

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЭРОЗИОННО-КОРРОЗИОННО-СТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ, СОДЕРЖАЩИХ МАХ-ФАЗУ, НА ПОВЕРХНОСТИ ДЕТАЛЕЙ ИЗ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

---

ШУЛОВ Вячеслав Александрович, профессор Московского авиационного института (государственного технического университета), д.ф.-м.н.  
E-mail: shulovva@mail.ru

SHULOV Vyacheslav A., D.Sci., Professor at the MAI.  
E-mail: shulovva@mail.ru

---

БЫЦЕНКО Оксана Анатольевна, начальник отдела ММП им. В.В. Чернышева, к.т.н.  
E-mail: zavod@avia500.ru

BYTZENKO Oksana A., Ph. D., the Head of a Department at the Chernyshev machine building enterprise.  
E-mail: zavod@avia500.ru

---

ТЕРЯЕВ Дмитрий Анатольевич, аспирант Московского авиационного института (государственного технического университета).  
E-mail: teryaevda@mail.ru

TERYAEV Dmitry A., postgraduate student at the MAI.  
E-mail: teryaevda@mail.ru

---

*Проанализированы экспериментальные данные о формировании эрозионно-стойких нанопокровов Ti-Si-B, содержащих МАХ-фазу, на поверхности деталей из сплава Ti6Al4V вакуумно-плазменным методом с сепарацией плазмы от капельной фракции, о физико-химическом состоянии поверхностных слоев, усталостных и эрозионных свойствах образцов и лопаток с этими покрытиями.*

*This paper reviews researches on deposition of TiSiB erosion resistance nanocoating with MAX-phase on the surface of Ti6Al4V alloy parts by vacuum plasma method with plasma separation from drop fraction, on physical and chemical state of surface layers, fatigue and erosion properties of samples and blades with these coatings.*

**Ключевые слова:** МАХ-материалы, эрозионная стойкость, усталостная прочность, вакуумно-плазменный метод.

**Key words:** MAX-materials, erosion resistance, fatigue strength, vacuum plasma method.

### Введение

Разработка новых жаропрочных материалов, отвечающих современным требованиям конструкторов авиационных двигателей к наиболее нагру-

женным деталям, прежде всего к лопаткам и дискам проточной части турбины, является важнейшей задачей авиационного материаловедения. Для ус-

пешного решения этой задачи в течение пяти-семи последних лет во Всероссийском институте авиационных материалов (ВИАМ) был создан задел в области разработки материалов для ГТД пятого и шестого поколения [1]. Здесь уместно отметить некорректность даже упоминания о двигателе пятого поколения, поскольку этот термин возник в приложении к созданию самолета (правильнее, истребителя), причем не предполагалось кардинального изменения ни конструкции, ни технологии производства двигателя [2]. Другое дело — самолет шестого поколения, для которого сформулированы качественно отличные требования к двигателю, а именно: снижение массы изделия при повышении рабочей температуры, прочностных и коррозионных характеристик его основных компонентов.

В этой связи ВИАМом предлагаются ряд никелевых сплавов с содержанием рения до 9 масс. %, а также материалы на основе интерметаллидов  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\text{Ti}_3\text{Al}$  и  $\text{TiAl}$ , причем делается заключение о рекордных характеристиках длительной прочности этих материалов и высокой перспективности их применения, что связано с «разработанной технологией выплавки этих сплавов, обеспечивающей», как указано в [2], «ультравысокую чистоту по вредным примесям и газам, комплексное рафинирование редкоземельными металлами, обеспечение узких пределов химического состава». Даже не обращая внимания на неправомерность использования таких терминов, как «ультравысокая чистота» (хорошо известно, что содержание примесей в «высокочистых» металлах не должно превышать  $10^{-4}$ — $10^{-5}$  масс.%, а содержание основных лимитируемых примесей должно находиться на уровне  $10^{-6}$ — $10^{-7}$  масс.%, что конечно же не достигается при реализации разработанной в ВИАМе технологии высокоградиентной кристаллизации) и «рафинирование редкоземельными металлами» (термин «рафинирование» относится к очистке, а не к легированию), можно констатировать, что предлагаемые в [2] материалы не удовлетворяют требованиям авиадвигателестроения ни по эксплуатационным свойствам, ни по стоимости, ни по удельной массе.

Последние восемь лет большой практический интерес с точки зрения создания материалов для будущих применений в авиадвигателестроении вызывают так называемые МАХ-материалы, получению и свойствам которых посвящено более 150 публикаций в зарубежной периодике. В этой связи целью настоящей работы является критический анализ экспериментальных данных, полученных в лабораториях США, Японии, Франции, Швеции и России при исследовании процессов синтеза и при определении, прежде всего, механических и корро-

зионных свойств МАХ-материалов на основе титана, а также результатов работ по проблеме нанесения защитных покрытий на основе МАХ-фаз.

## 1. Общая характеристика МАХ-фаз

Под МАХ-фазой понимается тройная система  $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$  с гексагональной плотной упаковкой, где М — переходный металл; А — элемент А-подгруппы таблицы Менделеева; X — углерод или азот [3—5].

Среди множества МАХ-фаз, синтезированных к настоящему времени, наибольший интерес, с позиций уровня их свойств, представляют МАХ-фазы на основе титана  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ ,  $\text{Ti}_2\text{AlN}$ ,  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  и особенно  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . Именно свойства этих материалов позволили М. Барзоу [6] построить диаграмму сопоставления температуры разрушения при нагрузке 140 МПа за 10000 ч ( $T_p$ ) и температуры окисления на глубину 2,5 мм за 10000 ч ( $T_0$ ) для различных материалов (рис. 1) [6]. Здесь необходимо отметить рекламный характер представленных в [6] данных, среди которых отсутствуют результаты для титановых сплавов и, что особенно важно, для интерметаллидов титана. Кроме того, подобного рода сопоставления являются не сертифицированными ни с прикладной точки зрения, ни с позиций методического обеспечения результатов сравнительных испытаний.

