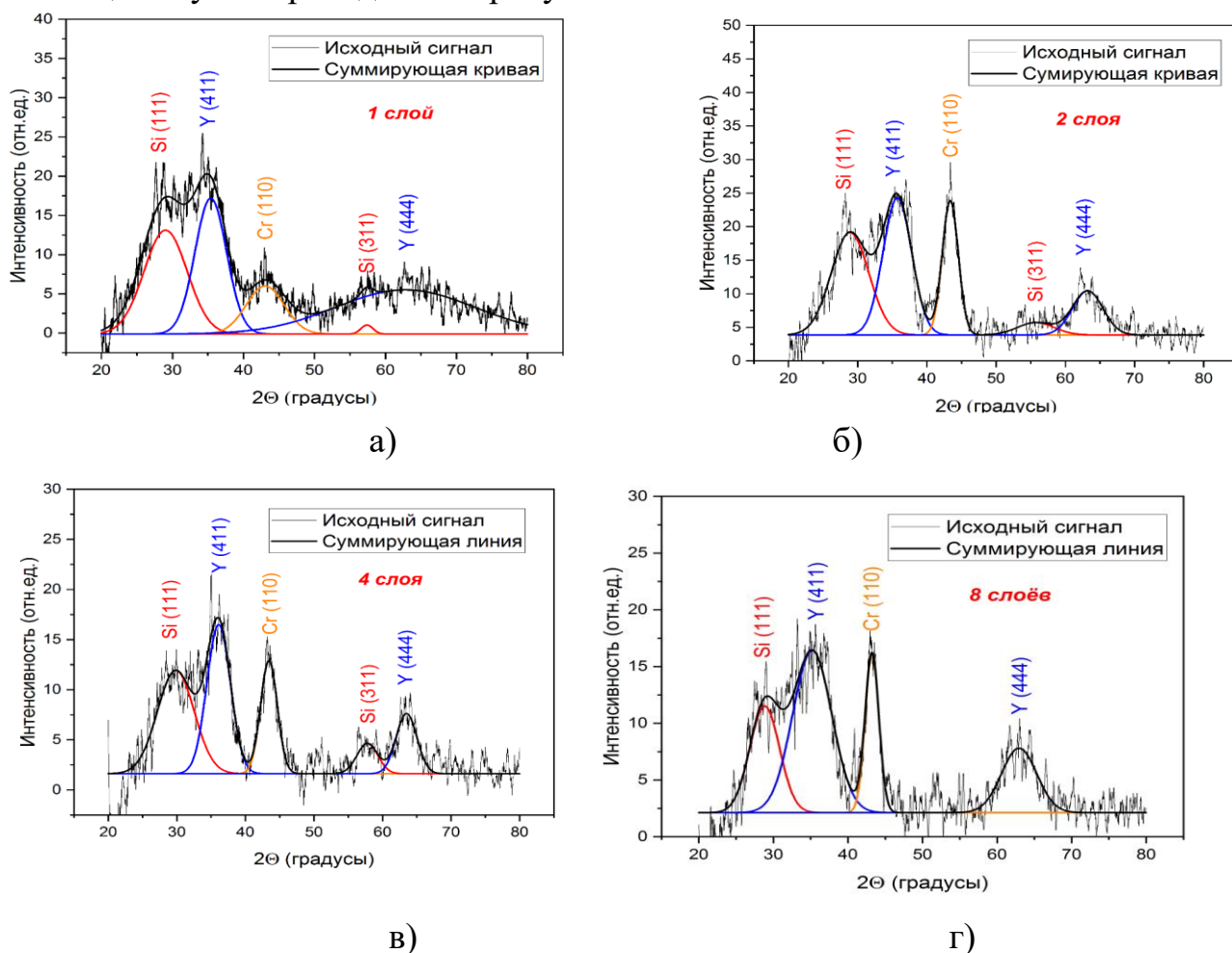
При этом содержание Co в однослойном покрытии составляет максимальное значение – 36,61 %, в 4-хслойном – минимальное значение – 26,41 %. Содержание хрома наоборот, увеличивается с увеличением количества слоев. Так, в однослойном покрытии такое значение составляет 18,82 %, а в 8-мислойном – 24,15 %. Алюминий равномерно распределен по всем слоям плёнки. Его содержание в целом практически не меняется. В 1-нослойном покрытии – 9,75 %, 4-хслойном – 8,85 %. Иттрий находится в виде небольшого тонкого слоя у границы плёнка/подложка, в ходе утонения с помощью ионных аргоновых пушек стравливается вплоть до разрушения (EDS детектирует слабый пик, который «сливается» с большим пиком кремния). Содержание кремния в покрытии в 1, 2 и 4-хслойном покрытиях находится в пределах 5,00 – 5,44 %. При этом в 8-мислойном покрытии такое значение составляет 3,89 %. Это связано с образованием диффузной области на границе пленка–подложка. Установлено содержание кислорода в многослойном покрытии в пределах 10-20 %. Наличие кислорода в приповерхностном слое покрытий обусловлено адсорбцией его на

поверхности среза после извлечения из вакуумной камеры, а также после осуществления аргонного травления.

Во время пробоподготовки образцов для ПЭМ было замечено, что образцы с малым количеством слоев (1 или 2 слоя в пленке) часто «разваливались». А именно склейка из двух образцов разваливалась непосредственно в месте склейки пленок. Возможно, у пленок с малым количеством слоев (1 и 2) плохая адгезия, и во время пробоподготовки пленка просто отходит от подложки, в результате чего вся склейка разваливается пополам. У образцов с 4-х и 8-мислойным покрытием такого не наблюдалось, что соответствует полученным данным по механическим свойствам покрытий.

4.2 Результаты исследований образцов в исходном состоянии методом рентгенофазового анализа

Результаты проведенного рентгенофазового анализа методом скользящего пучка приведены на рисунке 24.

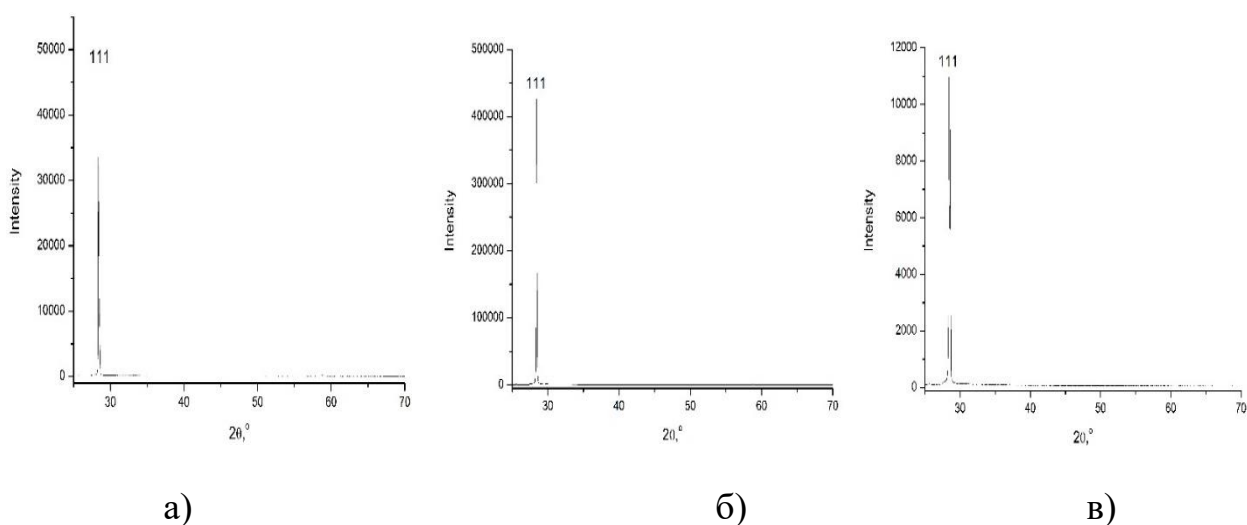


а) - однослойное покрытие; б) - двухслойное покрытие; в) - четырехслойное покрытие; г) - восьмислойное покрытие

Рисунок 24 - Результаты рентгенофазового анализа

Для всех синтезированных покрытий Cr-Al-Co-Y можно выделить основные пики: $2\theta \approx 30^\circ$ и 57° , соответствующие пикам первого и третьего порядка подложки кремния (111). Доминантный пик Cr (110) на $2\theta \approx 43^\circ$, ярко выраженный для многослойных покрытий 2-8 слоев и значительно менее интенсивный для однослойного покрытия. Это коррелирует с существенно меньшей концентрацией Cr в однослойном покрытии, измеренной по результатам EDS. Пики четвертого порядка Y(411) и Y(444).

Отсутствие пиков Co и Al, вероятно, связано с тем, что они образуют рентген-аморфный слой, что подтверждается результатами просвечивающей микроскопии ТЕМ. Суммируя результаты ТЕМ и XRD можно констатировать формирование аморфной матрицы Co/Al с распределенными в толще покрытия нанокристаллами Cr и Y. Формирования интерметаллидов в напыленной системе Cr-Al-Co-Y не обнаружено.



а) 8 слоев; б) 4 слоя; в) 1 слой

Рисунок 25 - Дифрактограммы образцов композитных плёнок Cr-Al-Co-Y

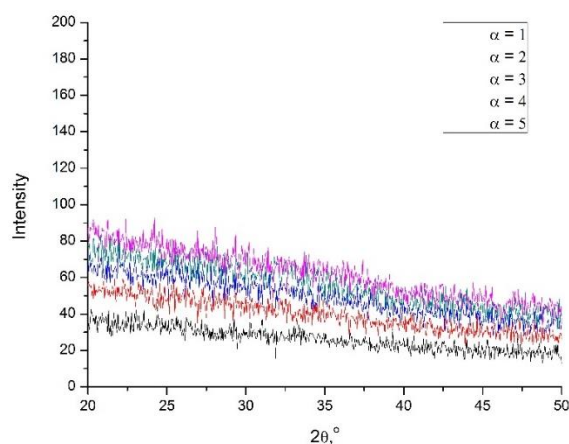
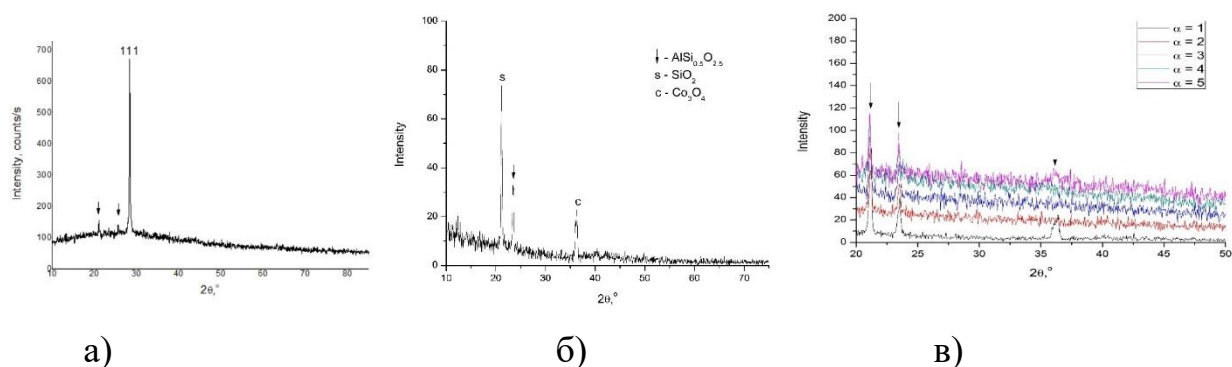


Рисунок 26 - Дифрактограммы образца покрытия Cr-Al-Co-Y (1 слой) в режиме асимметричной геометрии

Согласно данным рентгенофазового анализа, образцы многослойных плёнок в исходном состоянии являются преимущественно рентгеноаморфными. Чётких рефлексов в симметричной геометрии съёмки (Брэгг-Брентано), за исключением рефлекса кремниевой подложки 111, замечено не было (Рисунок 25). Переход в асимметричную геометрию съёмки также не позволил задетектировать пики кристаллических фаз, за исключением кремния подложки, исходя из чего, был сделан вывод об аморфной структуре плёнок в их исходном состоянии (Рисунок 26).

При этом, для образца Cr-Al-Co-Y (2 слоя) наблюдаются некоторые интересные особенности (Рисунок 28). На рентгенограмме были замечены рефлексы поликристаллических фаз, которые не относятся к кремнию и явно принадлежат другим фазам. Переход в асимметричную геометрию также подтвердил наличие данных пиков. Фазовый анализ показал трёх наиболее подходящих кандидатов, исходя из положений рефлексов – CoO ($d = 2.4716 \text{ \AA}$), $\text{AlSi}_{0.5}\text{O}_{2.5}$ ($d = 3.79 \text{ \AA}$) и SiO_2 ($d = 4.21 \text{ \AA}$) (Рисунок 28). Формирование всех указанных фаз, по-видимому, можно связать с взаимодействием подложки, плёночного вещества и окружающей среды при получении композита. Диоксид кремния, в частности, мог сформироваться на поверхности монокристаллической подложки до нанесения плёнки.



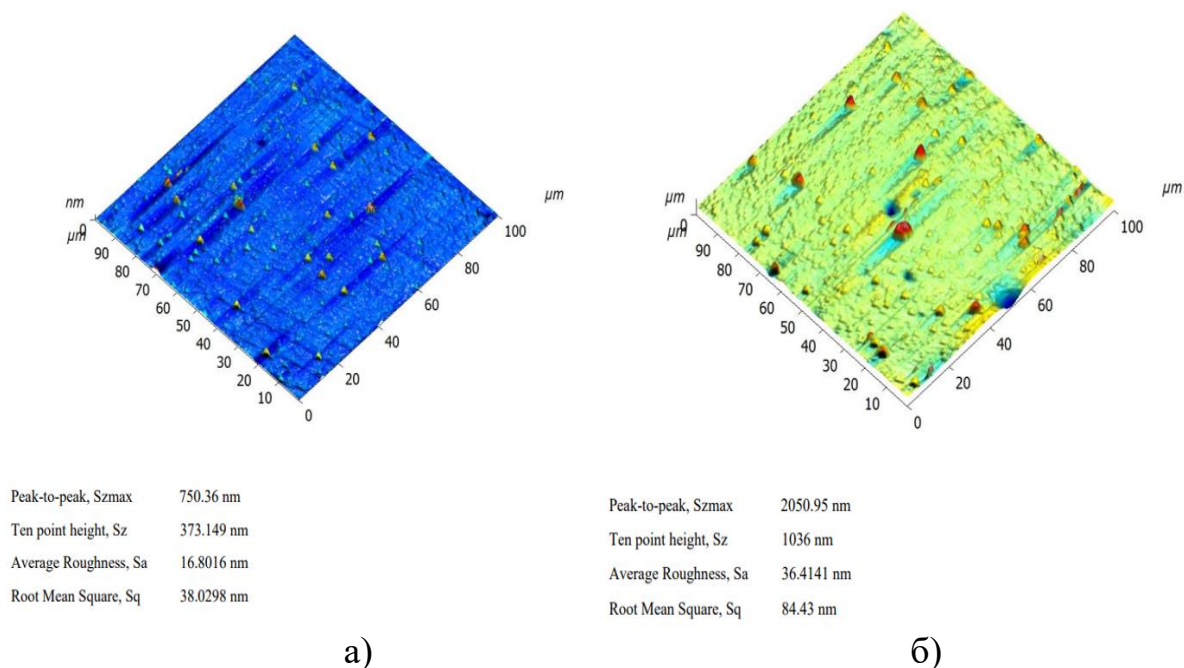
а) 2 слоя; б) 2 слоя в асимметричной геометрии при различных углах падения первичного пучка; в) 2 слоя в асимметричной геометрии при угле падения первичного пучка $\alpha = 1^\circ$ (стрелками обозначены рефлексы сторонних фаз)

Рисунок 27 - Дифрактограммы образцов Cr-Al-Co-Y

4.3 Результаты исследования морфологии поверхности AFM

Результаты измерений морфологии поверхности коррелируют с измерениями растровой электронной микроскопии. Морфология поверхности некоторых образцов 1-но и 8-мислойного Cr-Al-Co-Y покрытий представлена на рисунке 28. Средняя шероховатость S_a для всех образцов находится в диапазоне 16-27 мкм (исходная шероховатость подложки Si равна 2,5 мкм), без строгой зависимости от количества слоев, что связано, вероятно, с аморфной структурой покрытий. Пиковая шероховатость покрытий S_{zmax} обусловлена редкими включениями, возникающими при срыве магнетронного разряда в дугу и расплавлением части распыляемого

материала.



а) однослойное покрытие; б) восьмислойное покрытие

Рисунок 28 - Морфология поверхности Cr-Al-Co-Y покрытия

4.4 Результаты механических испытаний

Результаты измерения параметров Ra шероховатости поверхности образцов и значения микротвердости приведены на рисунках 29, 30.

Таблица 3 – Усредненные результаты измерения Ra поверхности Cr-Al-Co-Y покрытия

Наименование образца Cr-Al-Co-Y покрытия	Значение параметра Ra, мкм	Значение параметра Rz, мкм	Толщина покрытия
1-нослойное	20,3	127	0,3±0,1 мкм
2-хслойное	17.0	121	0,6±0,2 мкм
4-хслойное	26.9	134	1,1±0,2 мкм
8-мислойное	16.7	101	1,7±0,2 мкм

По результатам измерений максимальное значение Ra шероховатости поверхности наблюдается у образца с 4-хслойным покрытием и значением микротвердости также максимально у данного образца.

