

УДК 621.795

ЖАРОСТОЙКОСТЬ МНОГОЭЛЕМЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ**¹Платонова Е.С., ²Бучинскас В., ³Юров В.М., ³Гученко С.А.**¹*Карагандинский государственный технический университет, Караганда, e-mail: danilina1969@list.ru;*²*Вильнюсский технический университет им. Гедиминаса, Вильнюс, e-mail: Vytautas.Bucinskas@vgtu.lt;*³*Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Караганда, e-mail: exciton@list.ru*

В работе приведены экспериментальные результаты по структуре и жаростойкости многоэлементных покрытий. Для нанесения покрытий использовались композиционные катоды, полученные методом индукционного плавления. Использован ионно-плазменный метод нанесения покрытия. Элементный состав покрытия определялся из энергодисперсионных спектров, полученных на электронном микроскопе. Типы возникающих структур при ионно-плазменном нанесении покрытий не столь многообразны, как, например, при кристаллизации сплавов. В основном наблюдается глобулярная структура и, реже, незамкнутые диссипативные и ячеистые структуры. По потере массы покрытия после термической обработки при 1100 °С в течении 15 часов определена его жаростойкость. Показано, что жаростойкость покрытия непосредственно связана с его поверхностной энергией. Предложена модель и получены формулы, позволяющие прогнозировать тепловые свойства вновь синтезируемых покрытий.

Ключевые слова: покрытие, структура, жаростойкость, поверхностная энергия**HEAT-RESISTANT MULTIPLE COATINGS****¹Platonova E.S., ²Buchinskas V., ³Yurov V.M., ³Guchenko S.A.**¹*Karaganda State Technical University, Karaganda, e-mail: danilina1969@list.ru;*²*Vilnyusky Technical University named after Gediminas, Vilnyus, e-mail: Vytautas.Bucinskas@vgtu.lt;*³*Karaganda State University, named after E.A. Buketov, Karaganda, e-mail: exciton@list.ru*

The paper presents experimental results on the structure and heat resistance of multi-coatings. Used for coating composite cathodes obtained by induction melting. Used ion-plasma coating method. The elemental composition of the coating was determined from the energy-dispersive spectra obtained with an electron microscope. The types of structures arising during ion-plasma deposition of coatings is not as diverse as, for example, during crystallization alloys. Basically there globular structure and, rarely, unclosed dissipative and cellular structures. As the coating weight loss after heat treatment at 1100 °C for 15 hours is defined by its heat resistance. It is shown that the heat resistance of the coating is directly related to its surface energy. A model is proposed and obtained formulas that predict the thermal properties of the newly synthesized coatings.

Keywords: coating, structure, heat resistance, surface energy

Под жаростойкостью понимают способность материала сопротивляться химическому разрушению при высоких температурах. Уже в 80-х годах прошлого столетия стало понятно, что необходимо идти не по пути создания специальных жаростойких сплавов, а создавать различные технологии нанесения жаростойких покрытий на детали механизмов и машин, работающих в экстремальных условиях [1].

В последующие годы интерес к жаростойким материалам и покрытиям продолжал расти в связи с развитием ракетной и космической техники, энергетики и т.д. [2, 7–10].

В настоящей работе не ставится цель получения жаростойких покрытий. Используя многоэлементные покрытия, мы хотели бы показать связь между жаростойкостью и поверхностной энергией покрытия, а также дать методику расчета поверхностной энергии (поверхностного натяжения) осаждаемых покрытий, используя результаты, полученные в работе [4].

Материалы и методы исследования

Для нанесения покрытий на сталь 45 ионно-плазменным методом на установке ННВ-6.6И1 использовались композиционные катоды, полученные методом индукционного плавления. Количественный анализ элементного состава композиционных катодов проводился на электронном микроскопе JEOL JSM-5910 и представлен в табл. 1.

Таблица 1

Результаты расчета стехиометрии компонентов

Катод	Химическая формула по данным анализа
Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al	$\text{CrMn}_{4,32}\text{Si}_{4,64}\text{Cu}_{5,26}\text{Fe}_{18,39}\text{Al}_{67,85}$
Zn-Al	$\text{ZnAl}_{65,45}$
Mn-Fe-Cu-Al	$\text{MnFe}_{10,07}\text{Cu}_{17,37}\text{Al}_{47,19}$
Fe-Al	$\text{AlFe}_{43,04}$

Для исследования поверхности покрытий в наномасштабе нами использовался атомно-силовой микроскоп NT-206. Испытания на жаростойкость проводились по ГОСТ 6130-71. Перед началом испытаний все исследуемые образцы были тщательно очищены. Сами испытания на жаростойкость проводились в электрических печах сопротивления типа Г-30 в атмосфере воздуха, с автоматической регулировкой

температуры с точностью $\pm 10^\circ\text{C}$. При проведении испытаний использовались специальные керамические тигли. Образцы помещались в тигель, который затем отправлялся в печь.