В то же время диаграмма сопоставления ( $T_p$ ) ↔ ( $T_0$ ), наряду с данными о термостабильности и жаростойкости МАХ-фаз [7—11] в аргоне (до 1700 °С) и на воздухе (до 1200—1500 °С) соответственно, свидетельствует об их высокой перспективности для авиадвигателестроения. Еще одним достоинством этих материалов является их хорошая технологичность, т. е. возможность формообразования стандартными методами механической обработки.

## 2. Получение МАХ-фаз

МАХ-фаза  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  впервые была синтезирована В. Ещенко и Х. Новотным еще в 1967 г. в Венском университете [12]. В 1972 г. группой ученых из Германии [13] были получены пленки этой фазы CVD-методом из газовой фазы, содержащей хлориды титана, кремния и углерода, и впервые было показано, что МАХ-фаза  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  является аномально пластичным для обычных карбидов веществом. Процесс синтеза МАХ-фаз  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ ,  $\text{Ti}_2\text{AlN}$ ,  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ ,  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  и др. хорошо отработан в Дрессельском университете (США) М. Барзоу и Эль-Рахи с сотрудниками методом горячего изостатического прессования из смеси тонкодисперсных порошков (2—10 мкм) титана, углерода и карбида кремния с соотношением компонентов (3:1:1 и 5:2:1), а так-

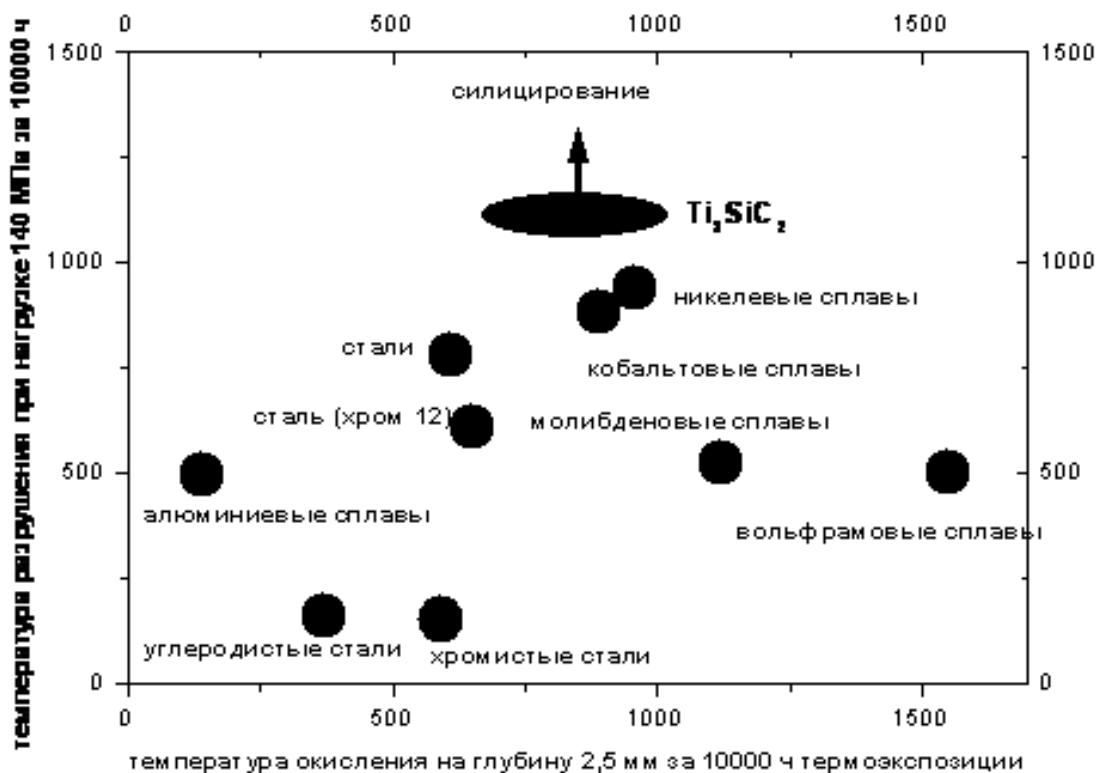


Рис. 1. Диаграмма сопоставления температуры разрушения при нагрузке 140 МПа за 10000 ч ( $T_p$ ) и температуры окисления на глубину 2,5 мм за 10000 ч ( $T_o$ ) для различных материалов

же в Институте перспективных технологий Нагойя (Япония) З.Н. Саном, С. Янгом и Х.Хашибо методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в интервале температур 1200–1700 °С при давлении аргона 50–300 МПа [14–16]. Авторами [14–16] налажено производство объемных заготовок размером более 1 м<sup>3</sup> с низкой пористостью 98–99,5 %, при этом было установлено, что промежуточной фазой при образовании  $Ti_3SiC_2$  во всех случаях являлся силицид  $Ti_5Si_3$ .

### 3. Свойства МАХ-фаз

Физические свойства МАХ-фаз при низких температурах до 20 °С были определены в работах [17–19] и систематизированы в докторской диссертации

П. Финкеля [20]. В табл. 1 приведены данные о механических свойствах некоторых МАХ-материалов при 20 °С в сравнении с аналогичными свойствами карбида титана, молибдена и титана, а в табл. 2 представлены значения коэффициентов термического расширения этих веществ. Видно, что  $Ti_3SiC_2$  обладает свойствами как металлов, так и керамик. Микроструктура МАХ-материалов, синтезированных методами порошковой металлургии (горячего изостатического прессования, СВС и импульсно-разрядного синтеза), имеет слоистую природу и в зависимости от температуры и времени синтеза может быть тонкодисперсной и крупнокристаллической.