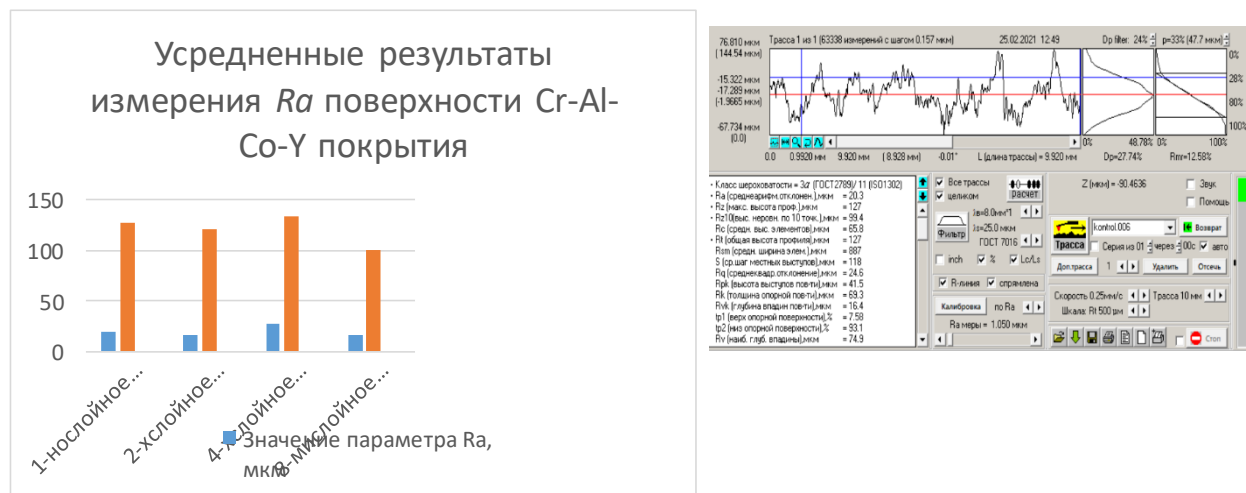


Рисунок 29 - Усредненные результаты измерения R_a поверхности Cr-Al-Co-Y покрытия

Таблица 4 – Микротвердость образцов 1-но, 2-х, 4-х и 8-мислойных покрытий

Наименование образца	Микротвердость, ГПа
1-нослойное покрытие	5,6±0,1
2-хслойное покрытие	6,3±0,1
4-хслойное покрытие	6,4±0,1
8-мислойное покрытие	4,7±0,1

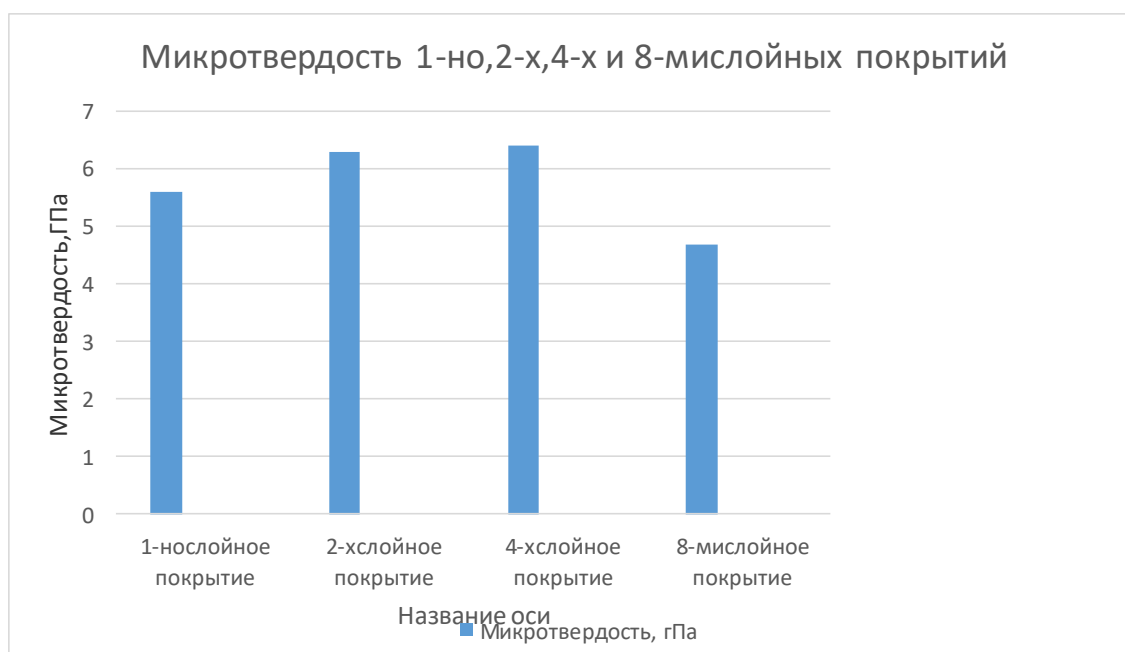
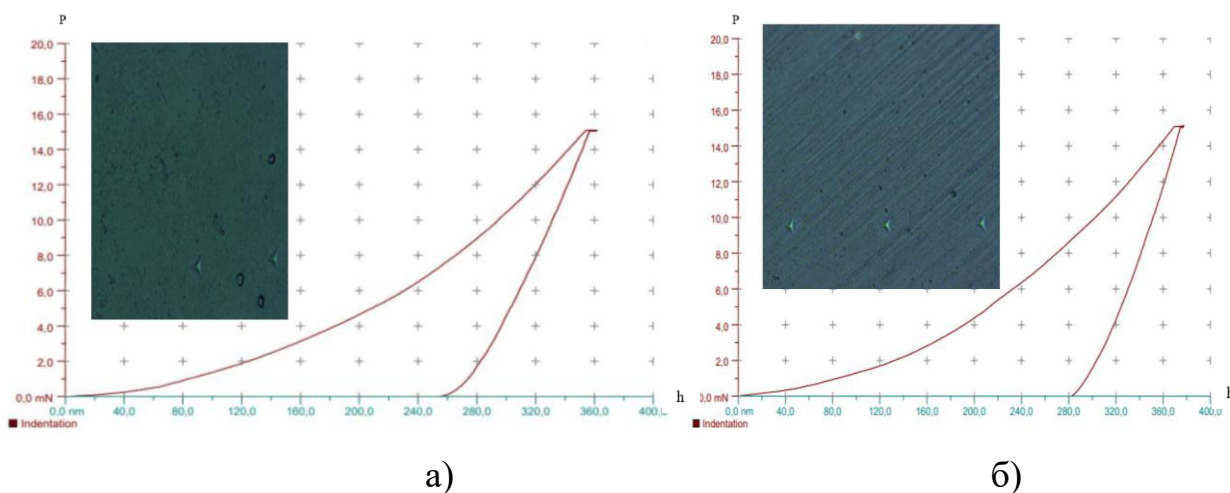


Рисунок 30 - Микротвердость образцов 1-но, 2-х, 4-х и 8-мислойных покрытий Cr-Al-Co-Y

Механические испытания также проведены методом наноиндентирования. Оценка результатов определения твердости и модуля Юнга методом Оливера-Фарра показала, что все исследуемые Cr-Al-Co-Y покрытия характеризуются значением твердости в диапазоне 4,7-6,4 ГПа, что является результирующей средней величиной твердости основных составляющих покрытия: Co, Cr и Al. При этом, величина H/E^* ($E^* = E/(1-\nu)$, H – твердость материала, E – модуль Юнга материала, ν – коэффициент Пуассона) нелинейна с максимумом для четырехслойного покрытия ($H/E^* = 0,048$), что делает его наиболее трещиностойкой системой из всех исследуемых в данной работе.

На рисунке 31 приведены кривые нагружения четырехслойного и однослойного покрытий и соответствующие оптические фотографии отпечатков. Глубина вдавливания зависела от толщины покрытия в соответствии с методом Оливера-Фарра.



а) четырехслойное покрытие; б) однослойное покрытие

Рисунок 31 - Кривые нагружения

Эрозионные испытания абразивной стойкости проводились на образцах с покрытиями при $T=20$ °С в пескоструйной установке струйно-эжекторного типа. Методика исследования эрозионной стойкости основана на определении потери массы образцов при обдуве их газоабразивным потоком. Ось сопла по высоте была установлена посередине боковой поверхности образца. Обдуву подвергалась только боковая поверхность образца (торцы образца были изолированы).

В результате исследований установлено, что уровень эрозионной (абразивной) стойкости всех образцов составляет в среднем $9,8598 \times 10^{-15}$ кг/(с*м²).

4.5 Выводы по четвертой главе

Анализ литературы показал, что структура аморфных металлических соединений подобна структуре замороженной жидкости и характеризуется

отсутствием дальнего порядка в расположении атомов. Установлено, что у аморфного металла совсем другие, не сходные свойства с металлом кристаллическим. Он становится в несколько раз прочнее, повышается его стойкость к коррозии, меняются электромагнитные характеристики и даже одна из самых устойчивых констант - модуль упругости. В отличие от сплавов с кристаллической структурой, технология получения которых имеет серьёзные проблемы, связанные с антагонизмом свойств компонентов на этапе кристаллизации, в аморфных сплавах прекрасно соединяются, уживаются все необходимые компоненты. При сверхбыстром охлаждении сплав затвердевает прежде, чем компоненты-антагонисты успевают проявить свой антагонизм. Это открывает широчайшие возможности поиска оптимальных комбинаций компонентов для получения конкретных свойств. Аморфные сплавы получили название металлических стёкол.

Отсутствие дислокаций приводит к тому, что материалы с аморфной структурой по прочности превосходят самые лучшие легированные стали. Высокая твёрдость влечёт за собой их превосходную износостойкость. Другое важнейшее преимущество аморфных металлических материалов - их исключительно высокая коррозионная стойкость. Во многих весьма агрессивных средах (влажной среде, щелочах) металлические стёкла вообще не корродируют. Например, скорость коррозии аморфного материала, содержащего железо, никель и хром, в растворе соляной кислоты практически равна нулю. По-видимому, основная причина такой высокой коррозионной стойкости аморфных сплавов заключается в том, что, не имея кристаллической решётки, они лишены и характерных дефектов кристаллов - дислокаций и, главное, границ между зёрнами. Высокая плотность упаковки атомов в кристалле вблизи этих дефектов уменьшается столь резко, что вдоль них легко проникают в металл "вражеские агенты". Важно, что бездефектная структура аморфного сплава придаётся той тонкой окисной плёнке, которая образуется на его поверхности на начальных стадиях коррозионного процесса и в дальнейшем защищает металл от прямого контакта с "агрессором" [86].

В работе [12] указано, что рентгеновская дифрактограмма порошка и образцов композитов $\text{CoCrAlY/Al}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ и CoCrAlY/CeO_2 показала растворение металлической матрицы, что привело к расширению пика, сопровождаемом снижением интенсивности пика при $2\theta/44^\circ\text{C}$ для покрытия после напыления по сравнению с рентгенограммой исходного порошка. Эта разница свидетельствует об образовании слабоаморфной матрицы. Такие покрытия продемонстрировали лучшую эрозионную стойкость.

Аморфная структура композиционных покрытий является новым перспективным семейством материалов с низкой плотностью и высокой удельной прочностью. Такие покрытия обладают уникальным комплексом свойств, что делает их перспективными материалами с прикладной точки зрения. Кристаллы действуют как сильные барьеры для распространения полос сдвиговой деформации, способствуя их ветвлению и формированию

нескольких групп сдвигообразования, увеличивая, тем самым, пластичность и предотвращая преждевременное хрупкое разрушение.

Например, в работе [87] освещены испытания по эрозионной и коррозионной стойкости покрытия TiZrN для лопаток компрессора.

Скорость эрозии покрытия TiZrN составляет 0,0121 г/мин. Из работы 2 видно, что по истечении 5 минут обдувки потеря массы лопатки без покрытия составляет 0,85 %, тогда как потеря массы лопатки с покрытием TiZrN всего лишь 0,2 %. А через 25 минут обдувки потеря массы лопатки без покрытия уже достигает 4,2 %, а лопатки с покрытием TiZrN – 0,8 %.

Полученные результаты исследования показали, что, применяя покрытие TiZrN на лопатках компрессора, можно увеличить их эрозионную стойкость в 4 - 5 раз, а, следовательно, и срок службы как минимум в 1,5-2 раза, это позволит лопаткам работать без замены более одного межремонтного ресурса (500 ч).

Стоит отметить, что уровень эрозионной стойкости предложенного мною покрытия значительно превосходит соответствующее значение покрытий, описанного в работе [87].

В работе [12] указано, что покрытие CoCrAlY/CeO₂ продемонстрировало лучшую эрозионную стойкость с потерей объема примерно на 50% по сравнению с покрытием CoCrAlY/Al₂O₃/YSZ. Стоит отметить, что общая толщина покрытия находится в пределах 250-300 мкм, что в сотни раз больше, чем изученное мною композиционное покрытие Co-Cr-Al-Y. При этом известно, что в ряде случаев для защиты высоконагруженных элементов, изготовленных из жаропрочных сплавов, применяются эрозионностойкие покрытия, которые должны обеспечить защиту конструкции при существенно более низких толщинах, так как покрытие, наносимое на защищаемую поверхность слоем большой толщины, затрудняет или делает невозможным проведение неразрушающего контроля высоконагруженных конструкций. В таких случаях целесообразно применение эрозионно-стойких покрытий, обладающих достаточно низкой толщиной.

Анализируя полученные в работе экспериментальные данные можно сделать следующие выводы:

1. Суммируя результаты TEM и XRD можно констатировать формирование аморфной матрицы Co/Al с распределенными в толще покрытия нанокристаллами Cr и Y. Практически полное отсутствие кристаллической структуры на некоторых участках покрытий Cr-Al-Co-Y скорее всего связано с аморфизирующими свойствами кобальта и его тенденции к образованию металлических стекол.

2. По результатам измерений максимальное значение Ra шероховатости поверхности наблюдается у образца с 4-х слойным покрытием и значением микротвердости также максимально у данного образца, что делает его наиболее трещиностойкой системой из всех исследуемых в данной работе.

3. На рентгенограммах были замечены рефлексы поликристаллических фаз, которые не относятся к кремнию и явно принадлежат другим фазам. Переход в асимметричную геометрию также подтвердил наличие данных пиков. Фазовый анализ показал наличие трёх наиболее подходящих кандидатов, исходя из положений рефлексов – CoO ($d = 2.4716 \text{ \AA}$), $\text{AlSi}_{0.5}\text{O}_{2.5}$ ($d = 3.79 \text{ \AA}$) и SiO_2 ($d = 4.21 \text{ \AA}$).

4. Согласно данным энергодисперсионного анализа концентрация хрома в покрытии растет с увеличением количества слоев, с пропорциональным уменьшением количества кобальта, что связано с влиянием слоя 2 с увеличенной концентрацией хрома.

5. В результате исследований установлено, что уровень эрозионной (абразивной) стойкости всех образцов составляет в среднем $9,8598 \times 10^{-15} \text{ кг/(с*м}^2\text{)}$, при этом 4-х и 8-мислойные покрытия, в отличие от 1-но и 2-х слойных, показывают повышение стойкости на 7-9 %.

5 ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ И СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННОГО ПОКРЫТИЯ Cr-Al-Co-Y В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

В настоящей главе представлены результаты исследований изменения структурно-фазового состояния и свойств композиционных покрытий Cr-Al-Co-Y в результате термического воздействия.

Результаты исследований, приведенные в настоящей главе, опубликованы в работах [88-91].

5.1 Влияние термической обработки на структурно-фазовое состояние композиционного покрытия Cr-Al-Co-Y

Исследование морфологии поверхности покрытий в инертной среде Ar при 400°C показывает, что при выбранных режимах термической модификации поверхности в матрице покрытий происходят определенные изменения. Физико-механические свойства поверхности определяются не только морфологией, элементным составом, но и фазовым составом. С помощью рентгеноструктурного анализа установлены основные фазы.

Для образцов после прокаливания в Ar при 400 °C заметны некоторые изменения. В случае 1-слойного образца не удалось зафиксировать посторонних рефлексов, кроме рефлексов кремниевой подложки 111 и 220 (Рисунок 32). Эти "паразитарные" рефлексы обусловлены, преимущественно, дефокусом падающего пучка на образце при падении на малых углах.

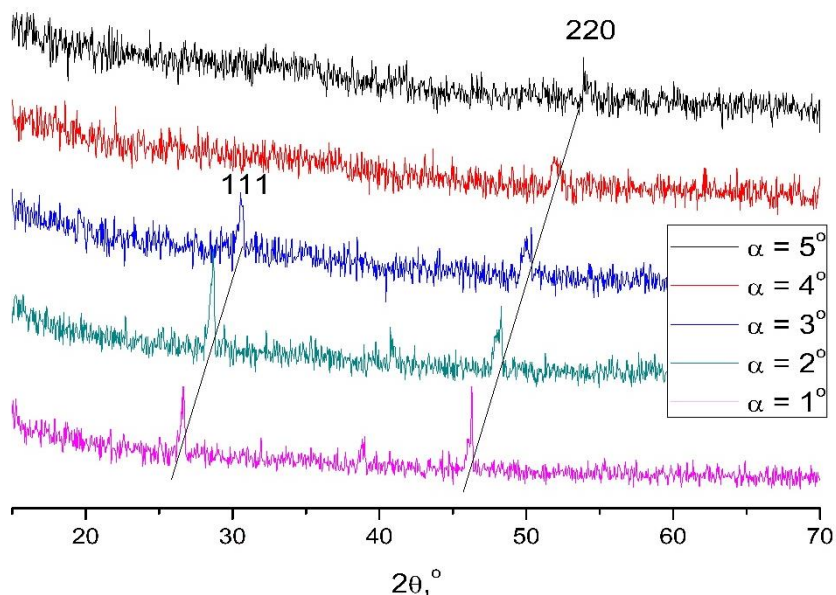
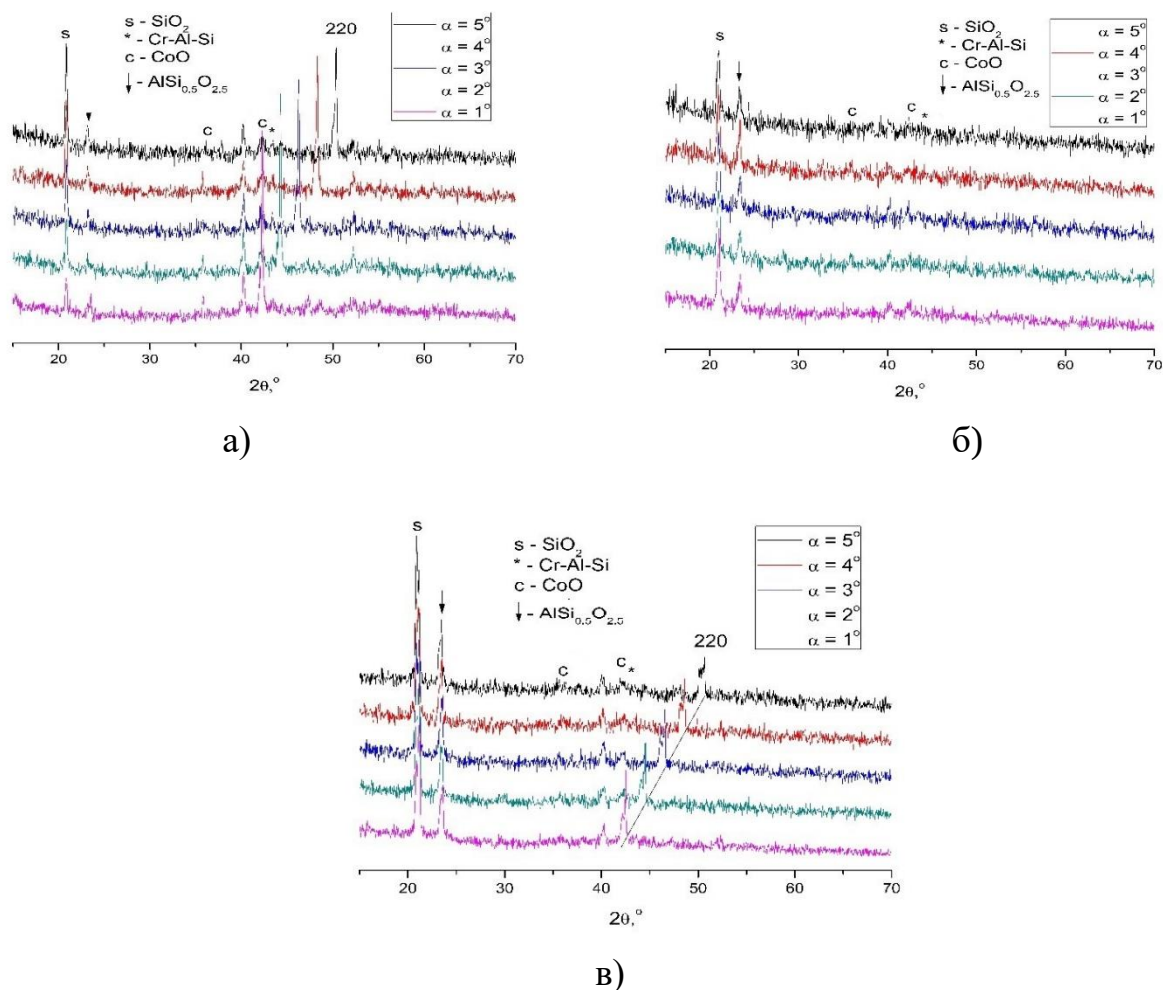