Жаростойкость оценивалась по массе окислившегося материала. Взвешивание образцов до и после термической обработки проводилось на аналитических весах с точностью до 0,1 мг.

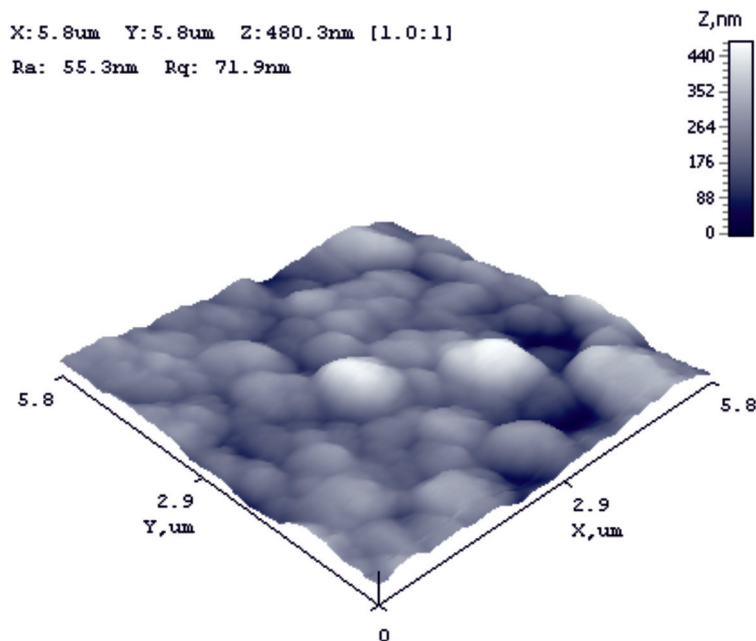


Рис. 1. АСМ изображение покрытия Zn-Al

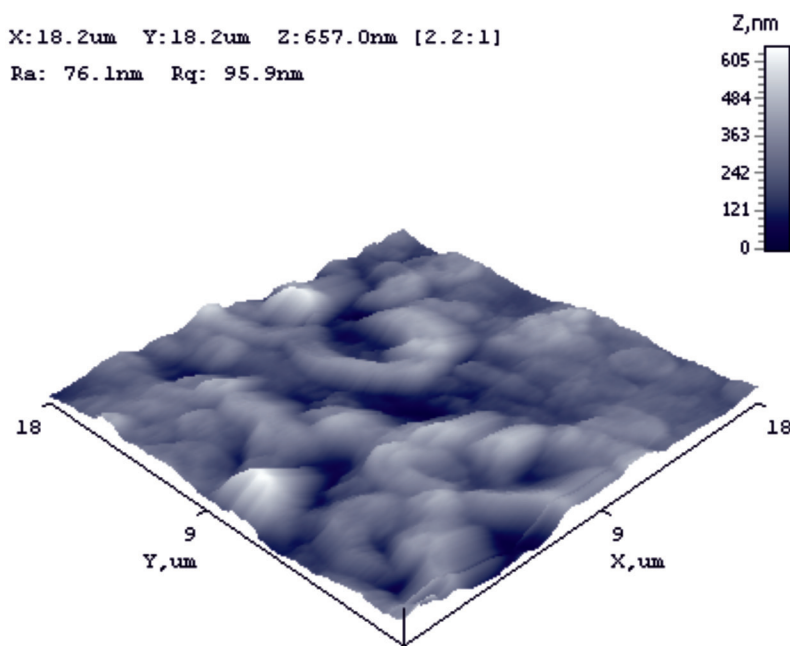


Рис. 2. АСМ изображение покрытия Fe-Al

Результаты исследования и их обсуждение

Структура покрытий Zn-Al и Fe-Al, полученная на атомно-силовом микроскопе, (АСМ) показана на рис. 1–2. В первом случае наблюдается глобулярная структура. Такая же структура наблюдается и для покрытий Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al и Mn-Fe-Cu-Al.

Во втором случае наблюдается незамкнутая диссипативная структура. Типы возникающих структур при ионно-плазменном нанесении покрытий не столь многообразны, как, например, при кристаллизации сплавов. В основном наблюдается глобулярная структура и, реже, незамкнутые диссипативные и ячеистые структуры.

В табл. 2 представлены результаты испытаний покрытий на жаростойкость.

Таблица 2

Потеря массы покрытия после термической обработки при 1100 °С в течении 15 часов

Покрытие	Масса окислевшегося покрытия, мг
Образец без покрытия	56,8
Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al	4,2
Zn-Al	5,6
Mn-Fe-Cu-Al	6,8
Fe-Al	14,2

Из табл. 2 следует, что наибольшей жаростойкостью из исследованных нами покрытий обладает покрытие Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al, а наименьшей – Fe-Al. Тем не менее, любое из приведенных выше покрытий значительно увеличивает жаростойкость основы (металлической подложки).