Таблица 1

Механические свойства МАХ-материалов при 20 °С

Вещество	Модуль Юнга, ГПа	Модуль сдвига, ГПа	Коэффициент Пуассона	Плотность, г/см <sup>3</sup>
$Ti_3SiC_2$	322±2	133,6±0,8	0,200±0,007	4,52
$Ti_3AlC_2$	297,5±2	124±2	0,200±0,007	4,20
$Ti_4AlN_3$	310±2	127±2	0,220±0,007	4,70
TiC	456-500	193±1	0,18±0,01	4,92
α-Ti	116±2	43,6±1	-	4,50
β-Ti	126±2	19±1	-	-
Mo	318±2	122±1	-	10,2

Коэффициенты термического расширения некоторых МАХ-материалов

Вещество	Ti <sub>2</sub> AlC	Ti <sub>2</sub> AlN	Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	Ti <sub>4</sub> AlN <sub>3</sub>	TiC	Ti
α <sub>a</sub> (K <sup>-1</sup> )	7,1±0,3	8,6±0,2	8,6±0,3	9,6±0,3	7,4±0,2	8,9±0,1
α <sub>c</sub> (K <sup>-1</sup> )	10±0,5	7,0±0,5	9,7±0,6	8,8±0,5	7,4±0,5	-

Так, в [18] методом импульсно-разрядного синтеза была получена структура, содержащая два типа зерен (аксиальные и удлиненные). Зерна аксиальной формы были как бы внедрены в аксиальные матричные зерна, характеризующиеся гетерогенной дуплетной микроструктурой. Удлиненные зерна простираются до 50 мкм в длину, не превышая в ширину 10–15 мкм, в то время как средний размер аксиальных зерен составляет 5 мкм. Слоистая природа внутри удлиненных зерен синтезированного Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> проиллюстрирована в [18]. В этой же работе впервые были проведены усталостные испытания полученных механической обработкой из компактного материала Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> круглых образцов (19,5×2,5 мм) с частотой нагружения 20 Гц при контроле нагрузки в виде отношения минимальной к максимальной амплитуде (R).

Целью проведенных испытаний было металлографическое исследование поведения усталостных трещин при циклическом нагружении, причем методически испытания были реализованы следующим образом: испытания начинались при нагрузке 500 МПа с последующим ее повышением на 16,7 МПа, после того как образец отстоял 10<sup>5</sup> циклов без заметного роста зародившейся на начальной стадии трещины. В начальный период испытаний всегда фиксировалось образование усталостной трещины или даже нескольких трещин, однако их рост очень быстро замедлялся и полностью прекращался вплоть до повышения нагрузки. При этом максимальная скорость роста трещины достигала 10<sup>-10</sup> м/цикл. Возможные механизмы развития усталостной трещины: «внутригранульное» разрушение, отклонение от первоначального направления роста и расщепление трещины. Анализ полученных в [18] данных позволил авторам сделать заключение об адекватном механизме развития усталостных трещин в деталях, изготовленных из МАХ-материалов и типичных структурных керамик. Высокое сопротивление усталостным нагрузкам объектов исследования из Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> обусловлено гетерогенностью сформированной пластинчатой микроструктуры МАХ-материала, что может приводить к интенсивной диссипации энергии в окрестности микродефектов, к отклонению от первоначального направления роста, ветвлению трещин и

даже, в некоторых случаях, развитию трещин через целое отдельное зерно. Последнее, впрочем, реализуется лишь при экстремально высоких нагрузках. Более того, усталостные свойства образцов из крупнокристаллического Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> лежат в интервале усталостных характеристик, зафиксированных в идентичных условиях для образцов-свидетелей из металлов и интерметаллидов. Тем не менее вывод о высоких усталостных характеристиках изделий из МАХ-материалов, который был сделан М. Барзоу [18], представляется преждевременным, так как до сих пор не было проведено высокочастотных (3000–5000 Гц) испытаний, как при комнатной, так и при рабочих температурах. Такие испытания являются более показательными из-за отсутствия или незначительности влияния окислительных процессов на процесс зарождения усталостной трещины при нагружении.

Испытания на ползучесть образцов из Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> при растяжении были осуществлены М. Радовичем, М. Барзоу и Эль-Рахи [21] в зависимости от температуры, скорости нагружения и размера зерна. Результаты этих испытаний в температурном интервале 20–1200 °С и нагрузках от 10 до 100 МПа показали, что ползучесть характеризуется тремя режимами: первичным, вторичным, когда скорость ползучести минимальна ε'<sub>min</sub>, и третичным. Для промежуточного режима ε'<sub>min</sub> описывается уравнением

$$\epsilon'_{\min}(c) = \epsilon_0 \exp(17 \pm 1)(\sigma / \sigma_0)^{2,0 \pm 0,1} \times \exp\{(458 \pm 2, \text{ кДж/моль}) / RT\}, \quad (1)$$

где σ<sub>0</sub> = 1 МПа и ε<sub>0</sub> = 1 с.

Время до разрушения может быть вычислено из выражения:

$$t_f = \exp(-2,0 \pm 0,3)\epsilon'_{\min}^{-1}. \quad (2)$$

Анализ полученных экспериментальных данных позволил авторам [21] сделать следующие выводы:

- 1) лимитирующим механизмом деформации является переползание дислокаций;
- 2) высокая анизотропия пластических свойств Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> приводит к формированию больших внутренних напряжений при растяжении;

3) ползучесть определяется соотношением между скоростями генерации и диссипации этих внутренних напряжений;

4) при высоких температурах и небольших скоростях нагружения внутренние напряжения могут диссипировать, в результате чего материал становится более пластичным.

Образцы с крупнокристаллической микроструктурой характеризовались, по сравнению с образцами с высокодисперсной микроструктурой (3–5 мкм), меньшими скоростями ползучести, и значения их долговечности были заметно выше.

Т. Жен, М. Барзоу, М. Радович и др. [22] исследовали влияние типа микроструктуры  $Ti_3SiC_2$  (тонкодисперсной и крупнокристаллической) на ползучесть при сжатии на воздухе в интервале температур 1100–1300 °С. Как и после испытаний на растяжение [19], был сделан вывод о существовании трех режимов ползучести: первичный, квазистабильный и третичный. Было показано, что скорость ползучести при низких напряжениях практически не зависит от размера зерна, а экспоненты напряжений незначительно отличаются от соответствующих значений, зафиксированных в [19] при испытаниях на растяжение (1,9 и 2,2 для образцов с тонкодисперсной и крупнокристаллической микроструктурами соответственно). При этом режиме ползучести  $\epsilon'_{min}$  при сжатии более чем на порядок ниже, чем при растяжении. Например, при 1200 °С и 50 МПа для образцов с тонкодисперсной микроструктурой  $\epsilon'_{min} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  при растяжении и  $\epsilon'_{min} = 3,5 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$  при сжатии. Другими словами  $Ti_3SiC_2$  имеет значительно большее сопротивление ползучести при сжатии, чем при растяжении.