Рисунок 32 - Дифрактограммы образца Cr-Al-Co-Y (1 слой) в асимметричной геометрии

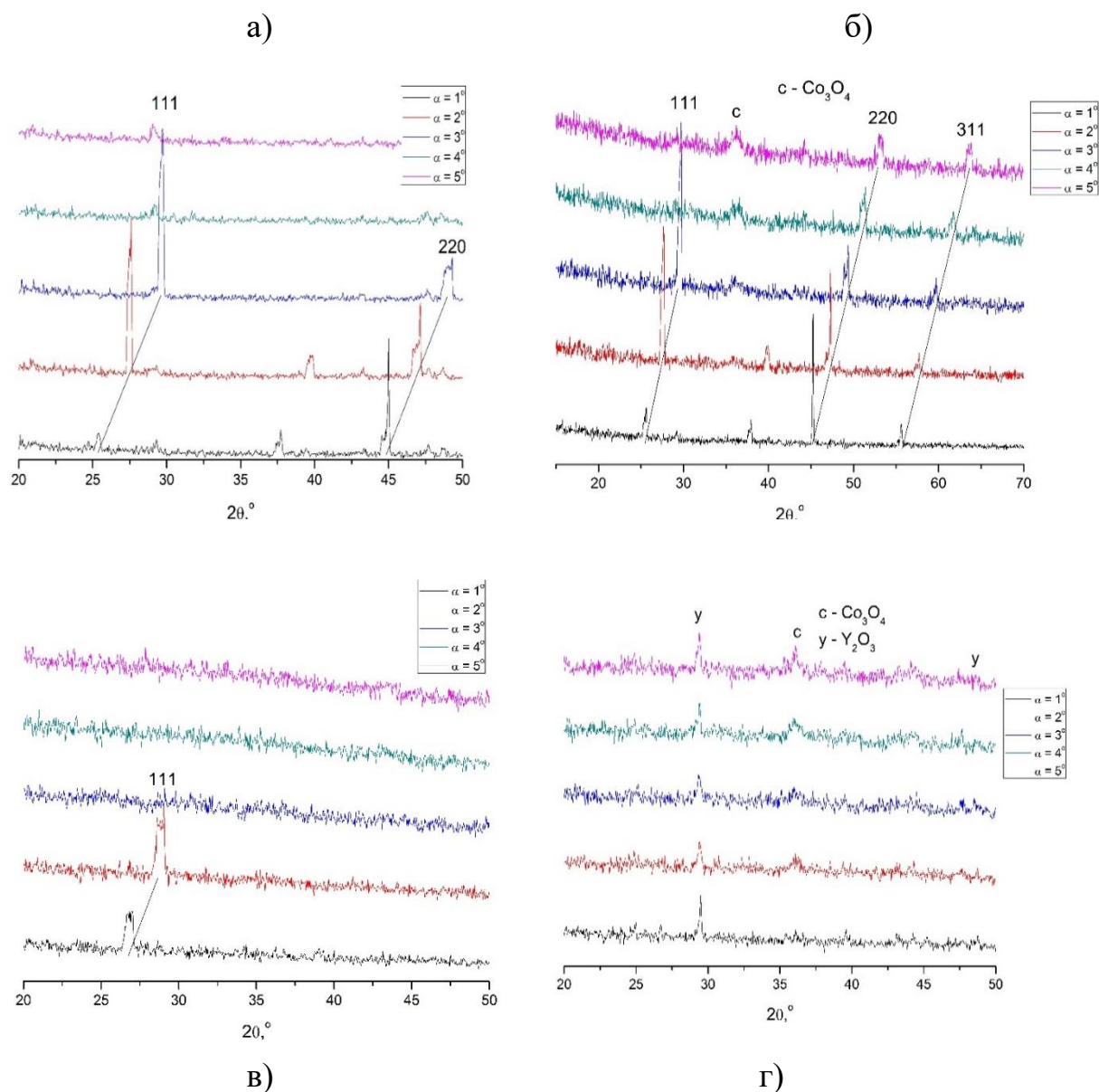
Однако для остальных образцов было замечено появление рефлексов ряда фаз, таких как: SiO_2 (JCPDS № 43-596), CoO (JCPDS № 48-1719), $\text{AlSi}_{0.5}\text{O}_{2.5}$ (JCPDS № 29-84) и $\text{CrAl}_{0.42}\text{Si}_{1.58}$ (JCPDS № 89-4866) (Рисунок 33).



а) 2 слоя; б) 4 слоя; в) 8 слоев

Рисунок 33 - Дифрактограммы образца Cr-Al-Co-Y в асимметричной геометрии

Дальнейшее увеличение температуры отжига до 800 °С в среде Ar не приводит к существенным изменениям по сравнению с образцами, отожженными при 400 °С (Рисунок 34). В случае образца, состоящего из двухкомпонентных слоев наблюдалось исчезновение рефлексов различных примесных фаз и формирование фазы Co_3O_4 (Рисунок 34 б). Стоит отметить, что у фазы CoCr_2O_4 , также имеющей структуру шпинельного типа, наблюдается схожий набор рефлексов по положению и интенсивности, а данные элементного анализа показали достаточно гомогенное распределение химических элементов в материале. В связи с этим, может происходить перекрывание пиков на дифрактограмме, а данная фаза, между тем, может также присутствовать в образце. В случае образца из 8 слоев композита также наблюдалось формирование фазы, схожей с Y_2O_3 .



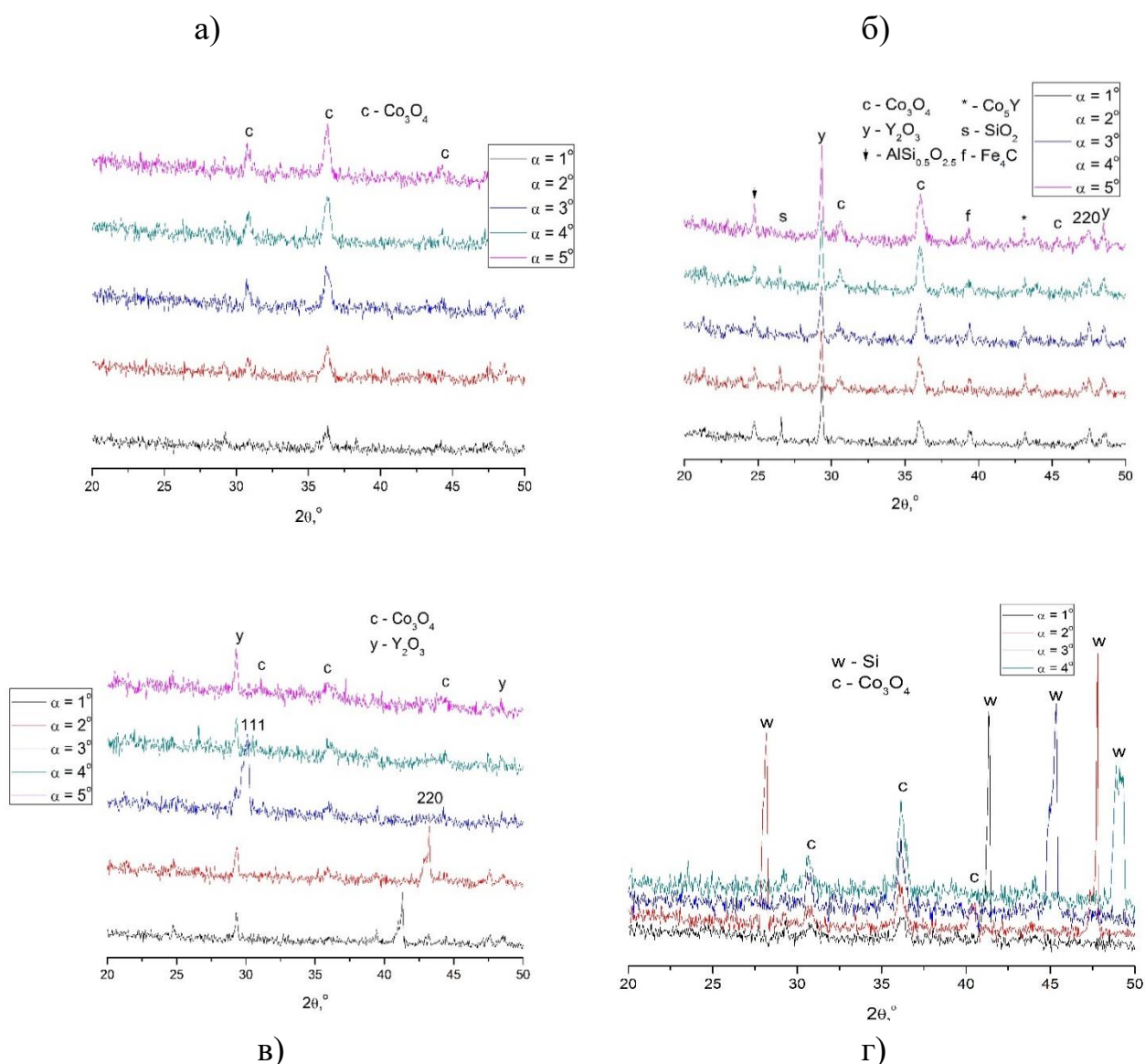
а) 1 слой; б) 2 слоя; в) 4 слоя; г) 8 слоев

Рисунок 34 - Дифрактограммы образца Cr-Al-Co-Y в асимметричной геометрии

Для образцов, отожжённых при 1000 °С в среде Ar, во всех случаях наблюдалось формирование фазы шпинельного типа ($\text{Co}_3\text{O}_4\text{--CoCr}_2\text{O}_4$) (Рисунок 35). В образце с двумя слоями также найдены примеси, аналогичные тем, что наблюдались при меньших температурах отжига, но не наблюдались для образца, отожжённого при 800 °С (Рисунок 35б). В данном случае это связано с тем, что образцы имели разную площадь и, следовательно, содержали разное количество вещества, исходя из чего рефлексы примесных фаз могли не наблюдаться в случае одного образца, но

сами фазы могли сохраняться. В случае 2-хслойных и 4-хслойных композитов зафиксирована фаза оксида иттрия (Рисунок 35б, в).

Как видно из дифрактограмм (Рисунок 35), пики, соответствующие отражениям рентгеновских лучей от плоскостей решетки кобальта, значительно уширяются и становятся менее интенсивными. Их уширение обусловлено как раз перегруппировкой атомов в исходном материале при высоких температурах. Согласно фазовой диаграмме Co - Cr, кроме α -кобальта в покрытии должна еще формироваться фаза $\text{Co}_{60}\text{Cr}_{40}$, возможно образование CoCr . Поэтому, опираясь на данные фазовой диаграммы и табличные данные, поднятие фона в области углов 2θ от 37 до 42 и от 43 до 47 градусов связано с образованием в поверхности химических соединений кобальта с хромом.



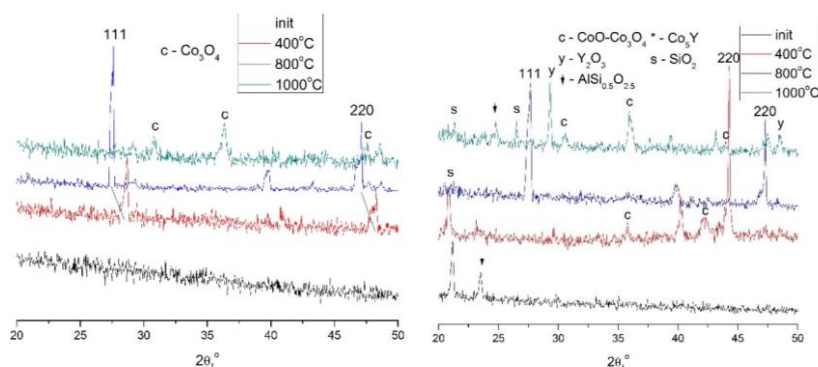
а) 1 слой; б) 2 слоя; в) 4 слоя; г) 8 слоев

Рисунок 35 - Дифрактограммы образца Cr-Al-Co-Y в асимметричной геометрии

Исходя из полученных данных можно утверждать, что основным процессом, происходящим при отжиге данных композитов, является формирование фазы шпинельного типа. При этом, несмотря на условное обозначение Co_3O_4 , состав полученной шпинели может быть другим и может включать в себя также Cr, Y и Al исходя из возможных зарядовых состояний данных катионов (Cr^{3+} , Al^{3+} , Y^{3+}). Их окончательное формирование для всех образцов происходит в диапазоне температур 800-1000 °C. При этом, фаза оксида иттрия может формироваться отдельно от частиц с данной структурой, что обусловлено большими размерами катионов Y^{3+} . Основной причиной формирования шпинельных структур является сильное закисление плёнок, которое продемонстрировано ещё для исходных аморфных образцов методом ПЭМ, причём достаточно однородный характер насыщения слоев кислородом свидетельствует о том, что закисление образцов произошло на стадии их напыления на подложку. Судя по всему, прокаливание образцов в инертной атмосфере приводит не к восстановлению оксидов, а к их кристаллизации.

Проведенные эксперименты позволили сделать выводы, что в дальнейшем рекомендуется проводить термообработку покрытий с использованием среды с более восстановительным характером, например, смесь газов " $\text{Ar} + \text{H}_2$ " или " $\text{He} + \text{H}_2$ ", что будет способствовать процессу восстановления исходных шпинелей. Фазы примесей на основе диоксида кремния сохраняются (Рисунок 36), причем последняя наблюдается в исходных образцах, в связи с чем, её появление можно также связать с взаимодействием подложки, плёночного вещества и окружающей среды.

На рисунке 36 для наглядности представлены дифрактограммы 1-но и 4-хслойных покрытий.

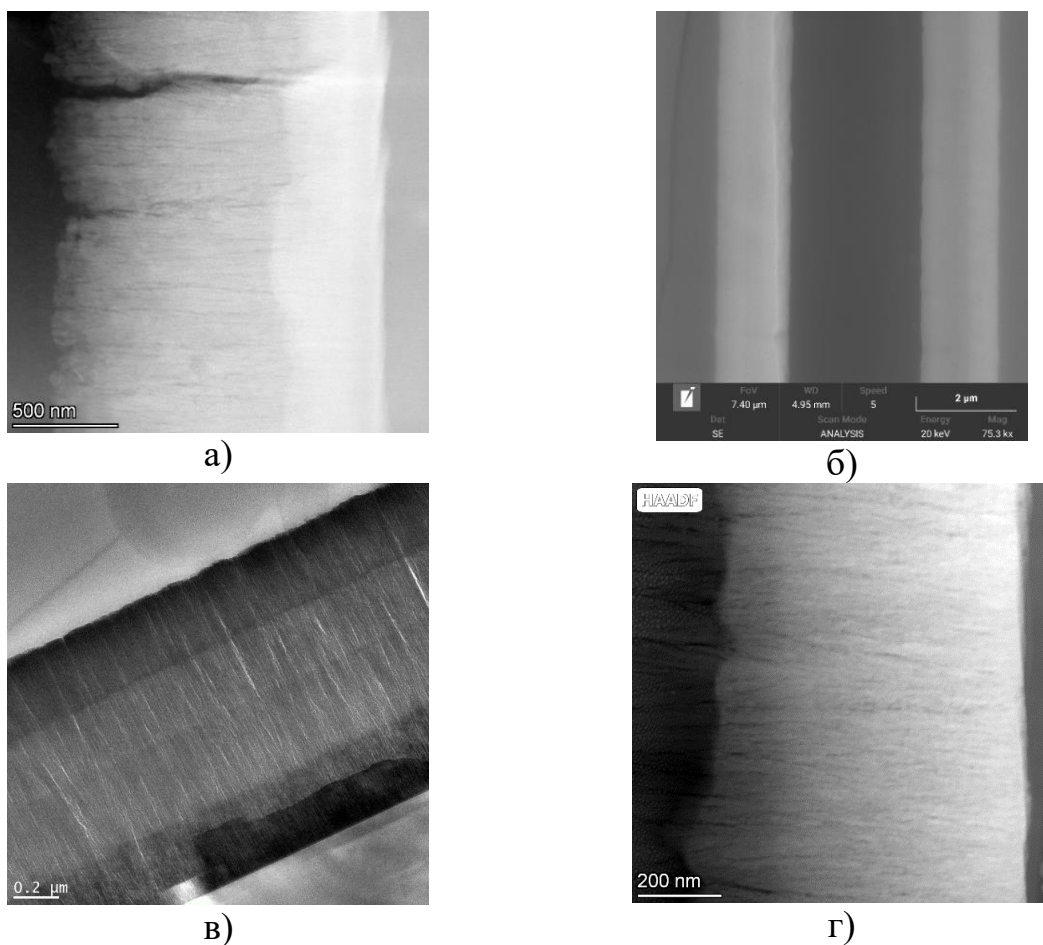


а) 1 слой; б) 4 слоя

Рисунок 36 - Дифрактограммы образцов покрытий Cr-Al-Co-Y в асимметричной геометрии в зависимости от температуры отжига образцов

5.2 Результаты электронной микроскопии

Микроструктура образцов, отожженных при 400 °C, представлена на рисунке 37.