Термодинамическая модель

Если в качестве функции отклика Φ из работы [5] взять жаростойкость χ , то получим:

$$\chi = \frac{kT}{C_1} \cdot \frac{A}{G^0}, \quad (1)$$

где A – работа «внешних сил», T – температура, G^0 – потенциал Гиббса массивного образца металла (для чистого металла – это энергия Ферми E_F), k – постоянная Больцмана, C_1 – постоянная.

Работа «внешних сил» для поверхности и тонких пленок равна энергии их разрушения, т.е. $A = \sigma \cdot S$, где σ – поверхностное натяжение, S – удельная поверхность.

Таким образом, жаростойкость тем больше, чем больше их поверхностная энергия (поверхностное натяжение). В табл. 3 приведены значения поверхностного натяжения исследованных покрытий, полученные по методике [4]. Корреляция между табл. 2 и 3 существует.

Поскольку $G^0 = a + bT + cT^2$, то температурной зависимостью χ можно пренебречь и записать (1) для однокомпонентного покрытия в виде:

$$\chi = C \cdot \sigma / E_F, \quad (2)$$

где C – некоторая постоянная.

Для многоэлементного покрытия, когда не происходит выделение отдельных фаз, будем иметь:

$$\chi = C \cdot \left(\sum_i X_i \cdot \sigma_i / E_{F_i} \right), \quad (3)$$

где X_i – мольная или атомная доля соответствующего элемента в покрытии.

Таблица 3

Поверхностное натяжение
многоэлементных покрытий

Покрытие	Поверхностное натяжение, Дж/м ²
Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al	1,019
Zn-Al	0,594
Mn-Fe-Cu-Al	0,446
Fe-Al	0,314

Многоэлементные однофазные покрытия получены, например, в работе [3]. В случае наличия отдельных фаз в покрытии (нитридных, сульфидных и т.д.), формулой (3) пользоваться нельзя. В этом случае можно воспользоваться нашей работой [6], где определены значения поверхностного натяжения для нитридов, сульфидов, окислов и т.д. большей части элементов периодической системы Менделеева.

Определение поверхностного натяжения твердых тел – сложная задача, поэтому можно воспользоваться универсальным соотношением [4]:

$$\sigma = 0,7 \cdot T_{пл}, \quad (4)$$

где $T_{пл}$ – температура плавления металла, которая определена с большой точностью для всех элементов.

Заключение

Полученные в настоящей работе формулы, позволяют целенаправленно

синтезировать покрытия с заданными термическими свойствами. Основная проблема состоит в генерации многоэлементных плазменных потоков. В большинстве случаев эта проблема не вызывает принципиальных затруднений.

Работа выполнена по программе МОН РК 055 «Научная и/или научно-техническая деятельность», подпрограмма 101 «Грантовое финансирование научных исследований».

Список литературы

1. Мовчан Б.А., Малашенко И.С. Жаростойкие покрытия, осаждаемые в вакууме. – Киев: Наукова думка, 1983. – 232 с.
2. Мубояджян С.А., Лесников В.П., Кузнецов В.П. Комплексные защитные покрытия турбинных лопаток авиационных ГТД. – Екатеринбург: Изд-во «Квист», 2008. – 208 с.
3. Соболев О.В., Андреев А.А., Горбань В.Ф. и др. О воспроизводимости однофазного структурного состояния многоэлементной высокоэнтропийной системы Ti-V-Zr-Nb-

Hf и высокотвердых нитридов на ее основе при их формировании вакуумно-дуговым методом // Письма в ЖТФ. – 2012. – Т. 38, Вып. 13. – С. 40–47.

4. Юров В.М., Лауринас В.Ч., Гученко С.А., Завацкая О.Н. Поверхностное натяжение упрочняющих покрытий // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2014. – № 1. – С. 33–36.

5. Юров В.М. Термодинамика люминесцирующих систем // Вестник КарГУ, сер. Физика. – 2005. – № 3 (39). – С. 13–15.

6. Юров В.М., Портнов В.С., Лауринас В.Ч. и др. Размерные эффекты и физические свойства малых частиц и тонких пленок. – Караганда: Изд-во Казахстанско-Российского ун-та, 2013. – 116 с.

7. Davis J.R. (Ed.) Heat Resistant Materials. – ASM International, 1997. – 591 p.

8. Gao W., Li Zh. (Eds.) Developments in High Temperature Corrosion and Protection of Materials. – Woodhead Publishing Ltd, 2008. – 658 p.

9. Madhusudana Chakravarti V. Thermal Contact Conductance. – Springer International Publishing Switzerland, 2014. – XVIII. – 260 p.

10. Reed R.C. The Superalloys: Fundamentals and Applications. – Cambridge University Press, 2006. – 372 p.