Авторами [19] впервые было показано, что при относительно высоких нагрузках и температурах для образцов с тонкодисперсной микроструктурой увеличивается экспонента напряжений. Последнее предполагает изменение механизма деформации от переползания дислокаций к росту субкритических трещин. Удивительно, что образцы с тонкодисперсной микроструктурой оказались более стойкими к деформации и разрушению, чем образцы с крупнокристаллической микроструктурой. Причину этого авторы [19, 21] увидели в более высокой склонности крупных зерен к сколу и расщеплению.

М. Барзоу с сотрудниками [22] определил микротвердость поверхности образцов из  $Ti_3SiC_2$  при нагрузке до 500 мН, используя сферический алмазный индентор диаметром 13,5 мкм. Было изучено влияние кристаллографической ориентации на микротвердость. В одной серии кристаллов  $Ti_3SiC_2$

базовые плоскости были параллельны поверхности, в другой — перпендикулярны, при этом получаемые кривые «нагрузка — глубина проникновения индентора» конвертировались в кривые «нагрузка — деформация». Было установлено, что для образцов, которые нагружались по нормали к оси «с», характерно линейно-упругое поведение, описываемое модулем Юнга в 320 ГПа, с отчетливо видимым полем отпечатка, откуда определялась твердость, составлявшая 4,5 ГПа. Когда нагрузка была параллельна оси «с», начальный отклик был тоже линейно-упругий, а твердость равнялась 4 ГПа. Таким образом, микротвердость образцов из  $Ti_3SiC_2$  существенно ниже микротвердости, измеренной с поверхности кристаллитов карбидов и силицидов.

Жаростойкость образцов-свидетелей из  $Ti_3SiC_2$  впервые была определена С. Янгом, З. Саном и Х. Хашимото и др. при 1000 °С на воздухе в работе [24]. Поверхность образцов из  $Ti_3SiC_2$  в этой работе после выдержки на воздухе при 1000 °С различные промежутки времени исследовалась методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Было показано, что на начальной стадии окисления на поверхности образца образуются мелкодисперсные выделения оксида титана  $TiO_2$ , а затем оксида кремния  $SiO_2$ . Таким образом было показано, что механизм окисления  $Ti_3SiC_2$  точно такой же, как и механизм окисления силицидов титана  $Ti_5Si_3$  и  $TiSi_2$ . М. Барзоу с сотрудниками [24] исследовал кинетику окисления образцов на основе МАХ-фаз  $Ti_3SiC_2$  и  $Ti_2AlC$ . Результаты, опубликованные в [24], показали, что жаростойкость  $Ti_3SiC_2$  и  $Ti_2AlC$  сравнима с жаростойкостью известного в России покрытия СДП-2 (Ni-Cr-Al-Y), используемого для защиты лопаток турбины ГТД от газовой коррозии при высоких температурах.

Проведенный в настоящей работе критический анализ опубликованных данных позволяет сделать заключение о достаточно высоких усталостных и коррозионных свойствах, а также жаропрочности МАХ-материалов. В то же время необходимо подчеркнуть некорректность сравнительного анализа свойств МАХ-материалов со свойствами жаропрочных сплавов, проведенного М. Барзоу в своих публикациях, поскольку образцы, изготовленные из анализируемых материалов, не могли иметь адекватную поверхность, так как были изготовлены с использованием различных технологических процессов. Кроме того, сравнительные испытания должны проводиться в совершенно адекватных условиях.

#### 4. Получение покрытий на основе МАХ-фаз

У нас в стране и за рубежом уже более 20 лет проводят исследования по разработке эрозионно-коррозионно-стойких покрытий для деталей из жаропрочных титановых сплавов. Результаты этих исследований показали, что наилучшими эксплуатационными свойствами деталей из титановых сплавов обладают изделия, на поверхность которых нанесены эрозионно-коррозионно-стойкие нанопокрытия на основе МАХ-фаз систем титан — кремний — бор и титан—алюминий—углерод. В то же время на практике чаще всего используются покрытия из нитридов титана и циркония, что, несмотря на неудовлетворительную адгезию покрытия к подложке и снижение усталостной прочности деталей с такими покрытиями, обусловлено удовлетворительной технологичностью их нанесения. То, что покрытия на основе МАХ-фаз систем титан — кремний — углерод, титан — кремний — азот, титан — алюминий — углерод и титан — алюминий — азот, а возможно, и титан — кремний — бор практически не используются, связано с трудностями их осаждения с помощью вакуумно-плазменной технологии.

Тонкие пленки на основе МАХ-фаз  $Ti_2AlC$ ,  $Ti_2AlN$ ,  $Ti_3AlC_2$ ,  $Ti_3SiC_2$  и др. были синтезированы магнетронным распылением в условиях ультравысокого вакуума  $6,67 \cdot 10^{-8}$  Па Дж. Палмквистом с сотрудниками в университете Упсала (Швеция) с применением отдельных мишеней из чистых компонентов будущего покрытия (титан, алюминий, кремний, углерод или карбид титана/кремния), а также с использованием многокомпонентной мишени, содержащей соответствующую МАХ-фазу. Скорость осаждения в экспериментах Дж. Палмквиста составляла всего 3 нм/мин. Пленки толщиной 20—50 нм осаждали при различных температурах (30—900 °С) на подложки из  $\alpha-Al_2O_3$  (0001). После этой операции образцы отжигались при 400 °С в течение 30 мин в высоком вакууме  $6,67 \cdot 10^{-8}$  Па для снятия остаточных напряжений. Физико-химическое состояние сформированных пленок определялось методами рентгеноструктурного анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Было показано, что для получения качественной сплошной пленки  $Ti_3AlC_2$  температура подложки должна превышать 750 °С. Микротвердость сформированных Дж. Палмквистом 50 нм пленок составляла 20 ГПа, а модуль Юнга достигал 260 ГПа [25].