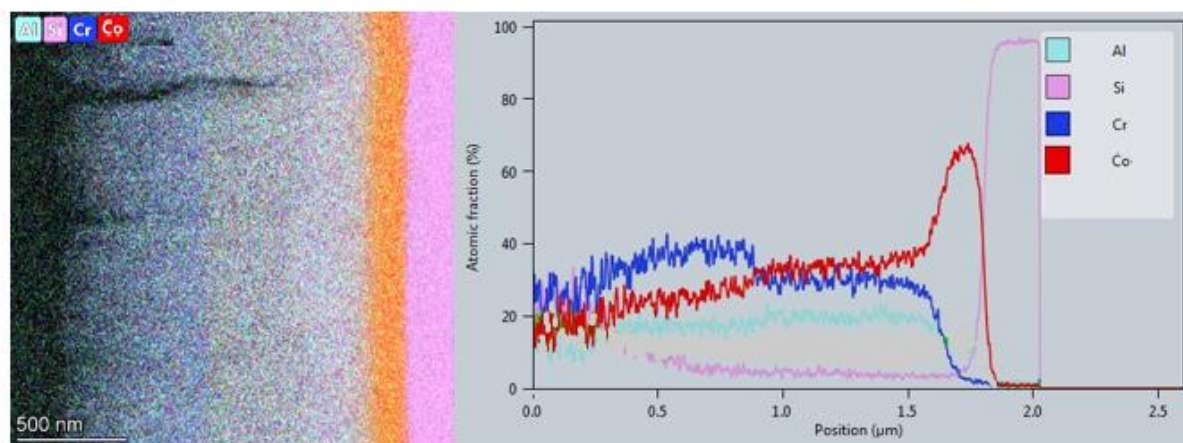


а) 1-нослойное покрытие; б) 2-хслойное покрытие; в) 4-хслойное покрытие; г) 8-мислойное покрытие

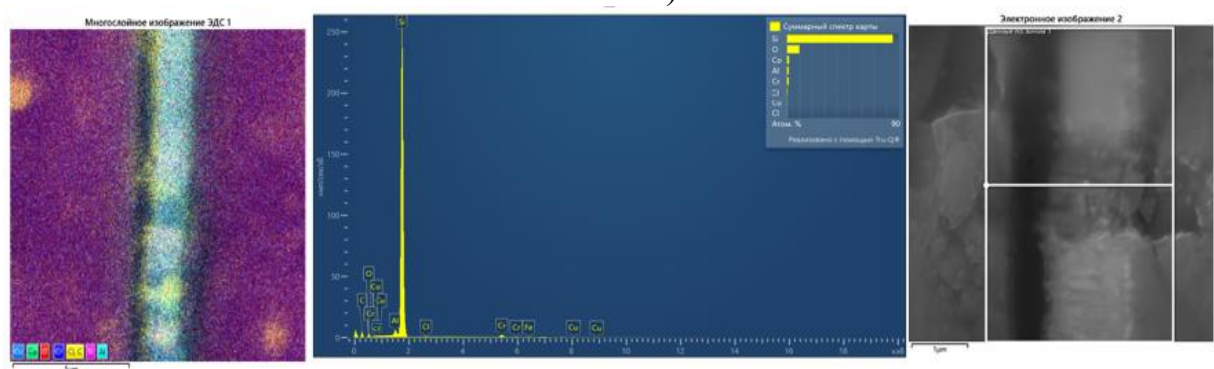
Рисунок 37 - Микроструктура образцов, отожженных при 400 °С

Структура образцов, также как у неотожженных, столбчатая, наблюдаются те же микротрещины, что и в неотожженных образцах. Слои хорошо различимы, что на снимках TEM, STEM, что на картах EDS (Рисунок 38-40).

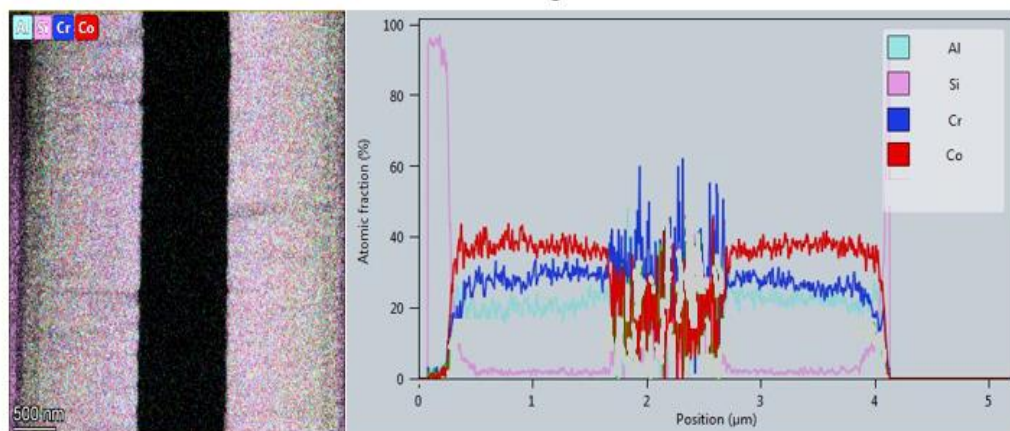
Наблюдается «смешивание» элементов в слоях отожженных образцов. Также, во всех образцах присутствует определенное количество кислорода по всем слоям пленки. Наличие кислорода в приповерхностном слое покрытий обусловлено адсорбцией его на поверхности среза после извлечения из вакуумной камеры, а также после осуществления аргонного травления.



а)



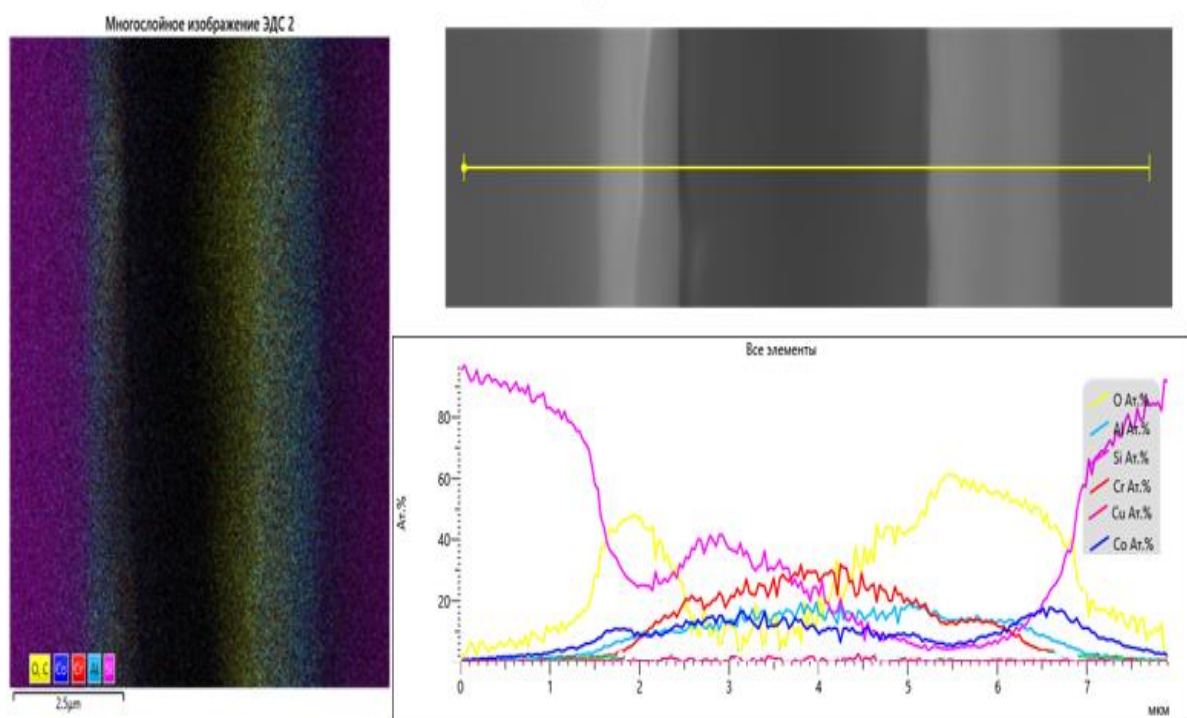
б)



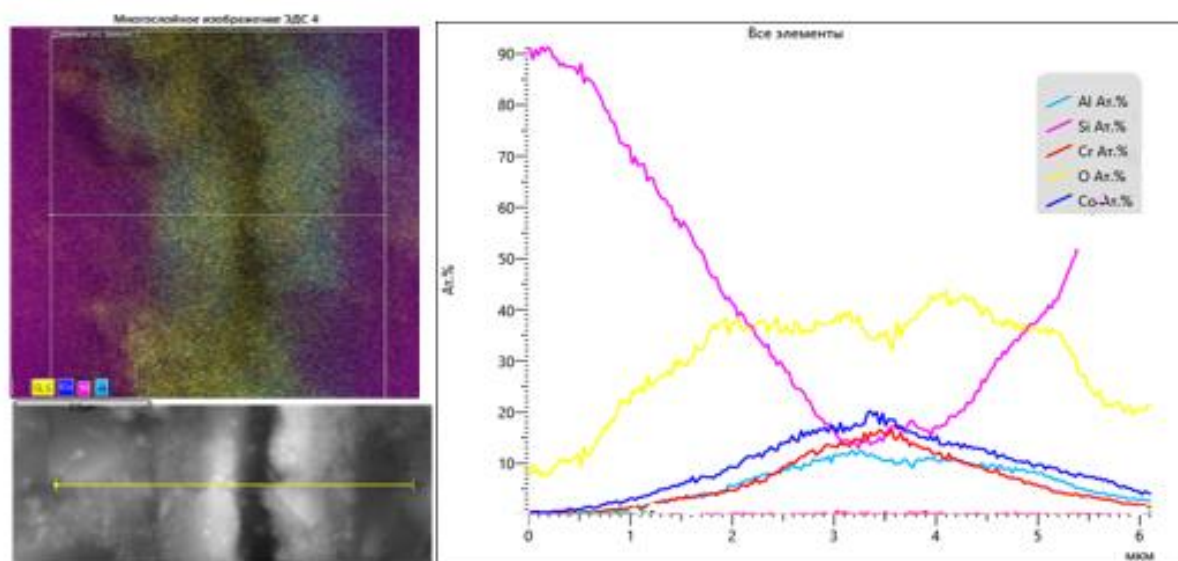
в)

а) 400 °C; б) 800 °C; в) 000 °C

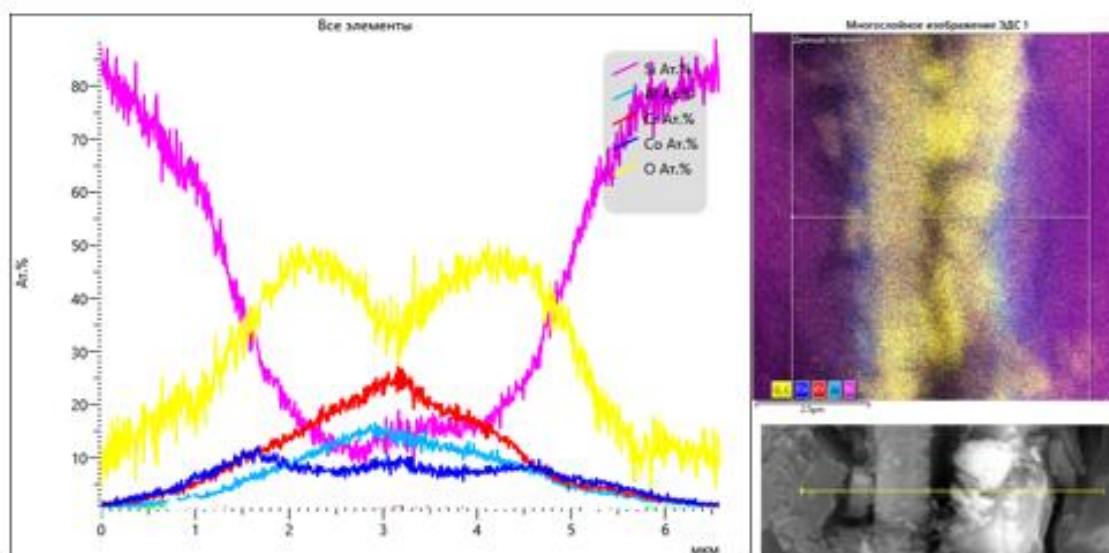
Рисунок 38 – EDS-анализ 1-слойного покрытия



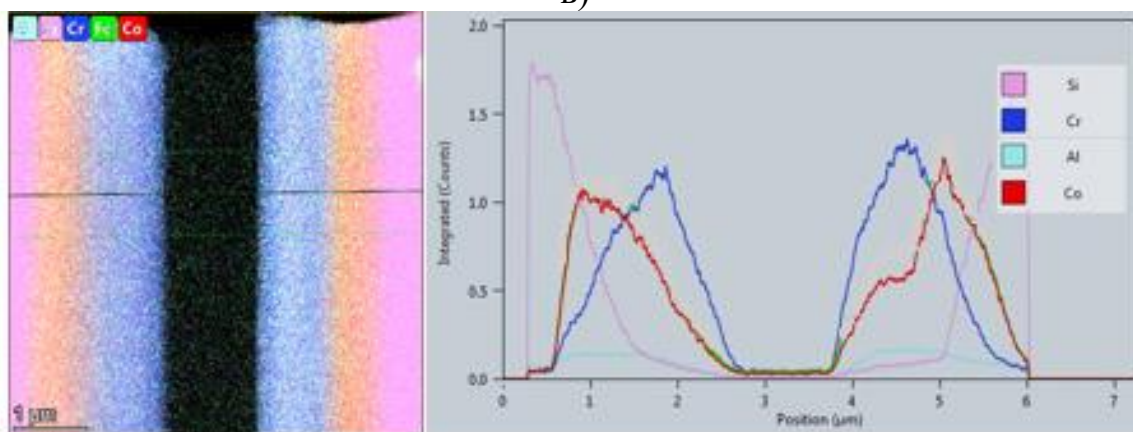
a)



b)



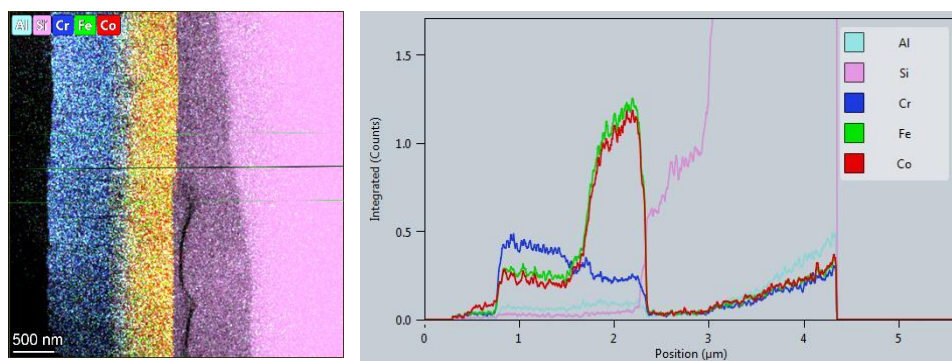
в)



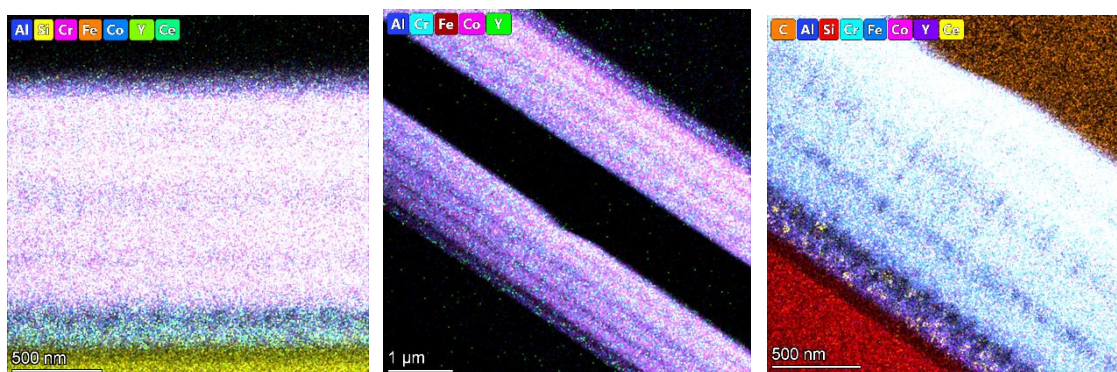
г)

а) 2-хслойное покрытие при 400 °С; б) 2-хслойное покрытие при 1000 °С; в) 4-хслойное покрытие при 800 °С; г) 4-хслойное покрытие при 1000 °С

Рисунок 39 – EDS-анализ



а)



б)

а) 400 °C; б) 1000 °C

Рисунок 40 – EDS-анализ 8-мислойного покрытия

Структура аналогична всем предыдущим образцам, наличие слоев хорошо различимо во всех режимах ПЭМ (также РЭМ). Как и у предыдущих отожженных образцов наблюдается смешивание слоев пленки.

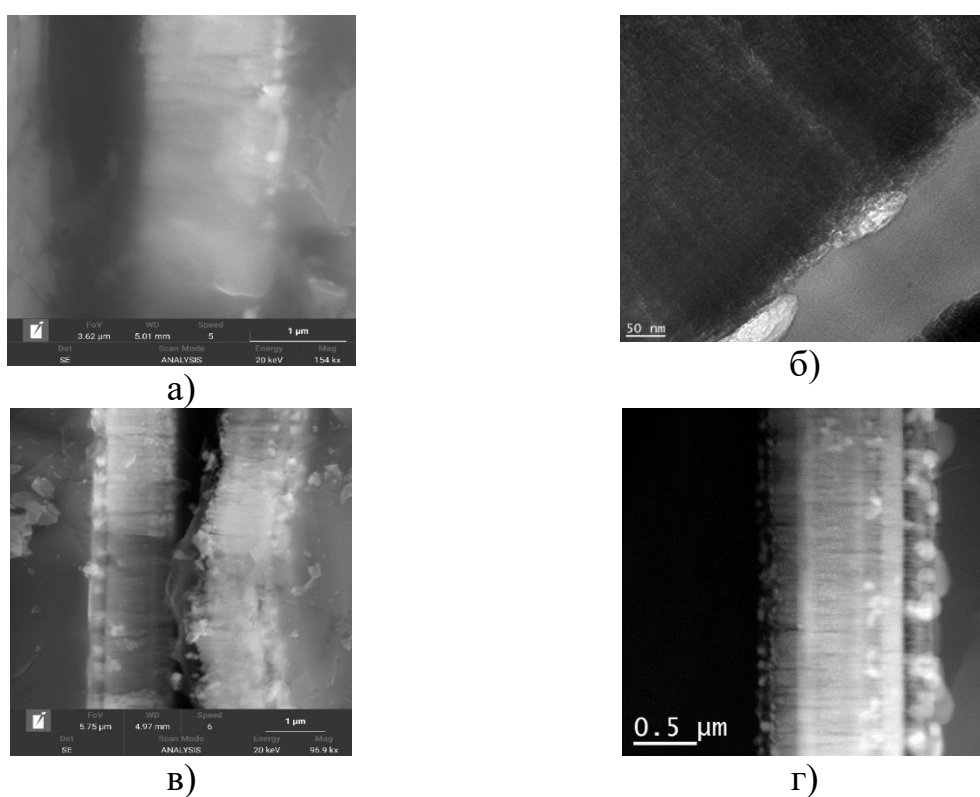
Согласно результатам картирования содержание кремния в покрытиях после термической обработки значительно возросло – более чем в 10 раз. Например, для 1-слойного покрытия (400 °C) этот показатель составил 29,52 %, для 2-хслойного покрытия (400 °C) – 33,10 %. Было замечено, что содержание кобальта с увеличением температуры отжига уменьшается. Так, для 1, 2, 4 и 8-мислойного покрытий, отожженных при температуре 400 °C, содержание кобальта составляет 31,30; 17,10; 7,57; 3,58 % соответственно. Для 1, 2, 4 и 8-мислойного покрытий, отожженных при температуре 800 °C, содержание кобальта составляет 4,00; 19,91; 4,50; 10,37 % соответственно. Алюминий распределен равномерно, по всем слоям пленки. Максимальное содержание Al в 1-слойных покрытиях, подвергшихся термическому воздействию при температурах 400 и 1000 °C. Минимальное значение по содержанию Al установлено в 8-мислойном покрытии (400 °C) – 1,49 %. В остальных образцах этот показатель составляет в пределах от 3,60 до 8,22 %. Хром и кобальт распределяются градиентно. Среднее значение содержания хрома в целом аналогично образцам без термического воздействия. Однако установлено, что для 8-мислойного (400 °C), 1-слойного (800 °C) и 2-хслойного (1000 °C), содержание хрома составляют 1,38, 3,20 и 4,60 % соответственно. После термической обработки покрытий удалось установить содержание Y: в 1-слойном (400 °C) – 0,72 %, в 8-мислойном (400 °C) – 0,04 %, в 1-слойном (1000 °C) – 0,97 %, в 4-хслойном (1000 °C) – 0,32 %, в 8-мислойном (1000 °C) – 0,52 %.

При температуре отжига 400 °C содержание кислорода в 1 и 8-мислойных покрытиях не установлено, аналогично для 1 и 4-слойных покрытий при температуре обработки 1000 °C. Содержание кислорода в 2 и

4-хслойных покрытиях при температуре отжига составляет 25,80 и 45,82 % соответственно. Как было отмечено выше, наличие кислорода в приповерхностном слое покрытий обусловлено адсорбцией его на поверхности среза после извлечения из вакуумной камеры.

Все слои на каждом образце хорошо различимы, но распределение элементов в составе имеет характер градиента. На некоторых снимках пленка немного разрушена, что является следствием ионного травления, поскольку подложка травится быстрее чем пленка. На больших увеличениях были замечены мелкие трещины в верхних слоях, которые затем «уходят» вглубь, что является свидетельством наличия микронапряжений в образце, при этом травление выявило наличие микронапряжений.

Структура образцов, отожженных при 800 °С представлена на рисунке 41.



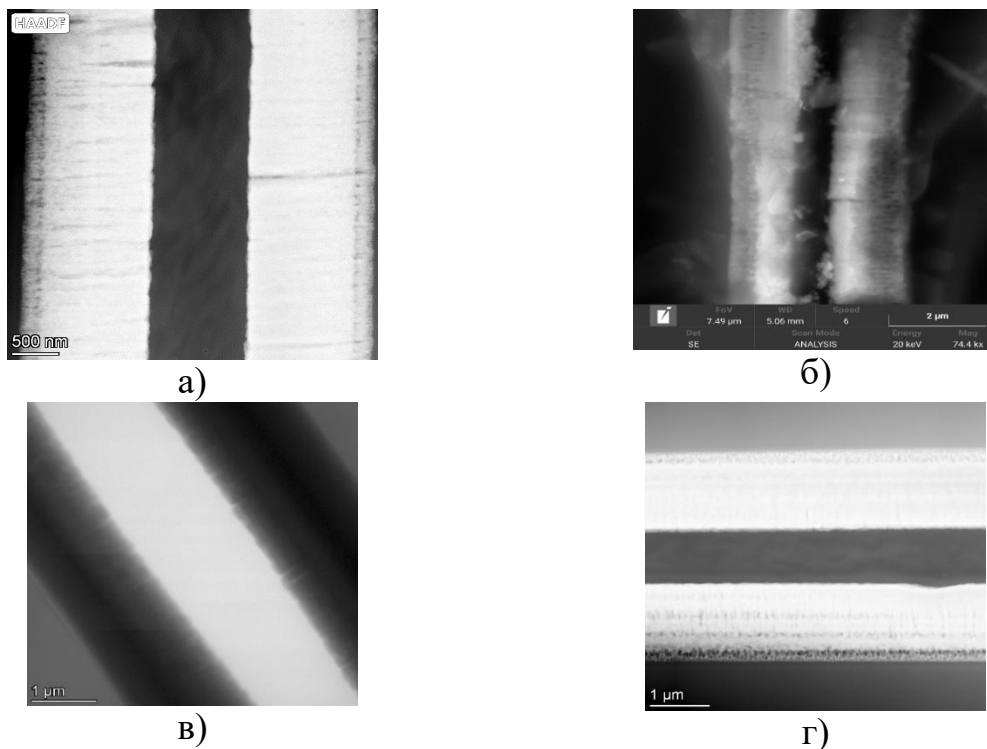
а) 1-нослойное; б) 2-хслойное; в) 4-хслойное ; г) 8-мислойное

Рисунок 41 - Структура образцов, отожженных при 800 °С

Структура аналогична предыдущим сериям образцов, слои также хорошо различимы. Образец 8-мислойный (Рисунок 41г) стравился слишком сильно (вследствие специфики с травлением, которая была описана выше), но это не помешало различить слои, структуру, а также получить элементный анализ.

Аналогично предыдущей серии (отожженных при 400 °С) наблюдается «смешивание» элементов в слоях пленки. Как и у предыдущих образцов, также найдено содержание кислорода во всех слоях пленок.

Структура образцов, отожженных при 1000 °С приведена на рисунке 42.



а) 1-нослойное; б) 2-хслойное; в) 4-хслойное; г) 8-мислойное

Рисунок 42- Структура образцов, отожженных при 1000 °С

Исследования позволили установить наличие в некоторых образцах малое наличие кремния, что обусловлено тем, что на изображении захватывали ту часть образца, где находится пленка. Было замечено, что содержание кобальта с увеличением температуры отжига уменьшается. Также было обнаружено большое количество кислорода во всех слоях пленки. Алюминий распределен равномерно, по всем слоям пленки. Хром и кобальт распределяются градиентно. Наличие иттрия обнаружено было, но его настолько мало, что его пик на спектре «теряется» за пиком от кремния.

Все слои на каждом образце хорошо различимы. На некоторых снимках пленка немного разрушена, что является следствием ионного травления (для утонения, чтобы было видно «на просвет»). Подложка травится быстрее чем пленка, вследствие чего травить приходилось дольше, чтобы пленка достаточно утонилась (из-за этого пленка в некоторых местах полуразрушена).

5.3 Механические свойства отожженных образцов

На рисунке 43 представлены результаты шероховатости отожженных образцов. По всем сериям образцов наблюдается незначительное уменьшение шероховатости, по сравнению с неотожженными, примерно на 10 %. Между собой все отожженные образцы при различных температурах отличаются незначительно, около 10 %, при этом, у образцов, обработанных при 1000 °С, наблюдается уменьшение шероховатости по сравнению с образцом, отожжённым при 400 °С на 5 %.

Таблица 5 – Усредненные результаты измерения Ra, Rz поверхности Cr-Al-Co-Y

образец, отожженный при 400 °С	Значение параметра Ra, мкм	Значение параметра Rz, мкм	образец, отожженный при 800 °С	Значение параметра Ra, мкм	Значение параметра Rz, мкм	образец, отожженный при 1000 °С	Значение параметра Ra, мкм	Значение параметра Rz, мкм
1-но слойное	18,4	125,6	1-но слойное	18,1	125,6	1-но слойное	17,1	125,6
2-слойное	16,5	120	2-слойное	16,0	120	2-слойное	15,3	120
4-х слойное	25,3	133,1	4-х слойное	25,1	133,1	4-х слойное	24,8	133,1
8-ми слойное	15,6	99,5	8-ми слойное	15,1	99,5	8-ми слойное	14,7	99,5

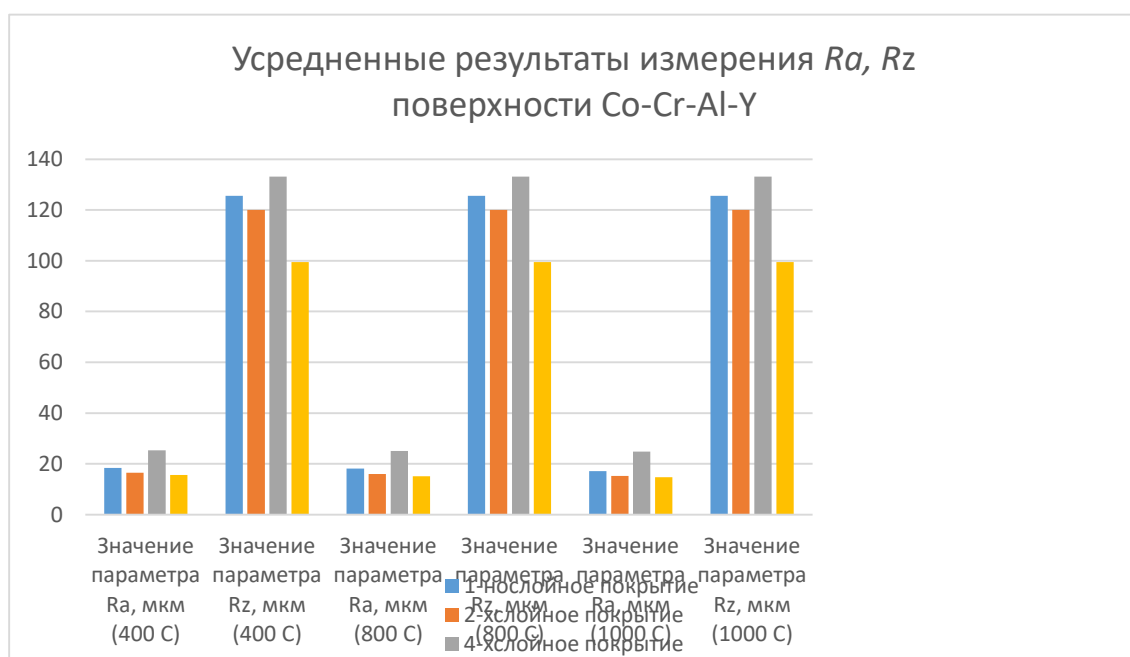


Рисунок 43 - Усредненные результаты измерения Ra, Rz поверхности Cr-Al-Co-Y

Результаты измерений микротвердости отожженных образцов показаны в рисунке 44.

По результатам измерений максимальное значение R_a шероховатости поверхности наблюдается у образца с 4-хслойным покрытием и значением микротвердости также максимально у данного образца. У отожженных образцов всех серий наблюдается незначительное повышение микротвердости на 10 %, при этом, у образцов с 4-х слойным покрытием, отожжённым при 800 °С, наблюдается незначительное снижение микротвердости на 1 % по сравнению с аналогичным неотожженным образцом. Это связано с формированием фазы шпинельного типа после отжига образцов.

Как правило, границы зерен будут препятствовать распространению трещин, поэтому многослойные покрытия имеют лучшую твердость, чем однослойные покрытия из-за больших границ раздела.

Таблица 6 – Микротвердость отожженных образцов с 1-но,2-х,4-х и 8-ми слойным покрытиями

Наименование образца при 400 °С	Микротвердость, ГПа	наименование образца при 800 °С	Микротвердость, ГПа	наименование образца при 1000 °С	Микротвердость, ГПа
1-нослойное покрытие	5,8±0,1	1-нослойное покрытие	5,9±0,1	1-нослойное покрытие	5,7±0,1
2-хслойное покрытие	6,6±0,1	2-хслойное покрытие	6,6±0,1	2-хслойное покрытие	6,4±0,1
4-хслойное покрытие	6,7±0,1	4-хслойное покрытие	7,0±0,1	4-хслойное покрытие	6,6±0,1
8-мислойное покрытие	4,9±0,1	8-мислойное покрытие	5,2±0,1	8-мислойное покрытие	4,9±0,1

Результаты экспериментов по испытанию покрытий на стойкость к истиранию позволили получить следующие данные: в исходном состоянии 4-хслойное покрытие Cr-Al-Co-Y имеет среднее значение $9,8598 \times 10^{-15}$ кг/(с*м²). После температурной обработки этих образцов абразивная стойкость имела следующие показатели: при 400 °С - $9,0122 \times 10^{-15}$ кг/(с*м²); при 800 °С - $10,5897 \times 10^{-15}$ кг/(с*м²); при 1000 °С - $10,9635 \times 10^{-15}$ кг/(с*м²).

Так, экспериментальные данные показали незначительное увеличение эрозионной (абразивной) стойкости ($9,0122 \times 10^{-15}$ кг/(с*м²)) после термообработки при 400 °С по сравнению с теми же образцами в исходном состоянии. Остальные образцы при 800 °С и 1000 °С показывают снижение эрозионной стойкости. В результате исследований установлено, что уровень

эрозионной (абразивной) стойкости отожженных образцов в среднем уменьшился на 16 %, что входит в норму потерянного материала при эксплуатации в повышенных температурах. Потеря массы уменьшилась на 16 %, и, значит, повысилась износостойкость материала.

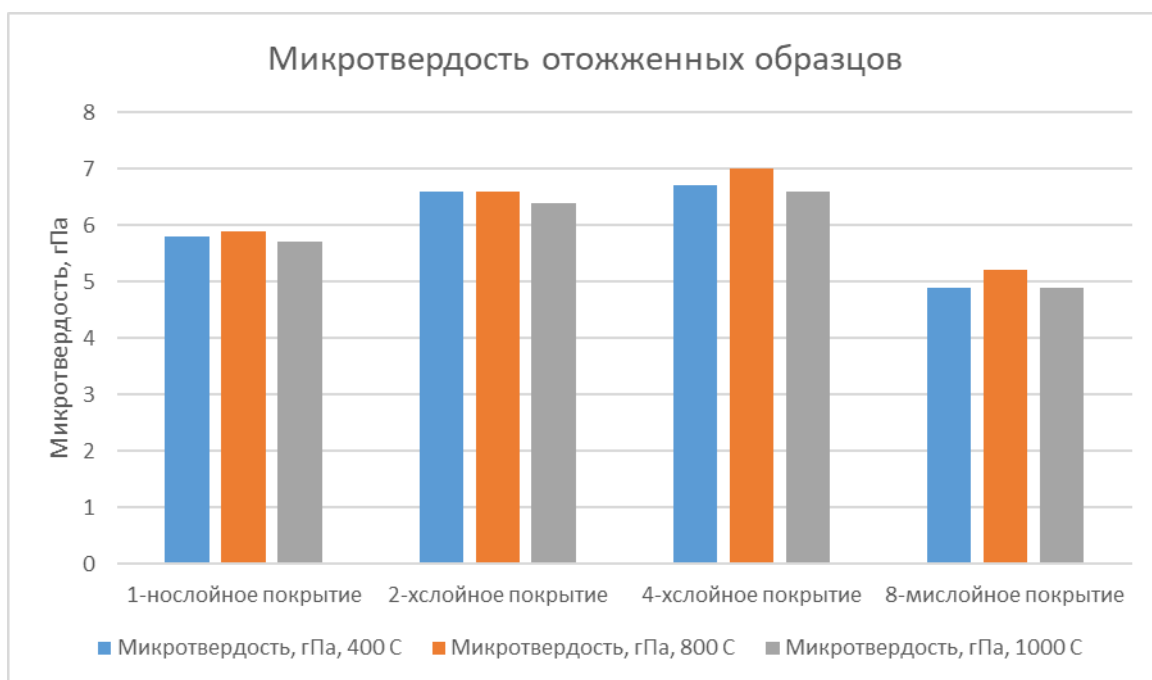


Рисунок 44 – Микротвердость отожженных образцов

5.4 Расчетно-экспериментальный метод прогнозирования ресурса покрытий и схемы строения покрытий

Поскольку разработанные покрытия могут потенциально быть применены в покрытиях лопаток газовых турбин, были проведены работы по моделированию турбины методом конечных элементов. На основе полученных экспериментальных данных эрозионного износа образцов отожженных и неотожженных покрытий проведено расчетное моделирование. При этом, основываясь на полученных выше результатах механических испытаний, 4-хслойное покрытие является самым предпочтительным вариантом, поэтому при расчетах были использованы данные именно этого образца. Методом конечных элементов смоделирована работа турбины под воздействием абразивных частиц. В программе конечно-элементного анализа движение газовой среды промоделировано с помощью уравнений Навье-Стокса, описывающих в нестационарной постановке законы сохранения массы, импульса и энергии этой среды. Расчёты проводились с применением стандартного CFD решателя, k-ε модели турбулентности.

Спроектированная конструкция и принятые нами геометрические параметры газовой турбины указаны на рисунках 45-47. Диаметр турбины составил 600 мм. (Рисунок 45), геометрия профиля лопасти - стандартный

профиль радиальной турбины (Рисунок 46), при этом, турбина установлена в направляющий аппарат (Рисунок 47).

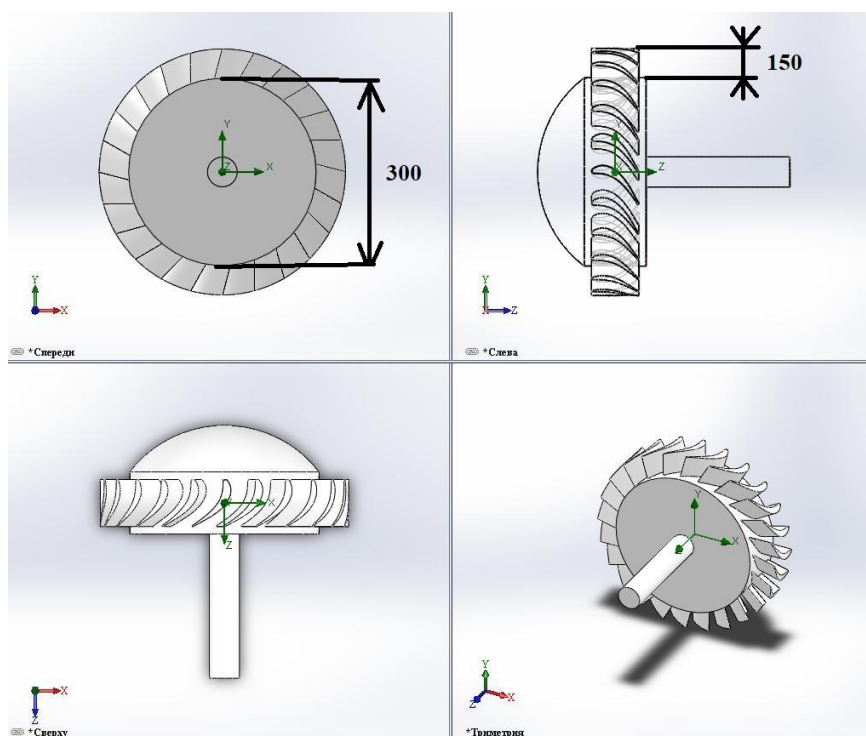


Рисунок 45 - Геометрические параметры газовой турбины

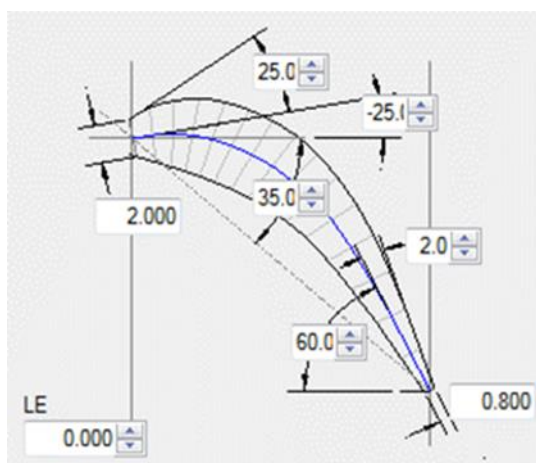


Рисунок 46 - Профиль лопасти

Режим работы турбины составил - 1500 Об/мин, рабочая среда воздух, температура 400 °С, абразивный материал – электрокорунд, расход абразива 100 г/сек.