Г. Ремнев и В. Шулов получили тонкие нанокристаллические пленки из  $Ti_2AlC$  толщиной 50 нм на поверхности образцов из сплава ВТ18У при об-

лучении мощным ионным пучком наносекундной длительности с энергией 300 кэВ при плотности ионного тока  $150 \text{ А/см}^2$  за счет конденсации пароплазменного облака, сформированного на начальной стадии действия импульса при реализации механизма абляции компонентов сплава и адсорбированных атомов углерода [26].

Именно при таком режиме облучения авторы [26] зафиксировали максимально высокие значения эксплуатационных характеристик, таких, как усталостная прочность, жаростойкость и сопротивление солевой коррозии, хотя на поверхности было отмечено образование микродефектов в форме кратеров, наличие которых должно снижать эти свойства.

Приведенные здесь данные, а также результаты расчетов по уравнению адсорбции Гиббса свидетельствуют о формировании в поверхностном слое деталей из титановых сплавов остаточных сжимающих напряжений после осаждения покрытий из МАХ-фаз, причем знак остаточных напряжений будет сохраняться и после нагрева до температур эксплуатации (350—450 °С). Наилучшим типом покрытий из МАХ-фаз следует считать покрытия на основе  $Ti_3SiC_2$  и  $Ti_2AlC$ . Эти покрытия обладают высокой термостабильностью (до 1700 °С), жаростойкостью (до 1450 °С) и усталостной прочностью.

При выполнении настоящей работы было принято решение получать МАХ-покрытия следующим способом: прямой СВС-синтез МАХ-фаз с последующим горячим изостатическим прессованием при давлении 140 МПа и температуре 1300—1500 °С (получение компактных объемных образцов, из которых можно изготавливать непосредственно детали), нанесение в вакуумно-дуговых установках с сепарацией плазмы от капельной фракции непосредственно МАХ-покрытий с использованием катодов, приготовленных из порошковых образцов механической обработкой. В Институте порошковой металлургии АНБ были изготовлены образцы содержащие МАХ-фазу ( $Ti_3SiB_2$ ).

Базовыми предпосылками при методическом подходе к выполнению данной работы являлись следующие требования:

- необходимость формирования покрытий на основе МАХ-фаз, которые обладают высоким уровнем прочностных, усталостных, эрозионных и коррозионных свойств, как при низких, так и при высоких температурах (до 1700 °С);

- необходимость увеличения толщины модифицированных поверхностных слоев до 20—25 мкм, что вызвано жесткими условиями эксплуатации авиационной техники;

- необходимость увеличения производительности процесса нанесения покрытий, что определило приоритет выбранных способов обработки поверхности: вакуумно-дуговой метод при сепарации плазмы от капельной фракции и ассистировании процесса осаждения ионной имплантацией;

- необходимость определения целого комплекса эксплуатационных свойств образцов и лопаток с покрытиями (эрозионная стойкость, жаростойкость, коррозионная стойкость в условиях термочиклирования, усталостная прочность при комнатной и рабочей температурах).

### 5. Методы исследования

В качестве объектов исследования на данном этапе выполнения проекта использовались образцы и лопатки компрессора из сплава ВТ6 ( $Ti_6Al_4V$ ). Для реализации процесса нанесения покрытий системы титан—кремний—бор необходимо было закрепить фрагмент материала катода, изготовленного в НИИ порошковой металлургии НАНБ методом СВС при температуре 1500 °С из смеси порошков (Ti; Si; B) в аргоне с последующим горячим прессованием (рис. 2, 3), в специальном держателе для использования в установке для нанесения покрытий.

Осаждение покрытий было реализовано с помощью экспериментального электродугового испарителя с ародным магнитным полем и универсального источника пучка быстрых нейтральных молекул, совмещенного с потоком металлического пара распыляемой ионами аргона мишени.

Сначала проводилась очистка поверхности пучком молекул аргона, затем импульсно-дуговая ионная имплантация составляющих катода при ускоряющем напряжении 25 кВ, плотности тока в импульсе от 0,1 до 1 мА/см<sup>2</sup> и частоте следования импульсов 30 Гц в течение 10 мин, и только после

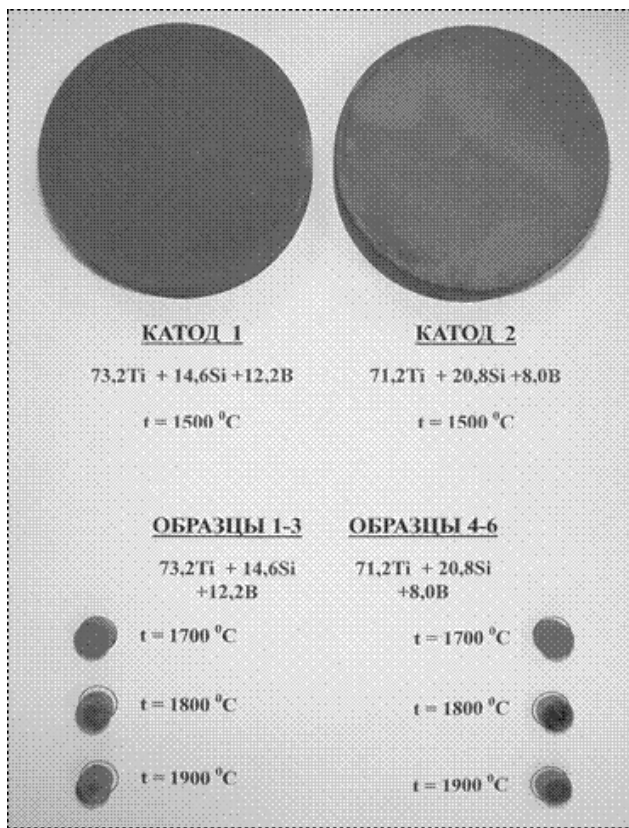


Рис. 2. Внешний вид фрагментов материала системы титан—кремний—бор, изготовленных методом СВС

этого осуществлялся собственно процесс нанесения покрытия при подаче отрицательного потенциала на образцы 400 В. Указанные операции осуществлялись при непрерывном вращении усталостных образцов вокруг их вертикальной оси. Лопатки обрабатывались с одной стороны без вращения. Толщина покрытий варьировалась от 1 до 8 мкм. От лопаток отрезались образцы-свидетели (размером 15×5 мм<sup>2</sup>), на которых определялись толщина покрытий методом оптической металлографии и микротвердость (на приборе ПМТ-3). Образцы прохо-