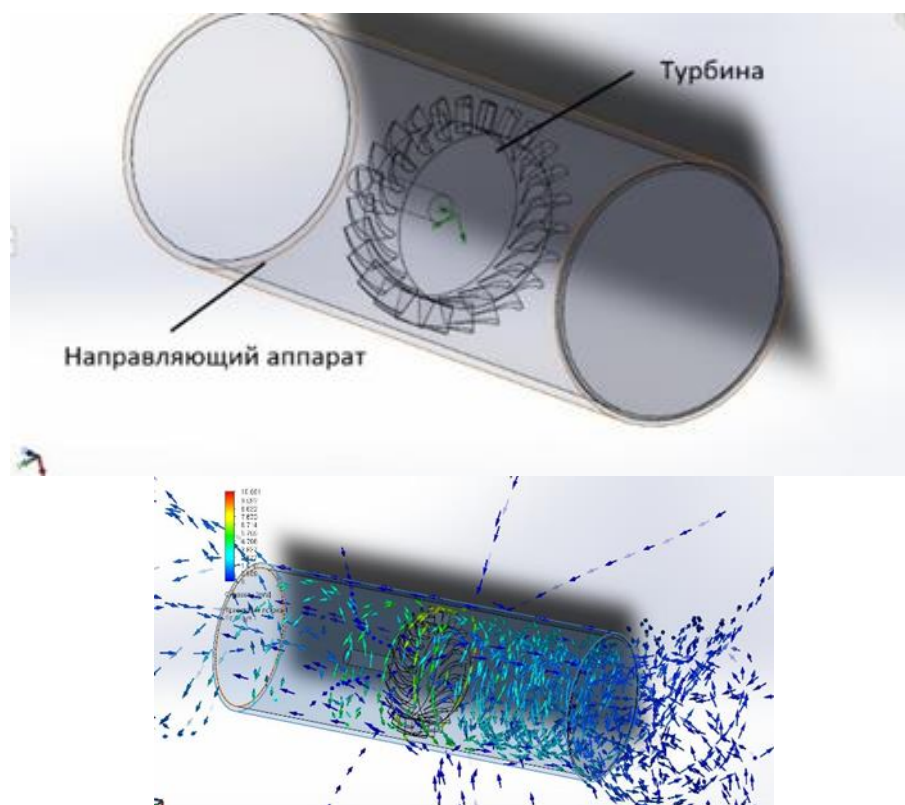


Рисунок 47 - Работа турбины в направляющем аппарате

На основе полученных экспериментальных данных было установлено, что в исходном состоянии 4-хслойные покрытия Cr-Al-Co-Y имеет среднее значение $9.8598 \times 10^{-15} \text{ кг}/(\text{с} \cdot \text{м}^2)$. После температурной обработки абразивная стойкость 4-хслойных покрытий Cr-Al-Co-Y имела следующие показатели: при 400°C - $9.0122 \times 10^{-15} \text{ кг}/(\text{с} \cdot \text{м}^2)$; при 800°C - $10.5897 \times 10^{-15} \text{ кг}/(\text{с} \cdot \text{м}^2)$; при 1000°C - $10.9635 \times 10^{-15} \text{ кг}/(\text{с} \cdot \text{м}^2)$.

Экспериментальные данные показали небольшое повышение эрозионной (абразивной) стойкости ($9.0122 \times 10^{-15} \text{ кг}/(\text{с} \cdot \text{м}^2)$) после термообработки при 400°C по сравнению с этими же образцами в исходном состоянии. Остальные образцы при 800°C и 1000°C показывают понижение эрозионной стойкости.

При моделировании за металлическую матрицу лопастей принята широко используемая 12Х13. На рисунке 48 показаны результаты прогнозирования долговечности работы лопаток со значениями абразивостойкости стали 12Х13 $18.128 \times 10^{-15} \text{ кг}/(\text{с} \cdot \text{м}^2)$.

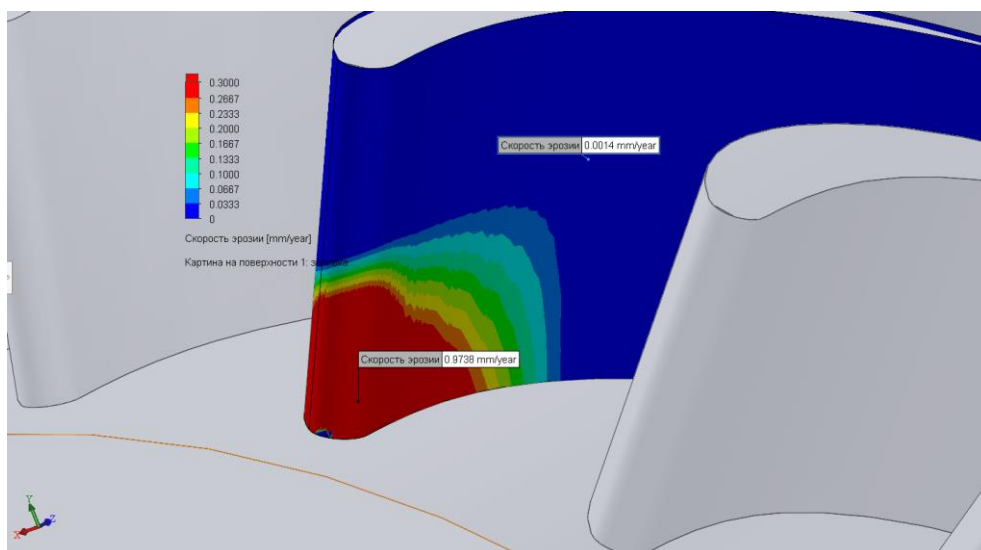
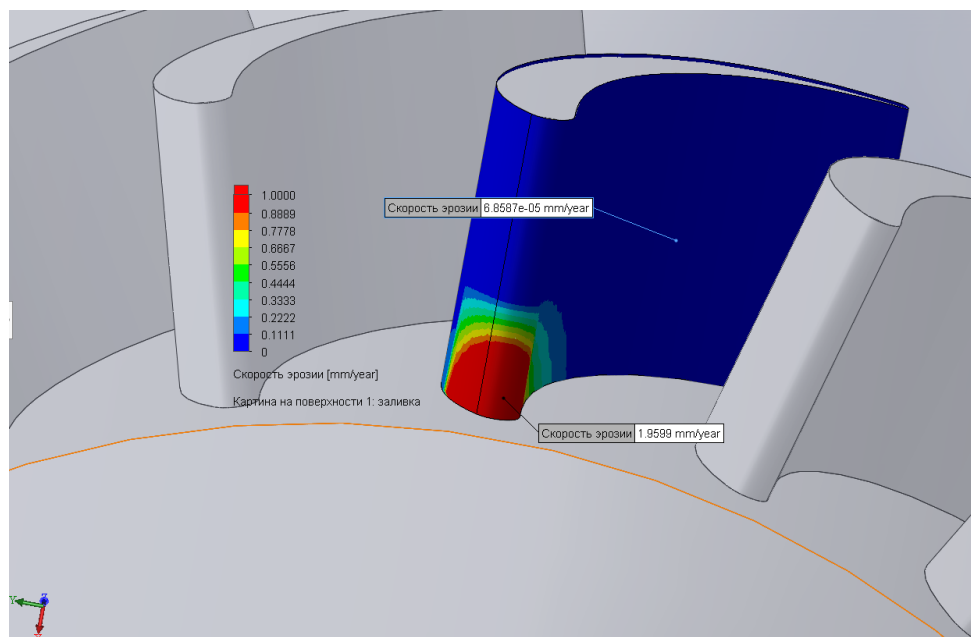


Рисунок 48 - Результаты прогнозирования долговечности работы лопаток со значениями абразивостойкости покрытия Cr-Al-Co-Y, $9.0122e-15$ кг/(с·м²)

Таблица 7 - Сравнительная таблица интенсивности эрозии турбины стали 12X13 и покрытия на основе Cr-Al-Co-Y

Материал	Единица измерения	Сталь 12X13	Покрытие Cr-Al-Co-Y
Эрозионная(абразивная) стойкость	кг/(с·м ²)	$18.128e-15$	$9.0122e-15$
Скорость износа в точке максимальной интенсивности эрозии	мм/год	1,9599	0,9738

Из сравнительной таблицы 7 видно, что лопатки с нанесённым покрытием показывают более высокую, до двух раз, эрозионную стойкость и срок службы.

Помимо режимов скоротечного отказа работы турбины, указанные выше, нами были определены допустимые условия эксплуатации турбины (Рисунок 49).

Так, допустимый режим работы турбины составил - 1000 Об/мин, рабочая среда воздух, температура 400 °С, абразивный материал – электрокорунд, расход абразива 100 г/сек. Указанные расчётно-допустимые условия эксплуатации турбины соответствуют реальным условиям ее эксплуатации.

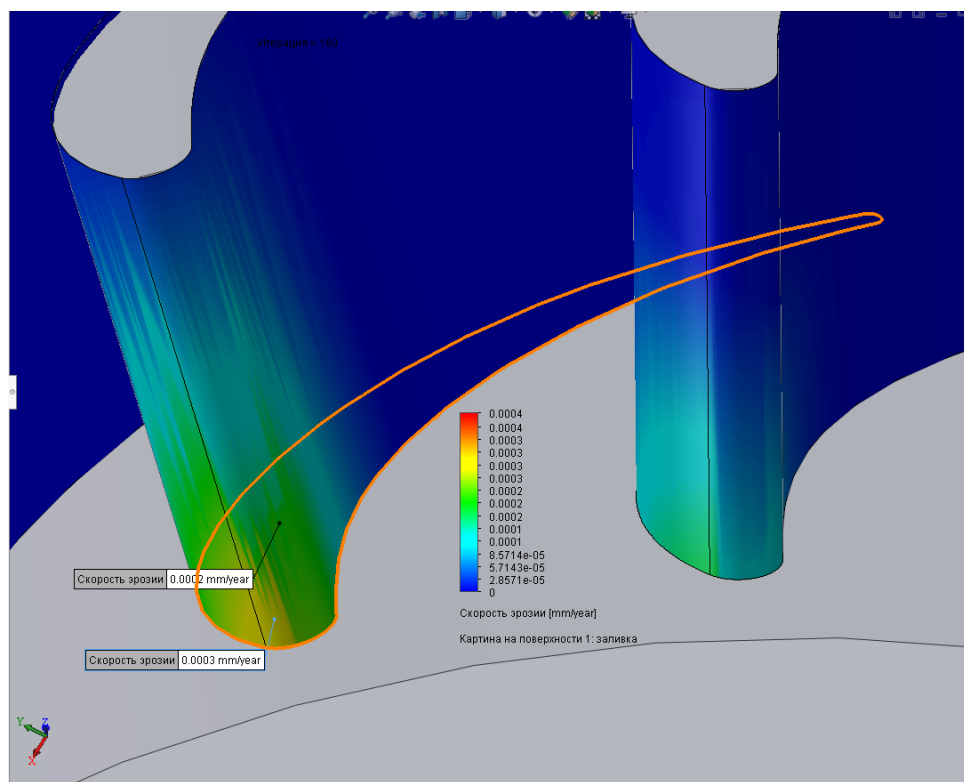


Рисунок 49 - Результаты прогнозирования долговечности работы лопаток

Таблица 8 - Сравнительная таблица интенсивности эрозии турбины стали 12X13 и покрытия на основе Cr-Al-Co-Y

Материал	Единица измерения	Сталь 12X13	Покрытие Cr-Al-Co-Y
Эрозионная(абразивная) стойкость	кг/(с·м ²)	18.128e-15	9.0122e-15
Скорость износа в точке максимальной интенсивности эрозии	мм/год	0,03	0,0003

Таким образом, результаты исследований показывают, что срок службы лопаток ГТД с нанесенными на них композиционными покрытиями Cr-Al-Co-Y составляет примерно 10 лет, абразивный износ стали 12X13 также относительно не высок, однако покрытие оказывает комплексное защитное воздействие от резкого аварийного перепада высоких температур. Также установлено, что исследуемое композиционное покрытие обеспечивает «закрытие» возможных поверхностных дефектов стали 12X13, с которых возможно начало процесса разрушения. Физико-химические свойства покрытия, в целом, снижают вероятность аварийного выхода из строя турбины.

По результатам исследования, установлено, что лопасти имеют неравномерный износ. Интенсивность эрозии по плоскости поверхности лопатки различается на порядок. Данные результаты позволяют наносить градиентные по толщине покрытия. При этом расчёты показали, что ресурс турбин с покрытиями на основе Cr-Al-Co-Y, в среднем в два раза выше чем турбины из сплава 12X13.

Пленка окислов, существующая практически всегда на поверхности металлов в газовых средах, особенно при повышенных температурах, разрушается потоком абразивных частиц. При этом поверхность металла вновь подвергается окислению, создаются условия для неравномерного разрушения. По коррозионным очагам эрозионное разрушение происходит еще интенсивнее, так как рельеф становится более шероховатым. Применение покрытий на основе Cr-Al-Co-Y в значительной мере может устранить данную проблему.

На основе полученных данных возможно рекомендовать нанесение композиционных покрытий градиентно по толщине в зависимости от зон максимального износа, от планируемого срока эксплуатации материала и т.д.

5.5 Выводы по пятой главе

Литературный анализ показал, что в настоящее время отсутствуют работы, описывающие формирование схожих фаз шпинельного типа, обнаруженные в данной работе, в связи с чем можно предположить, что такие фазы выявлены впервые при исследовании структурно-фазового состояния композиционного покрытия Cr-Al-Co-Y.

Анализ литературы показал, что одним из перспективных классов неорганических материалов являются сложные оксиды со структурой минерала шпинели. Эти соединения широко используются для создания новых функциональных материалов. Физические или химические свойства такого материала должны оставаться либо стабильными, либо, наоборот, изменяться при варьировании внешних условий или параметров окружающей среды, причем изменения этих свойств должны быть предсказуемыми и управляемыми. Под внешними факторами подразумевают воздействие температуры, давления, электрических и магнитных полей, длин волн видимого света, типа молекул абсорбированного газа, кислотности среды и т.д.

Для шпинелей характерна широкая изоморфная емкость, что позволяет регулировать их состав и свойства в широком диапазоне. В зависимости от состава шпинели могут обладать каталитическими, теплоизоляционными, люминесцентными, магнитными, электрическими и другими свойствами, а устойчивость к воздействию агрессивных сред свидетельствует о том, что они являются перспективными неорганическими материалами для новых технологий, таких как производство неорганических пигментов, рост кристаллов для ювелирной промышленности и получение МОХ-топлива (англ. Mixed-Oxide fuel), являющегося ядерным топливом, содержащем несколько оксидов делящихся материалов [92].

В химическом отношении шпинель устойчива по отношению к минеральным кислотам, расплавам щелочей, углероду и многим металлам. Последние зарубежные и отечественные исследования подтвердили ее высокую стойкость к алюмокальциевым силикатным шлакам, к шлаку системы $\text{CaO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$.

Шпинельные твердые растворы на основе ферритов и хромитов переходных металлов обладают широким набором технологических свойств. Они используются в технике в качестве пьезоэлектрических, магнитных, материалов, а также как катализаторы различных реакций.

Литературные данные подтверждают, что методами дифференциальной сканирующей калориметрии, высокотемпературной и низкотемпературной рентгенографии изучена термическая устойчивость и фазовые переходы в соединениях со структурой шпинели. Установлено, что большинство соединений характеризуются высокой термической стабильностью [93].

Таким образом, шпинели могут иметь теплоизоляционные, магнитные, теплопроводные и иные свойства в зависимости от состава и способа получения. Кроме того, шпинели обладают высокой устойчивостью к воздействию агрессивных сред, что говорит о том, что они зарекомендовали себя в качестве перспективного материала для новейших технологий. Анализируя литературные данные, можно сделать вывод, что при равномерном распределении оксидных компонентов удастся достичь высокого уровня механических свойств таких материалов [94-95].

В работе [25] приведены результаты исследований структуры, физико-механических свойств и жаростойкости комбинированного жаростойкого покрытия NiCrCoAlY/ZrO_2 . Однако покрытие, исследуемое в данной работе, относится к системе «Ni-Al» и отличается от класса терморезирующих порошков тем, что получен методом порошковой металлургии с использованием вакуумного спекания и последующего дробления и поэтому в своем составе уже имеет сформированную интерметаллидную фазу. Соответственно, фазовый состав порошковой смеси представляет собой интерметаллидное соединение NiAl (b-фаза). После газоплазменного напыления покрытие, полученное из данной порошковой смеси, по фазовому составу отличается от исходного порошка, а именно, содержит два интерметаллидных соединения: NiAl (b-фаза) и Ni_3Al (g'- фаза).

Электронно-микроскопические исследования показали, что подслоя системы NiCoCrAlY имеет слоистую микроструктуру. В то время как в представленной мною работе, композиционное покрытие характеризуется столбчатой структурой, характерной и предпочтительной для износостойких и теплозащитных покрытий. Особый интерес для конструкторов и технологов представляет покрытие со столбчатой структурой, которое практически не содержит пор и обладает высокой коррозионно- и износостойкостью. Такое покрытие может найти применение при изготовлении особо ответственных деталей авиационной техники. В подавляющем большинстве работ также авторы предпочитают добиваться столбчатой структуры схожих покрытий.

Сравнение полученных результатов абразивной стойкости с работами других авторов [24-31] показало, что термическая обработка композиционных покрытий увеличивает их твердость, эрозионную стойкость и т.д., что снижает интенсивность изнашивания всех покрытий. Таким образом, выводы, изложенные в данной главе, не противоречат ранее установленным фактам.

Анализируя полученные в работе экспериментальные данные можно сделать следующие выводы:

1. При нагревании до 800 °С образца, состоящего из двухслойного покрытия, наблюдалось исчезновение рефлексов различных примесных фаз и форм. У восьмислойного покрытия наблюдалось формирование фазы, схожей с Y_2O_3 .

2. Для образцов, подверженных термической обработке при 1000 °С, во всех случаях наблюдалось формирование фазы шпинельного типа (Co_3O_4 – $CoCr_2O_4$). В двух- и четырехслойном покрытиях зафиксирована фаза оксида иттрия.

3. Основным процессом, происходящим при термической обработке, является формирование фазы шпинельного типа.

4. На основе полученных экспериментальных данных было установлено незначительное увеличение эрозионной (абразивной) стойкости ($9,0122e-15$ кг/(с*м²)) после термообработки при 400 °С по сравнению с теми же образцами в исходном состоянии. Остальные образцы, отожженные при 800 °С и 1000 °С, показывают снижение эрозионной стойкости. В результате исследований установлено, что уровень эрозионной (абразивной) стойкости отожженных образцов в среднем уменьшился на 16 %, что входит в норму потеряннного материала при эксплуатации в повышенных температурах. Потеря массы уменьшилась на 16 %, и, значит, повысилась износостойкость материала

5. По результатам исследования установлено, что лопасти имеют неравномерный износ. Интенсивность эрозии по плоскости поверхности лопатки различается на порядок. Данные результаты позволяют наносить градиентные по толщине покрытия. При этом расчёты показали, что ресурс

рабочей поверхности лопаток ГТД с покрытиями на основе Cr-Al-Co-Y в среднем в два раза выше, чем материала без покрытий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе проведено исследование структурно-фазового состояния и свойств композиционных покрытий Cr-Al-Co-Y, полученных магнетронным способом с последующей термической обработкой.

На основании проведенных исследований и анализе полученных результатов можно рекомендовать метод магнетронного распыления для композиционного покрытия Cr-Al-Co-Y в качестве простого, экономически более выгодного способа нанесения покрытий. В дальнейшем, в целях улучшения эксплуатационных характеристик покрытия, целесообразно усовершенствовать технологию магнетронного распыления композиционных покрытий.

Проведенные исследования структурно-фазового состояния и механических свойств композиционного покрытия в дальнейшем позволят применять полученные зависимости и оценить структурные факторы, дающие максимальный вклад в эксплуатационные свойства готовых изделий, в частности лопаток ГТД, а также позволят предложить рекомендации по усовершенствованию технологий инженерии поверхности.

Процесс эрозионного разрушения усугубляется и коррозионными явлениями. Пленка окислов, существующая практически всегда на поверхности металлов в газовых средах, особенно при повышенных температурах, разрушается потоком абразивных частиц. При этом поверхность металла вновь подвергается окислению, создаются условия для неравномерного коррозионного разрушения. По коррозионным очагам эрозионное разрушение происходит еще интенсивнее, так как рельеф становится более шероховатым. Применение покрытий на основе Cr-Al-Co-Y в значительной мере может устранить данную проблему [96].

Поставленные в диссертации задачи решены в полном объеме, цель диссертационной работы достигнута. Проведены все намеченные, сложные в исполнении экспериментальные работы и сравнительный анализ полученных результатов совместно с научными консультантами и коллегами. Полученные результаты и выводы не противоречат основным положениям физики конденсированного состояния и термодинамики фазовых превращений металлов и сплавов.

Получаемые по предлагаемому способу композиционные покрытия могут быть использованы в разных отраслях промышленности для упрочнения деталей, увеличения их эрозионной стойкости и износостойкости. Расчетно-экспериментальный метод прогнозирования ресурса покрытий позволил установить, что лопасти имеют неравномерный износ. Данные результаты позволяют предложить рекомендации по нанесению градиентных по толщине покрытий.

Высокий уровень выполненной работы обеспечивается тем, что результаты получены с применением хорошо апробированных “классических” методов экспериментальных исследований в

специализированных лабораториях Национальной научной лаборатории коллективного пользования НАО «ВКУ им. С. Аманжолова», инженерного профиля НАО «ВКТУ им. Д. Серикбаева». Литературный обзор по теме диссертации охватывает современные работы ученых ведущих стран мира. Полученные результаты анализируются в сравнении с известными данными. Они опубликованы в известных профильных зарубежных журналах, входящих в базу данных ThomsonReuters и Scopus, обсуждены на ряде международных конференций, проведенные в СНГ и в странах дальнего зарубежья, защищен патентами на изобретения.

Анализ полученных результатов теоретических и экспериментальных исследований позволяет сделать следующие основные выводы:

1. Разработан магнетронный способ нанесения композиционных покрытий Cr-Al-Co-Y, который позволяет формировать плотные покрытия без ярко выраженной столбчатой структуры, характерной для металлических покрытий. Определены оптимальные режимы нанесения композиционных покрытий. Получены многослойные (1-но, 2-х, 4-х и 8-мислойные) покрытия с управляемой концентрацией составляющих элементов Cr, Al, Co, Y.

2. Изучено структурно-фазовое состояние многослойных покрытий Cr-Al-Co-Y. Исследования показали, что в покрытиях формируется развитая межфазная граница между покрытием и подложкой, а также между самими слоями, что хорошо видно на всех образцах. Установлено, что многослойные покрытия в исходном состоянии являются преимущественно рентгеноаморфными. При этом для 2-хслойного покрытия наблюдается наличие поликристаллических фаз (CoO , $\text{AlSi}_{0.5}\text{O}_{2.5}$ и SiO_2). Было отмечено, что концентрация хрома в покрытии растет с увеличением количества слоев, с пропорциональным уменьшением количества кобальта. Установлено, что 4-хслойное покрытие обладает максимальным значением R_a шероховатости поверхности и микротвердости, что делает его наиболее трещиностойкой системой из всех исследуемых в данной работе. Обнаружено, что уровень эрозионной (абразивной) стойкости всех образцов составляет в среднем $9,8598 \times 10^{-15}$ кг/(с*м²), при этом 4-х и 8-мислойные покрытия, в отличие от 1-но и 2-хслойных, показывают повышение стойкости на 7-9 %.

3. Изучены особенности влияния термической обработки на структурно-фазовые состояния и свойства композиционного покрытия Cr-Al-Co-Y. Выявлено, что основным процессом, происходящим при термической обработке является формирование фазы шпинельного типа (SiO_2 , CoO , $\text{AlSi}_{0.5}\text{O}_{2.5}$, $\text{CrAl}_{0.42}\text{Si}_{1.58}$, Co_3O_4 , Y_2O_3 , CoCr_2O_4). Их окончательное формирование для всех многослойных покрытий происходит в диапазоне температур 800-1000 °C. Установлено, что структура подвергшихся термическому воздействию образцов столбчатая, наличие слоев хорошо различимо во всех режимах ПЭМ и РЭМ. Было замечено, что содержание кобальта с увеличением температуры отжига уменьшается. Показано, что с повышением температуры значения микротвердости и шероховатости покрытий увеличиваются. Было обнаружено незначительное увеличение эрозионной (абразивной) стойкости ($9,0122 \times 10^{-15}$ кг/(с*м²)) после

термообработки при 400 °С, по сравнению с теми же образцами в исходном состоянии. В результате исследований установлено, что значение эрозионной (абразивной) стойкости отожженных образцов в среднем уменьшилось на 16 %.

4. По результатам расчетно-экспериментального метода прогнозирования ресурса покрытий и схемы строения покрытий установлено, что рабочая поверхность лопаток ГТД имеет неравномерный износ. При этом расчёты показали, что ресурс рабочей поверхности лопаток ГТД с покрытиями на основе Cr-Al-Co-Y примерно в два раза выше, чем материала без покрытий.

БЛАГОДАРНОСТЬ

В заключение автор выражает глубокую признательность научным консультантам: Скакову М.К., Градобоеву А.В. за постановку задач, за помощь и поддержку в выполнении экспериментальных работ, за постоянное внимание и обсуждение результатов.

Также выражается отдельная благодарность сотрудникам лаборатории ФГА ОУВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет (г. Томск, РФ), Центру коллективного пользования приборами и оборудованием «Высокие технологии и диагностика наносистем» ФГА ОУВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» (г.Новосибирск, РФ), ННЛКП НАО «ВКУ имени С. Аманжолова» и инженерному профилю НАО «ВКТУ имени Д. Серикбаева» за помощь в проведении экспериментов.

Автор благодарит кафедру ФиТ факультета естественных наук и технологий НАО «ВКУ имени С. Аманжолова» за оказанную поддержку за весь период обучения.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 А.Н. Падеров, Ю.Г. Векслер. Патент «Способ нанесения защитных покрытий на детали из жаропрочных сплавов». – 2005. - №RU2264840C2.
- 2 Руднев О.Л., Панков В.П., Коломыцев П.Т., Панков Д.В., Ковалев В.Д., Лебеденко О.С. Патент «Способ нанесения теплозащитного износостойкого покрытия на детали из чугуна и стали». - 2014. - №RU2425906.
- 3 С.А. Мубояджян, С.А. Будиновский. Патент «Способ защиты лопаток газовых турбин от высокотемпературной коррозии». – 2012. - №RU2033474C1.
- 4 Каблов Е.Н., Будиновский С.А., Мубояджян С.А., Чубаров Д.А. Патент «Способ нанесения керамического слоя теплозащитного покрытия». – 2016. - №RU2600783C1.
- 5 Yuryeva, A.V. Effect of material of the crucible on operation of magnetron sputtering system with liquid-phase target / A.V. Yuryeva, A.S. Shabunin, D.V. Korzhenko, O.S. Korneva, M.V. Nikolaev // Vacuum. – 2017. – v. 141. – P. 135– 138.
- 6 Тумаркин, А.В. Магнетронный разряд с расплавленным катодом / А.В. Тумаркин, Г.В. Ходаченко, А.В. Казиёв, И.А. Щелканов, Т.В. Степанова // Успехи прикладной физики. – 2013. – Т.1. – №3. – С. 276–281.
- 7 Й. Феттер, Г. Эркенс, Ю. Мюллер. Патент «Способ нанесения покрытия для осаждения системы слоев на подложку и подложка с системой слоев». – 2013. - №RU2630090C2.
- 8 Сидилев Д.В. Осаждение покрытий из хрома и никеля с помощью магнетронного диода с «горячей» мишенью: диссертация ... кандидата технических наук: 01.04.07. – Томск, 2018. – 138 с.
- 9 Чубаров Д.А., Матвеев П.В. Новые керамические материалы для теплозащитных покрытий рабочих лопаток ГТД // Авиационные материалы и технологии. 2013. №4. С.43-46.
- 10 Кузьмичев А.И. Магнетронные распылительные системы. Кн.1. Введение в физику и технику магнетронного распыления. – К.: Аверс, 2008.– 277 с.
- 11 Brauer G. Magnetron sputtering – Milestones of 30 years / Brauer G., Szyszka B., Vergohl M., Bandorf R. // Vacuum. – 2010. – №84. – P. 1354- 1359.
- 12 H.S. Nithin, Vijay Desai, M.R. Ramesh. Elevated temperature solid particle erosion behaviour of carbide reinforced CoCrAlY composite coatings // Article in Materials Research Express. – 2018. DOI: 10.1088/2053-1591/aac998.
- 13 P. Zhang. Oxidation behaviour of MCrAlX coatings: effect of surface treatment and an Al-activity based life criterion. // Monograph. - 2018.
- 14 D. Akzhigitov, T. Srymbetov, B. Golman, C. Spitas, Z. Utegulov. Applied stress anisotropy effect on melting of tungsten: molecular dynamics study // Computational Materials Science. - Volume 204. – 2022. – 111139. - ISSN 0927-0256. - DOI: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.111139>.

15 O.V. Kolisnichenko. Структурно-фазовое состояние износостойких композиционных покрытий системы Cr₃C₂-NiCr, нанесенных с использованием многокамерной детонационной установки // Conference Paper. - 2014.

16 Akzhigitov D., Srymbetov T., Golman B., Spitas C., Utegulov Z. Melting of tungsten under uniaxial and shear stresses: Molecular dynamics simulation // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. – 2020. - 28(7). - 075008. - DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-651X/abaf39>.

17 Собачкин А.В., Мясников А.Ю., Ситников А.А., Яковлев В.И., Логинова М.В. Воздействие механической активации на структурно-фазовое состояние порошковой смеси системы Ti-Al // Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова. - 2018. - С.180-183. - DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2018.04.036.

18 Попова А.А., Ситников А.А., Яковлев В.И. Нанесение покрытий на механокомпозиты системы Ti-Al методом магнетронного напыления // Юргинский технологический институт. - 2021. - С.14-17.

19 Собачкин А.В., Ситников А.А., Яковлев В.И. Нанесение различных функциональных покрытий из СВС-механокомпозитов газодетонационным методом. - 2019. - С.186-191.

20 Levi C.G. Emerging materials and processes for thermal barrier svstem // Current Opinion in Solid State and Materials Science. - 2004. - №8. - P. 77–91.

21 Ющенко К. А., Савченко В. С. Высокотемпературная газовая коррозия лопаток турбин из никелевых сплавов в процессе эксплуатации // Автоматическая сварка. - 2005. - № 5. - С. 25–34.

22 Devyatkov, V. N. Effect of electron extraction from a grid plasma cathode on the generation of emission plasma [Electronic resource] / V. N. Devyatkov, N. N. Koval // Journal of Physics: Conference Series 552, 2014. – 012014. – DOI: 10. 1088/1742- 6596/552/1/012014.

23 Юрьева А.В. Анализ возможностей магнетронных распылительных систем для высокоскоростного осаждения функциональных покрытий / Блейхер Г.А., Кривобоков В.П., Юрьева А.В. // Известия ВУЗов. Физика. – 2014. - №57. – С. 104-108.

24 Гольдаде, В.А., Н.Н. Федосенко. Методы получения тонких пленок: практическое пособие. М-во образования РБ, Гом. Гос. Ун-т им. Ф.Скорины. – Гомель: ГГУ им. Ф. Скорины. - 2015. – С. 41. - ISBN 978-985-577-070-2.

25 Ю. П. Тарасенко, И. Н. Царева, О. Б. Бердник, Я. А. Фель, «СТРУКТУРА и физико-механические свойства жаростойких газоплазменных покрытий NiCrCoAlY/ZrO₂ для турбинных лопаток газотурбинных двигателей // Вестник СГАУ. – 2011. - №3-2. – С. 164-169.

26 Mukhamedova, N., Kozhakhmetov, Y., Skakov, M., Kurbanbekov, S., Mukhamedov, N. AIMS Materials Sciencethis link is disabled. Microstructural stability of a two-phase (O + B2) alloy of the Ti–25Al–25Nb system (at.%) during thermal cycling in a hydrogen atmosphere. – 2022. - № 9(2). - С. 270–282.

27 В. Е. Замковой, В. Г. Малышева, О. А. Корогод. Защитные покрытия для рабочих лопаток турбины ГТД // Вісник двигунобудування. - 2006. - №4. - С. 37-43.

28 В.П. Сергеев, М.В. Федорищева, А.Р. Сунгатулин, А.Ю. Никалин, В.В. Нейфельд. Структура и термомехнические свойства покрытий на основе Si-Al-N при их осаждении методом импульсного магнетронного распыления // Известия Томского политехнического университета. - 2011. - Т. 319. - № 2. - С.103-108.

29 Собачкин А.В., Ситников А.А., Яковлев В.И., Логинова М.В., Мигина А.С., Бащук А.М. Газодетонационное напыление покрытий поршневых колец двигателя внутреннего сгорания СВС-механокомпозитами на основе карбида титана. - 2018. - С.31-37. - DOI: 10.30987/article_5b0e41129735e8.77479450.

30 Е.Н. Каблов, С.А. Мубояджян. Теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД // ВИАМ. - 2011. - 205895.

31 А.А. Смирнов, С.А. Будиновский, П.В. Матвеев, Д.А. Чубаров. Разработка теплозащитных покрытий для лопаток твд из никелевых монокристаллических сплавов ВЖМ4, ВЖМ5У // труды ВИАМ. - №1. - 2016. - С. 17-24.

31 Д.А. Мовенко, П.Н. Медведев, А.А. Смирнов. Исследование изменения структуры теплозащитного покрытия после испытаний на жаростойкость // Труды ВИАМ. - №11 (71). - 2018. - DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-11-64-73, С. 64-73.

32 С.А.Мубояджян, С.А.Будиновский. Ионно-плазменная технология: перспективные процессы, покрытия, оборудование // Авиационные материалы и технологии. - 2017. - №S. - С. 39-54. - DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-39-54.

33 Е.Н.Каблов. 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 (34). - С. 3–33. - DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

34 С.А.Мубояджян, С.А.Будиновский, А.М. Гаямов, П.В. Матвеев. Разработка ионно-плазменных жаростойких металлических слоев теплозащитных покрытий для охлаждаемых лопаток турбин// МиТОМ. - 2013. - №11. - С. 16-21.

35 Косицын С.В. Структурная и фазовая стабильность жаростойких интерметаллидных сплавов и покрытий на основе β -фазы системы (Ni, Co, Fe)-Cr-Al: диссертация ... доктора технических наук : 05.16.01.- Екатеринбург, 2002.- 411 с.: ил. РГБ ОД, 71 03-5/117-7.

36 Абраимов Н. В., Елисеев Ю. С. Химико-термическая обработка жаропрочных сталей и сплавов. М.: Интернет Инжиниринг. - 2001. - С. 622.

37 Гишваров А. С. Повреждаемость материалов энергетических установок в условиях коррозионно-активной среды. М.: Машиностроение. - 2014. – С. 297.

38 Д.Г. Федорченко. Моделирование реальных условий нагружения при проектировании высокоресурсных турбомашин с использованием моделей высокого уровня // Вестник ИрГТУ. - №6 (89). – 2014. - С. 78-86.

39 Хуссейн Э. Х. Эксплуатация газотурбинных установок MB6001 в Ливане // Вестник НАУ. - 2004. - № 4. - С. 120–129.

40 В.И. Архаров, Н.А. Баланева, В.Н. Богословский, Н.М. Стафеева. К вопросу о теоретических основах высокотемпературной коррозии металлов // Высокотемпературная коррозия и методы защиты от нее / Наука. - 1973. - С. 5–19.

41 Хуссейн Э. Х. Оценка повреждаемости лопаток турбин газотурбинных двигателей в эксплуатации // Вестник НАУ. - 2004. - № 1. - С. 126–130.

42 Гишваров А. С. Теория ускоренных ресурсных испытаний технических систем // Уфа: Гилем. – 2000. – С. 338.

43 Карпинос Б.С., Барило В.Г., Самулеев В.В. Разрушение элементов горячего тракта авиационных газовых турбин // Вестник двигателестроения. - 2004. - № 1. - С. 4–10.

44 Б.С. Карпинос, А.Г. Карасев, В.В. Самулеев и др. Анализ причин разрушения сопловых лопаток малоресурсных авиационных двигателей военного назначения // Вибрация в технике и технологиях. - 2001. - № 5. - С. 91–93.

45 Mukhamedov N.Ye., Tskhe V.K., Sapatayev Ye.Ye., Kukushkin I.M., Microstructure and mechanical properties of the LWR solidified melt prototype obtained by the out-of-pile experiment // Annals of Nuclear Energy. 2021. – Vol. 163. – P. 108594.

46 Картавова Е.А., Круковский П.Г. Моделирование тепломассообменных процессов в защитных покрытиях лопаток ГТД // Пром.теплотехника. – 2006. - №6. – С. 23-30.

47. М. Н. Давыдов, А. С. Гишваров, А. Х. Рахимов. Моделирование долговечности лопаток турбин в условиях коррозионно-активной среды // Вестник УГАТУ. - 2016. - Т. 20, - № 1 (71).- С. 71–80.

48 Собачкин А.В., Ситников А.А., Камышов Ю.Н. Проектирование технологических процессов изготовления и ремонта деталей с износостойкими покрытиями // ResearchGate. - 2019. - С.29-36. - DOI: 10.30987/article_5c486cc46295f0.57582754.

49 Алямовский, А. А. SolidWorks 2007/2008. Компьютерное моделирование в инженерной практике / А. А. Алямовский, А. А. Собачкин, Е. В. Одинцов, А. И. Харитонович, Н. Б. Пономарев. – СПб.: БВХ-Петербург. - 2008. - С. 1040.

50 Вдовичев С.Н. Современные методы высоковакуумного напыления и плазменной обработки тонкопленочных металлических структур //

Электронное учебно-методическое пособие // Нижегородский госуниверситет. - 2012. – С. 60.

51 Burakowski T., Wierzchon T. Surface Engineering of Metals: Principles, Equipment, Technologies. – CRC Press LLC, 1999. – 592 p.

52 В.П. Кривобоков, Н.С. Сочугов, А.А. Соловьев. Плазменные покрытия (свойства и применение) // Учебное пособие. Томский политехнический университет. - 2011. – С. 136.