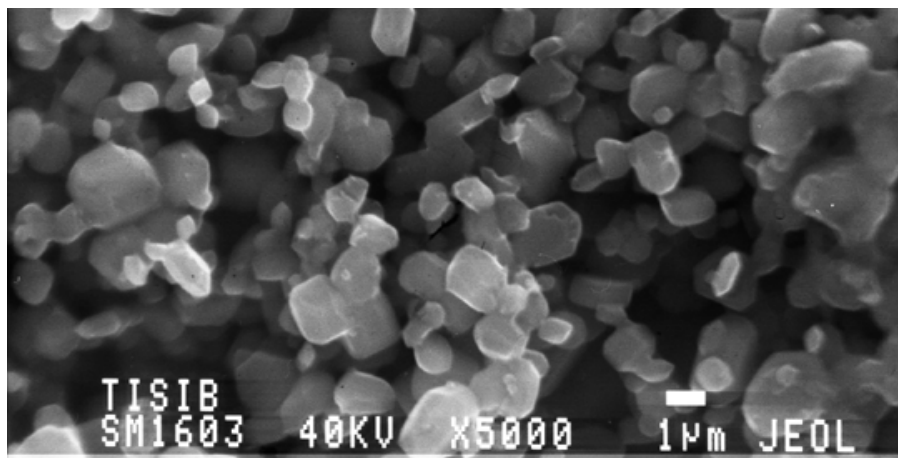


Рис. 3. Микроструктура материала катода, изготовленного методом СВС ( $TiB_2$ ,  $Ti_5Si_3$ ,  $Ti_3SiB_2$ )

дили испытания на усталостную прочность при температуре 25 °С на воздухе и при частоте нагружения 2800—3000 Гц, а также на эрозионную стойкость на стенде МАИ. Физико-химическое состояние материала поверхностных слоев образцов и лопаток с покрытиями определялось методами: электронной оже-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа и оптической металлографии в поляризованном свете. На рис. 4 приведены результаты исследования микроструктуры поверхностных слоев лопаток КВД из сплава ВТ6 с 2-микронным покрытием системы титан—кремний—бор, а на рис. 5 — фрагменты дифрактограмм, зафиксированные с поверхности этих лопаток.

Визуальным осмотром установлено, что сформированные стекловидные покрытия характеризуются полным повторением рельефа поверхности подложки: отчетливо видны риски, царапины и другие дефекты. Модифицированный поверхностный слой состоит из двух зон при общей толщине около 20 мкм: зона 1, представляющая собой рентгено-аморфное покрытие толщиной 1—6 мкм (отчетливо видны два широких «гало», в интервале углов отражения 30—50° и 60—80°, соответствующих фазам  $Ti_3SiB_2$ ,  $Ti_5Si_3$  и  $TiB_2$ ) и зона 2, толщиной 8—12 мкм, формирование которой может быть связано с протеканием процесса СВС непосредственно на подложке при осаждении покрытия с выделением большого количества теплоты. В результате этого в приповерхностном слое происходит высокоскоростной нагрев до температур выше температуры  $\alpha \leftrightarrow \beta$ -превращения и после завершения стадии осаждения покрытия реализуется высокоскоростное охлаждение за счет отвода тепла вглубь мишени.

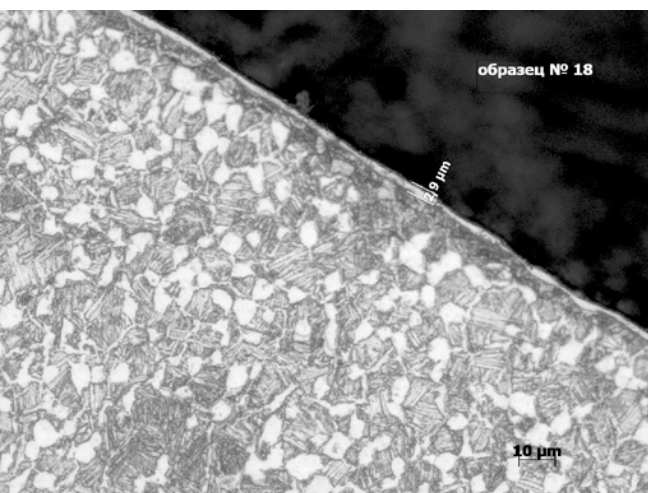


Рис. 4. Микроструктура материала в поверхностном слое лопатки из сплава ВТ6 с покрытием титан—кремний—бор

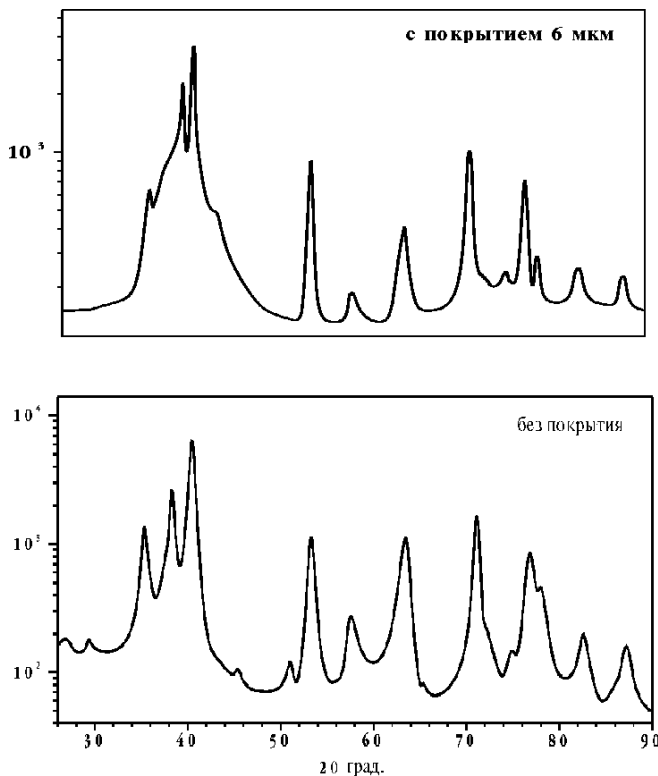


Рис. 5. Фрагменты дифрактограмм, зафиксированные с поверхности лопатки из сплава ВТ6 с покрытием титан—кремний—бор (в нижней части рисунка представлены данные для лопатки без покрытия) —  $Cu_{K\alpha}$  излучение с монохроматором

Кроме того, проводилось исследование физико-химического состояния поверхностных слоев методами ЭОС и РСА (рис. 6). Был реализован только качественный анализ с поверхности покрытий. При этом анализировалась форма пиков и определялось их местоположение на оси энергии.

Видно, что в поверхностном слое покрытия присутствует МАХ-фаза  $Ti_3SiB_2$ , что, кроме того, проявляется в относительно невысоких величинах

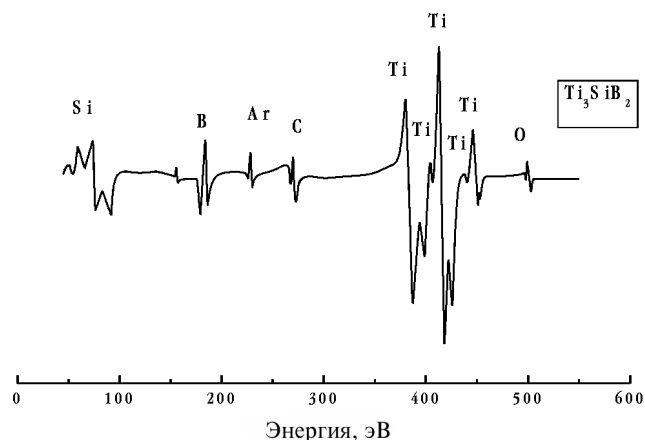


Рис. 6. Оже-спектр, зафиксированный с поверхности образцов с покрытием системы титан—кремний—бор



микротвердости покрытия, значения которой изменяются от 4,5 до 12 ГПа.

Результаты эрозионных и усталостных испытаний образцов с покрытиями представлены на рис. 7 и в табл. 3. Наибольший интерес представляют результаты усталостных испытаний, из которых следует, что сформированное покрытие препятствует выходу усталостных трещин, зародившихся в подповерхностном слое, непосредственно на поверхность. Это тем более удивительно потому, что толщина покрытий невелика. Последнее может быть объяснено присутствием в покрытии МАХ-фазы и низкой дисперсностью материала. Видно, что усталостная трещина неоднократно останавливалась и

изменяла направление своего развития, как это было отмечено М. Барзоу при изучении усталостного поведения слоистых МАХ-материалов [17].

### Выводы

В результате критического анализа опубликованных данных по проблеме получения и исследования свойств нового класса материалов (МАХ-фаз) установлено, что кардинальное повышение эрозионных, коррозионных и прочностных свойств деталей, изготавливаемых из жаропрочных сплавов, удастся обеспечить за счет нанесения на поверхность нанокристаллических покрытий системы титан—кремний—бор на основе МАХ-фаз вакуумно-плазменным методом с сепарацией плазмы от капельной фракции при ассистировании процесса ионной имплантацией этих элементов. Решение этой проблемы стало возможным только в настоящее время, что обусловлено созданием уникального, не имеющего аналогов оборудования для электронно-лучевой и ионно-лучевой обработки.

### Библиографический список

1. *Каблов Е.Н.* Перспективные материалы для двигателей нового поколения // Восьмой Международный салон «Двигатели-2004»: Тезисы докладов научно-технического конгресса по авиадвигателестроению. Симпозиум «Новые материалы и технологические процессы для перспективных ГТД», 12-15 апреля 2004, Москва, ВИАМ. С. 2-3.
2. *Щербakov А.* К вопросу об истребителе пятого поколения // Крылья Родины. 2006. 2. С. 6-8.
3. *Barsoum M.* The Mn+1AX<sub>n</sub> phases: a new class of solids // Prog. Solid St. Chem. 28. 2000. p. 201-281.
4. *Barsoum M.W. and Radovic M.* Mechanical properties of the MAX phases // Encyclopedia of Materials: Science and Technology. ISBN: 0-08-043152-6. p. 1-16.
5. *Farber L., Levin I., Barsoum M.W., El-Raghy T., Tzenov T.* High-resolution transmission electron microscopy of some Ti<sub>n+1</sub>AX<sub>n</sub> compounds (n=1, 2; A=Al; X=C or N) // J. of Applied Physics. 86 (5). 1999. p. 2540-2543.
6. *Barsoum M.W. and El-Raghy T.* The MAX phases: unique new carbide and nitride materials // The scientific research society. American scientist. 89. July-August 2001. p. 334-343.
7. *Stoltz S.E., Starnberg H.I., Barsoum M.W.* Core level and Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> by high resolution photoelectron spectroscopy // J. Physics and Chemistry of Solids. 64. 2003. p. 2321-2328.
8. *Barsoum M.W. and El-Raghy T.* Processing and characterization of Ti<sub>2</sub>AlC, Ti<sub>2</sub>AlN<sub>2</sub>, Ti<sub>2</sub>AlC<sub>0,5</sub>N<sub>0,5</sub> //

Таблица 3

Результаты высокочастотных усталостных испытаний при 25 °С на воздухе (предел выносливости исходных образцов без покрытия на базе 2·10<sup>7</sup> циклов равен 250 ± 20 МПа) и эрозионных испытаний (продолжительность экспозиции τ, сорт частиц — кварцевый песок размером 80 мкм, скорость и угол соударения равны 200 м/с и 90° соответственно) образцов из сплава ВТ6 после нанесения покрытий системы титан—кремний—бор

№	Толщина, мкм	Унос материала, мкм	Число циклов	Нагрузка, МПа
1	1	1,2	1,9x10 <sup>8</sup>	350
2	1	1,0	3x10 <sup>5</sup>	372
3	4	0,8	3,8x10 <sup>7</sup>	367
4	4	0,9	1,2x10 <sup>7</sup>	382
5	5	1,0	9,3x10 <sup>8</sup>	371
6	5	0,8	3,6x10 <sup>7</sup>	390
7	6	1,1	2x10 <sup>9</sup>	387
8	6	1,0	1,1x10 <sup>9</sup>	390