53 Можайская Н.В. Структурно-физические аспекты прогнозирования долговечности защитных покрытий лопаток стационарных газовых турбин: Дис. ... канд. техн. наук: 05.02.01: СПб., 2005 203 с. РГБ ОД, 61:05-5/3282.

54 Корпоративный портал Томский политехнический университет. <https://portal.tpu.ru/departments/centre/ct/equipment.18.10.2019>.

55 Блинов В.И., Панова Т.В. Определение параметров элементарной ячейки кристаллов / Учебно-методическое пособие по курсу "Рентгеноструктурный анализ" / Издание ОмГУ. - 2004. – С. 15.

56 Солнцев С. С. Защитные покрытия металлов при нагреве: справочное пособие / Изд. 2-е, доп. Либроком. - 2009. – С. 248.

57 Уазырханова Г.К. Эволюция субструктуры стали 30ХГСА в результате деформации и термической обработки: Дис. ... доктора философии (Ph.D): 6D072300. – Усть-Каменогорск, 2013. – 125 с.

58 В. К. Качанов, И. В. Соколов, В. М. Матюнин, В. А. Барат, В. В. Бардаков, А. Ю. Марченков. Оценка трещиностойкости упрочняющих покрытий из нитрида титана по параметрам кинетического индентирования и акустической эмиссии // Измерительная техника. - № 7. – 2017. – С. 41-44.

59 Алямовский А.А. SolidWorks 2007/2008. Компьютерное моделирование в инженерной практике / А. А. Алямовский, А. А. Собачкин, Е. В. Одинцов, А. И. Харитонович, Н. Б. Пономарев. – СПб.: БВХ-Петербург. - 2008. – С. 1040.

60 Алямовский А.А. Инженерные расчёты в Solidworks Simulation / М.: ДМК-Пресс. -2010. – С. 235.

61 D.G Pavlou. Essentials of the Finite Element Method: For Mechanical and Structural Engineers 1st Edition / Academic Press. ISBN-13 : 978-0128023860. - 2015. - P. 500.

62 Абакумов М.В. Методика моделирования течений вязкого газа в ортогональных криволинейных координатах: Дис. ... док.физ.мат.наук: 05.13.18. – Москва, 2021. – 348 с.

63 Скаков М.К., Жилкашинова Ас.М., Градобоев А.В., Жилкашинова Ал.М., Абилев М.Б. Разработка и исследование технологии получения жаропрочного сплава на основе Ni-Cr с композиционным покрытием // Вестник НЯЦ РК. - №4. - 2020. – С. 35-41.

64 Zhilkashinova, A., Abilev, M., Pavlov, A., Prokhorenkova, N., Skakov, M., Gradoboev, A., Zhilkashinova, A. Ion-Plasma Spraying and Electron-Beam Treatment of Composite Cr-Al-Co-ZrO₂-Y₂O₃ Coating on the Surface of Ni-Cr Alloy // Coatings. - 2021, - №11(3), - P. 321. - DOI: doi.org/10.3390/coatings11030321.

65 A.M. Zhilkashinova, M.K.Skakov, A.V. Gradoboev, G.S. Bektassova. Development and research of plasma spraying technology and obtaining composite (Cr-Al – Co - rare-earth group) coating of refractory alloy based on Ni-Cr // Сборник тезисов докладов по итогам международной конференции «Advanced manufacturing materials and research: new technologies and techniques AMM&R2021. - 2021. – P. 27.

66 A.M. Zhilkashinova, M.K.Skakov, A.V. Gradoboev, G.S. Bektassova, A.M. Zhilkashinova. A method for increasing the durability of the working surface of five-roll mill // Сборник докладов по итогам международной конференции «14-ая международная конференция «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка». – 2020. – С. 452-456.

67 Скаков М.К., Жилкашинова Ас.М., Градобоев А.В., Жилкашинова Ал.М., Абилов М.Б. Особенности способа получения жаропрочного сплава на основе Ni-Cr с композиционным покрытием на его поверхности // Сборник докладов по итогам международной конференции «Порошковая металлургия: Инженерия поверхности. Новые порошковые композиционные материалы. Сварка. - 2021. – С. 52-63.

68 Жилкашинова А.М., Скаков М.К., Градобоев А.В. Патент «Способ нанесения износостойкого покрытия на жаропрочный сплав» №35716, заявл. 03.04.21, опубл. 17.06.22, Бюл. №24.

69 Жилкашинова Ас.М., Алонцева Д.Л., Прохоренкова Н.В., Кабдрахманова С.К., Жилкашинова Ал.М., Троеглазова А.В., Абилов М.Б., Русакова А.В. Патент «Способ нанесения керамического покрытия на титановый сплав» №35713, заявл. 03.04.21, опубл. 17.06.22, Бюл. №24.

70 Скаков М.Ж., Жилкашинова А.М. Патент «Способ нанесения износостойкого покрытия на детали из чугуна и стали» №35088, заявл. 02.04.20, опубл. 28.05.21, Бюл. №21.

71 Гусс Л.Е. Напыление плёнок из карбида титана с помощью дуальной магнетронной распылительной системы: Дис. ... Магист.: 16.04.01. – Томск, 2021. – 119 с.

72 Zienkiewicz O.C., Taylor R.L., Zhu J.Z. The Finite Element Method: Its Basis and Fundamentals. 7th Edition // Butterworth-Heinemann. - 2013. — P. 756. — ISBN: 1856176339.

73 В.М. Ветошкин В.Ф. Кобзиев Э.А. Романов. Технология тонких пленок // Учеб.-методическое пособие. Ижевск: Изд-во «Удмуртский государственный университет». - 2013. – 80 с.

74 С.П. Малюков, С.С. Зиновьев, А.В. Саенко, Ю.В. Клунникова, Д.В. Тимощенко. Формирование покрытия методом магнетронного распыления на основе сплава Co-Cr при изготовлении жестких магнитных дисков // Известия ЮФУ. Технические науки. - 2019. - №6 (208). - С. 25-34.

75 Знакомство с вакуумно-технологической установкой магнетронного распыления «Caroline d12a» и исследование технологических режимов получения аморфных и поликристаллических слоев неорганических материалов // Электронное учебное пособие. – 2018. – С. 89.

76 Распыление. Магнетронные распылительные системы. <https://portal.tpu.ru/SHARED/d/DIMAS167/academic/Tab9/%D0%9B%D0%B5%D0%BA%D1%86%D0%B8%D1%8F%20%E2%84%967.pptx>. 19.01.2020.

77 Р. В. Селюков, М. О. Изюмов, В. В. Наумов. Влияние низкоэнергетической ионно-плазменной обработки на морфологию поверхности пленок рт с различной остротой кристаллической текстуры // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2020. – № 8. – С. 26-33.

78 Нанесение покрытий с использованием несбалансированных магнетронов. <http://www.elanpraktik.ru/wp-content/uploads/2017/12/Nanesenie-pokrytijj-s-ispolzovaniem-nesbalansirovannykh-magnetronov.pdf>. 25.03.2020.

79 Смирнов А.Н. Нанотехнологии в машиностроении / А.Н. Смирнов, В.Л. Князьков, Н.В. Абабков и др. – Кемерово: ООО «Сибирская издательская группа». – 2014. – С. 207.

80 Бойцов А.Г. Инновации в области нанесения покрытий: PVD и CVD / А.Г. Бойцов // РИТМ Машиностроения. – 2020. – №3. – С. 36–42.

81 А.В. Панин, А.Р. Шугуров, А.Г. Колмаков. Методы нанесения защитных покрытий: учебное пособие. Томский политехнический университет. // Томск: Изд-во ООО «СПБ Графика». – 2020. – С. 109.

82 Zhilkashinova As.M., Skakov M.K., Gradoboyev A.V., Zhilkashinova Al.M. Multilayer ion-plasma coating CR-AL-CO-Y and its phase composition // Reports of the national academy of sciences of the Republic of Kazakhstan. - Volume 4. - №338. – 2021. P. 158 – 166. - DOI: doi.org/10.32014/2021.2518-1483.73.

83 Zhilkashinova As.M, Zhilkashinova Al.M., Skakov M.K., Abilev M.A., Prokhorenkova N. Features of structural-phase states of Co-Cr-Al-Y composite coatings after heat treatment // Physical Sciences and Technology. - Vol. 9 (No. 1-2). – 2022. P. 45-54. - DOI: doi.org/10.26577/phst.2022.v9.i1.06

84 Zhilkashinova As.M., Skakov M.K., Zhilkashinova Al.M. Phase composition and mechanical properties of the CR-AL-CO-Y composite coating // Сборник тезисов по итогам международной конференции XXXIX. Jesiennej Szkoły Tribologicznej. – 2021. – P. 62.

85 Zhilkashinova As.M., Skakov M.K., Gradoboyev A.V., Zhilkashinova Al.M. Structural-phase state of multilayer CO-CR-AL-Y coatings // Сборник тезисов по итогам международной конференции «III International Scientific Forum “Nuclear Science and Technologies»». – 2021. – P. 101-102.

86 Игневская А.Г., Базлов А.И., Табачкова Н.Ю., Лузгин Д.В., Золоторевский В.С. Влияние отжига при различных температурах на структуру и твердость аморфных лент сплава $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$ // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2018. - №(4). - С. 60-67. - DOI: doi.org/10.17073/0021-3438-2018-4-60-67.

87 К.А. Корсунов, Е.А. Ашихмина. Защитное покрытие TiZrN в авиадвигателестроении // Вестник двигунобудування. - 2007. - №1.

88 Zhilkashinova As.M., Skakov M.K., I. Ocheredko, Zhilkashinova Al.M. Computational - experimental method of forecasting the lifetime of CO-CR-Al-Y

composite coatings // Reports of the national academy of sciences of the Republic of Kazakhstan. - Volume 1. - №341. – 2022. P. 117– 123. - DOI: doi.org/10.32014/2022.2518-1483.140.

89 Жилкашинова А.М., Скаков М.К., Жилкашинова Ал.М. Разработка и исследование способа нанесения многослойных покрытий с управляемой концентрацией Co-Cr-Al-Y // Сборник тезисов докладов по итогам международной конференции «IX международная конференция Семипалатинский испытательный полигон: наследие и перспективы развития научно-технического потенциала». – 2021. – С. 58.

90 Skakov, As. Zhilkashinova, Al. Zhilkashinova, M. Abilev, N. Prokhorenkova, M. Agelmenev, A. Ismailova. Effect of Heat Treatment on the Structural-Phase State and Properties of a Multilayer Co-Cr-Al-Y Coating // Crystals. – 2022. - №12, 1056. - DOI: doi.org/10.3390/.

91 M. Skakov, As. Zhilkashinova, Al. Zhilkashinova, A. Gradoboev. Structural-phase state and properties of the Cr-Al-Co-Y composite coating as a result of thermal exposure / Abstract book // The 10th International Conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems. – 2022. - P. 58.

92 Князева С.С. Строение и физико-химические свойства сложных оксидов со структурой шпинели: авторефер. ... канд.хим.наук: 02.00.01. – Нижний Новгород, 2016. – С. 24.

93 Князев А.В., Черноруков Н.Г., Князева С.С., Ладенков И.В. Высокотемпературные рентгеновские исследования некоторых шпинелей. // Вестник нижегородского государственного университета им. Н.И.Лобачевского. Серия химия. - 2012. - №4. - С. 85-90.

94 С. Н. Перевислов, И. Б. Пантелеев, А. П. Шевчик, М. В. Томкович. Микроструктура и механические свойства LPSSiC-материалов с высокодисперсной спекающей добавкой // Новые огнеупоры. - № 10. – 2017. - С. 42-47.

95 Шишкинская В.А., Кеймах М.Д., Кравченко Т.П., Аскадский А.А. Свойства градиентных композиционных материалов // Успехи в химии и химической технологии. ТОМ XXXIV. - 2020. - № 7. - С. 123-125.

96 Эрозионное и коррозионное разрушение металлов. <https://mash-xxl.info/info/496399/>. 13.12.2021.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Патент на изобретение

«Способ нанесения износостойкого покрытия на детали из чугуна и стали»

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ПАТЕНТ
PATENT

№ 35088

ӨНЕРТАБЫСҚА / НА ИЗОБРЕТЕНИЕ / FOR INVENTION



(21) 2020/0223.1

(22) 02.04.2020

(45) 28.05.2021

(54) Шойын мен болаттан жасалған бөлшектерге тозуға төзімді жабынды жағу тәсілі
Способ нанесения износостойкого покрытия на детали из чугуна и стали
Method for applying wear-resistant coatings to cast iron and steel parts

(73) «Сәрсен Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университеті» коммерциялық емес
акционерлік қоғамы (KZ)
Некоммерческое акционерное общество «Восточно-Казахстанский университет имени
Сарсена Аманжолова» (KZ)
«Sarsen Amanzholov East Kazakhstan University» Non-profit limited company (KZ)

(72) Жилкашинова Асель Михайловна (KZ) Zhilkashinova Assel Mikhailovna (KZ)
Скаков Мажын Канапинович (KZ) Skakov Mazhyn Kanapinovich (KZ)



ЭЦҚ қол қойылды
Подписано ЭЦП
Signed with EDS

Е. Оспанов
Е. Оспанов
Y. Ospanov

«Ұлттық зияткерлік меншік институты» РМК директоры
Директор РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности»
Director of the «National Institute of Intellectual Property» RSE

Патент на изобретение
«Способ нанесения керамического покрытия на титановый сплав»

КАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ПАТЕНТ
PATENT

№ 35713

ОПЕРТАБЫСҚА / НА ИЗОБРЕТЕНИЕ / FOR INVENTION



(21) 2021/0221.1

(22) 03.04.2021

(45) 17.06.2022

(54) Титан қорытпасына керамикалық жабынды қолдану тәсілі
Способ нанесения керамического покрытия на титановый сплав
Method for applying a ceramic coating to titanium alloy

(73) «Сәрсен Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университеті» коммерциялық емес акционерлік қоғамы (KZ)
Некоммерческое акционерное общество «Восточно-Казакхстанский университет имени Сәрсена Аманжолова» (KZ)
Non-profit limited company «Sarsen Amanzholov East Kazakhstan University» (KZ)

(72) Жилкашинова Альмира Михайловна (KZ) Zhilkashinova Almira Mikhailovna (KZ)
Алонцева Дарья Львовна (KZ) Alontseva Darya Lvovna (KZ)
Прохоренкова Надежда Валерьевна (KZ) Prokhorenkova Nadezhda Valeryevna (KZ)
Кабдрахманова Сана Канатбековна (KZ) Kabdrakhmanova Sana Kanatbekovna (KZ)
Жилкашинова Асель Михайловна (KZ) Zhilkashinova Assel Mikhailovna (KZ)
Троєглазова Анна Владимировна (RU) Troeglazova Anna Vladimirovna (RU)
Абилев Мәди Балтабаевич (KZ) Abilev Madi Baltabayevich (KZ)
Русакowa Алена Викторовна (KZ) Russakova Alena Viktorovna (KZ)



ЭЦҚ қол қойылды
Подписано ЭЦП
Signed with EDS

Е. Оспанов
E. Ospanov
Y. Ospanov

«Ұлттық зияткерлік меншік институты» РМҚ директоры
Директор РПТ «Национальный институт интеллектуальной собственности»
Director of RSE «National institute of intellectual property»

Патент на изобретение
«Способ нанесения износостойкого покрытия на жаропрочный
сплав»

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН
REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
**ПАТЕНТ
PATENT**
№ 35716
ӨНЕРТАБЫСҚА / НА ИЗОБРЕТЕНИЕ / FOR INVENTION

 (21) 2021/0222.1
(22) 03.04.2021
(45) 17.06.2022

(54) Ыстыққа төзімді корытпаға тозуға төзімді жабынды қолдану тәсілі
Способ нанесения износостойкого покрытия на жаропрочный сплав
Method for applying a wear-resistant coating to heat-resistant alloy

(73) «Сәрсен Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университеті» коммерциялық емес
акционерлік қоғамы (KZ)
Некоммерческое акционерное общество «Восточно-Казахстанский университет имени
Сарсена Аманжолова» (KZ)
Non-profit limited company «Sarsen Amanzholov East Kazakhstan University» (KZ)

(72) Жилкашинова Асель Михайловна (KZ) Zhilkashinova Assel Mikhailovna (KZ)
Скаков Мажын Канапинович (KZ) Skakov Mazhyn Kanapinovich (KZ)
Градобоев Александр Васильевич (RU) Gradoboyev Aleksandr Vasilyevich (RU)


ЭЦҚ қол қойылды
Подписано ЭЦП
Signed with EDS
«Ұлттық зияткерлік меншік институты» РМҚ директоры
Директор РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности»
Director of RSE «National institute of intellectual property»
Е. Оспанов
Е. Оспанов
Y. Ospanov

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

АКТ

о внедрении результатов научной и инновационной деятельности



АКТ

о внедрении результатов научной и инновационной деятельности

г. Усть-Каменогорск

04 2022 г.

1. Автор: докторант 3-го года обучения специальности ВДО301 – «Физика» НАО «Восточно-Казахстанский университет имени Сарыта Аманжолова» Жилкашинова Асель Михайловна.
2. Источник предложения: НАО «Восточно-Казахстанский университет имени Сарыта Аманжолова».
3. Назначение объекта внедрения: способ нанесения композиционного покрытия Cu-Al-Co-Y .
4. Основные результаты, где используются результаты исследования: Акционерное общество «КЭМОНТ», Республика Казахстан, Восточно-Казахстанская область, г. Усть-Каменогорск, Самырьское шоссе, 7.
5. Дата издания отчета внедрения: июль 2022 г.
6. Заключения об эффективности внедрения. Нанесение защитных покрытий на детали электротехнического оборудования способно обеспечить повышение долговечности детали без значительного увеличения их стоимости. Внедрение результатов исследования диссертационной работы Жилкашиновой А.М. позволило повысить надежность и безопасность производимой АО «КЭМОНТ» электротехнической продукции (комплектные трансформаторные подстанции, распределительные устройства, коммутационная аппаратура и иная продукция АО «КЭМОНТ»), а также предоставить возможности оперативного ремонта данного оборудования, обеспечить безопасность в обслуживании, простоту при монтаже и вводе в эксплуатацию. Нанесение композиционного покрытия Cu-Al-Co-Y предложенным способом при внедрении в производство обеспечило защиту металлических поверхностей деталей в процессе интенсивной эксплуатации, что продлевает срок службы изделия в несколько раз.

Рекомендуется для внедрения в производство электротехнического оборудования.

Представители организации
(предприятия) ответивших за
внедрения:



Представители НАО «Восточно-Казахстанский
университет имени Сарыта Аманжолова»:

Заместитель председателя правления - проректор по
стратегическому развитию и научной работе
Рознякова И.В., к.п.н., доцент, член-корреспондент
АН РК (Казахстан) и МАИ (Россия)
ФИО
Декан высшей школы IT и естественных наук
Адыканова С.
Заведующий кафедрой ФизТ
Сакенова Р.Е.
Заведующий Национальной лабораторией
Акатан К.
Отечественный научный консультант
Слаков М.К.
Отечественный научный консультант
Жилкашинова Ал.М.
Автор работы (НИР/НИОКР)
Жилкашинова Ас.М.