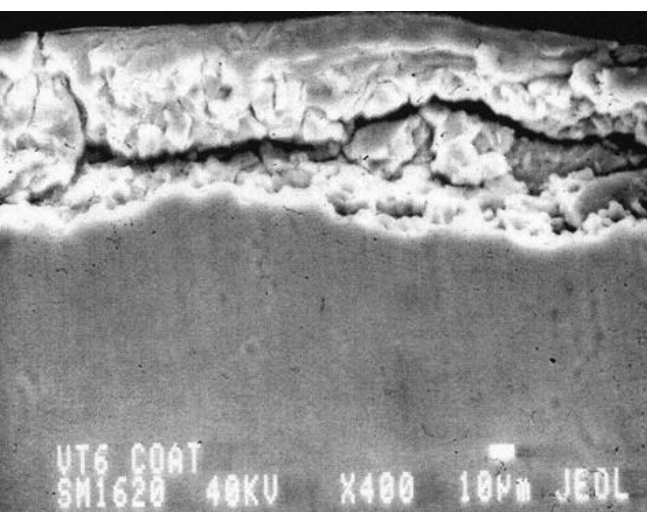


Рис. 7. СЭМ-изображение поверхностного слоя образца с 8-микронным покрытием после завершения усталостных испытаний

J. Metallurgical and materials transactions, 31A. 2000. p. 1857-1865.

9. *Procopio A.T., El-Raghy T., Barsoum M.W.* Synthesis of  $Ti_4SiC_3$  and phase equilibria in the TiAlN system // J. Metallurgical and materials transactions, 31A. 2000. p. 373-378.

10. *A. Murugaiah, A. Souchet, T. El-Raghy, M.W. Barsoum, M. Radovic, M. Sundberg.* Tape casting, pressureless sintering, and grain growth in  $Ti_3SiC_2$  compacts // J. American ceramic society. 87 (4) 2004. p. 550-556.

11. *Z.F. Zhang, Z.M. Sun, H. Hashimoto.* Low temperature synthesis of  $Ti_3SiC_2$  from Ti/SiC/C powders // J. Material science and technology. 20. 2000. p. 1252-1256.

12. *W. Jeitschko and H. Novotny.* Die Kristallstruktur von  $Ti_3SiC_2$  — Ein Neuer omplxcarbide-Typ. // Monatchrift für Chemie 98. 1967. p. 329-337.

13. *J.J. Nickl., K.K. Schweitzer, P. Luxenburg.* Gasphasenabscheidung im systeme Ti-Si-C // J. Less common metals. 6. 1972. p. 335-353.

14. *Z.M. Sun, R. Ahuja, Sa Li, J. M. Schneider.* Structure and bulk modulus of  $M_2AlC$  ( $M=Ti, V,$  and  $Cr$ ) // J. Applied physics letters. 83 (6) 2003. p. 1-3.

15. *Z.F. Zhang, Z.M. Sun, H. Hashimoto.* Deformation and fracture behavior of ternary compound  $Ti_3SiC_2$  at 25-1300 °C // J. Materials letters. 57. 2003. p. 1295-1299.

16. *Z.F. Zhang, Z.M. Sun, H. Hashimoto, T. Abe.* A new synthesis reaction of  $Ti_3SiC_2$  from Ti/ $TiSi_2$ /TiC powder mixtures through pulse discharge sintering technique // J. Mat. Res. Innovat. 5. 2002. p. 185-189.

17. *M.W. Barsoum and T. El-Raghy.* Processing and mechanical properties of  $Ti_3SiC_2$ : 1. Reaction path and microstructure evolution // J. American ceramics society. 82 (10) 1999. p. 2849-2854.

18. *Z.F. Zhang, Z.M. Sun, Z.G. Wang, Q.S. Zang, Z.F. Zhang.* Cyclic fatigue crack propagation behavior of  $Ti_3SiC_2$  synthesized by pulse discharge sintering technique // J. Scripta materialia. 49. 2003. p. 87-92.

19. *Z.M. Sun, A. Murugaiah, T. Zhen, A.Q. Zhou, M.W. Barsoum.* Microstructure and mechanical properties of porous  $Ti_3SiC_2$  // J. Acta materialia. 53. 2005. p. 4359-4366.

20. *Z.F. Zhang, Z.M. Sun, H. Hashimoto, Y.H. Park, T. Abe.* Oxidation of  $Ti_3SiC_2$  at air // J. Oxidation of metals. 59 (1/2) 2003. p. 155-165.

21. *M.W. Barsoum, L.H. Ho-Due, M. Radovic and T. El-Raghy.* Long time oxidation study of  $Ti_3SiC_2, Ti_3SiC_2/SiC$  and  $Ti_3SiC_2/TiC$  composites in air // J. of the electrochemical society. 150 (94). 2003. p. B166-B175.

22. *M. Radovic, M.W. Barsoum, T. El-Raghy, S.M. Wiederhorn.* Tensile creep of coarse-grained  $Ti_3SiC_2$  in the 1000-1200 °C temperature range // J. Alloy and compounds. 361. 2003. p. 2990312.

23. *M. Radovic, M.W. Barsoum, T. El-Raghy, S.M. Wiederhorn, W.E. Luecke.* Effect of temperature, strain rate and grain size on the mechanical response of  $Ti_3SiC_2$  in tension // J. Acta materialia. 50. 2002. p. 1297-1306.

24. *Z.F. Zhang, Z.M. Sun, H. Hashimoto, H. Zhang.* Micron-scale deformation and damage mechanisms of  $Ti_3SiC_2$  crystals induced by indentation // J. Advanced engineering materials. 6 (12) 2004. p. 980-983.

25. *J-P. Palmquist and U. Jansson.* Magnetron sputtered epitaxial single-phase  $Ti_3SiC_2$  thin films // J. Applied physics letters. 81 (5). 2002. p. 835-837.

26. *G.E. Remnev and V.A. Shulov.* Application of high power pulsed ion beams // J. Laser and Particle Beams. 14 (4). 1993. p. 707-748.