

УДК 621.9.048.4 : 621.793.18 : 620.17

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-4-92-103

Гибридная технология осаждения твердых износостойких покрытий, сочетающая процессы электроискрового легирования, катодно-дугового испарения и магнетронного напыления

© 2018 г. **А.Н. Шейко, К.А. Купцов, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, Е.А. Левашов, Д.В. Штанский**

Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 09.08.18 г., подписана в печать 13.08.18 г.

Предложена оригинальная технология нанесения многослойных покрытий, совмещающая в одном вакуумном технологическом процессе электроискровое легирование (ЭИЛ), импульсное дуговое испарение (ИДИ) и магнетронное распыление (МР). Слои могут наноситься с использованием одного электродного материала при рабочих давлениях от 0,1 Па до атмосферного. Нижний ЭИЛ-слой обеспечивает повышение жесткости основы, идеальную адгезию и относительно большую (до 100 мкм) толщину покрытия. Верхний ИДИ- или МР-слой, толщиной до 10 мкм, определяет высокие механические и трибологические характеристики. Технология осаждения двухслойных ИДИ-ЭИЛ- и МР-ЭИЛ-покрытий апробирована на подложках из конструкционных и инструментальных сталей, титановых сплавов при использовании электродов из твердых сплавов (WC-Co, TiCNiAl) и углерода (малопористого графита).

Ключевые слова: электроискровое легирование, импульсное катодно-дуговое испарение, магнетронное напыление, покрытия, структура, свойства.

Шейко А.Н. – науч. сотр. Научно-учебного центра (НУЦ) СВС МИСиС–ИСМАН (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: sheveyko@mail.ru.

Купцов К.А. – канд. техн. наук, мл. науч. сотр. НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: koster_koster@mail.ru.

Кирюханцев-Корнеев Ф.В. – канд. техн. наук, вед. науч. сотр. НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН, доцент кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru.

Левашов Е.А. – докт. техн. наук, акад. РАЕН, проф., директор НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН, зав. кафедрой ПМиФП НИТУ «МИСиС». E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Штанский Д.В. – докт. физ.-мат. наук, гл. науч. сотр. НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН, проф. кафедры ПМиФП, зав. науч.-исслед. лабораторией «Неорганические наноматериалы» НИТУ «МИСиС». E-mail: shtansky@shs.misis.ru.

Для цитирования: Шейко А.Н., Купцов К.А., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Левашов Е.А., Штанский Д.В. Гибридная технология осаждения твердых износостойких покрытий, сочетающая процессы электроискрового легирования, катодно-дугового испарения и магнетронного напыления. *Изв. вузов. Порошковая металлургия и функц. покрытия*. 2018. No. 4. С. 92–103. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-4-92-103.

Sheveyko A.N., Kuptsov K.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Levashov E.A., Shtansky D.V.

Hybrid technology combining electrospark alloying, cathodic arc evaporation and magnetron sputtering for hard wear-resistant coating deposition

The novel technology of multilayer coating deposition combining electric-spark alloying (ESA), pulsed arc evaporation (PAE), and magnetron sputtering (MS) in one vacuum process is presented. Layers can be deposited using a single electrode material at operating pressures from 0,1 Pa to atmospheric pressure. The lower ESA layer provides increased substrate toughness, perfect adhesion and a relatively high (up to 100 μm) coating thickness. The upper PAE or MS layer up to 10 μm in thickness provides high mechanical and tribological characteristics. The technology of double-layer PAE-ESA and MS-ESA coating deposition was tested on substrates made of structural and tool steels, titanium alloys using electrodes of cemented carbides (WC-Co, TiCNiAl) and carbon (low-porous graphite).

Keywords: electrospark alloying, pulse cathodic arc evaporation, magnetron sputtering, coatings, structure, properties.

Sheveyko A.N. – research scientist of the Scientific-educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: sheveyko@mail.ru.

Kuptsov K.A. – Cand. Sci. (Tech.), junior research scientist of the Scientific-educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN. E-mail: koster_koster@mail.ru.

Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. – Cand. Sci. (Tech.), leading research scientist of the Scientific-educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN, associate prof. of the Department of powder metallurgy and functional coatings (PM&FC) of National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru.

Levashov E.A. – Dr. Sci. (Tech.), prof., acad. of Russian Academy of Natural Science, head of Scientific-educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN, head of the Department of PM&FC of NUST «MISIS». E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Shtansky D.V. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), principal scientist of the Scientific-educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN, prof. of the Department of PM&FC, head of the Research laboratory «Inorganic nanomaterials» of NUST «MISIS». E-mail: shtansky@shs.misis.ru.

Citation: Sheveyko A.N., Kuptsov K.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Levashov E.A., Shtansky D.V. Hybrid technology combining electrospark alloying, cathodic arc evaporation and magnetron sputtering for hard wear-resistant coating deposition. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2018. No. 4. P. 92–103 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-4-92-103.

Введение

Одним из перспективных методов нанесения твердых износостойких покрытий является электроискровое легирование (ЭИЛ), которое позволяет получать покрытия большой толщины (десятки микрометров) с высокой адгезионной прочностью практически из любых электропроводящих материалов [1–5]. Метод основан на явлении электрической эрозии материалов при искровом разряде и преимущественного переноса продуктов эрозии с электрода на подложку. В результате локального плавления и химического взаимодействия расплава с материалом электрода, а также последующей быстрой закалки, образуется слой с заданными составом и структурой. Последовательное многократное сканирование поверхности изделия вращающимся или вибрирующим электродом позволяет сформировать покрытие с плавным градиентом состава от материала подложки к материалу электрода. К недостаткам технологии ЭИЛ можно отнести повышенную шероховатость поверхности и дефектность ЭИЛ-слоя [6, 7]. ЭИЛ-покрытия с улучшенными характеристиками могут быть получены при проведении обработки в вакууме [8–10]. В этом случае происходит подавление процессов окисления, повышается однородность покрытий и снижается дефектность сформированного слоя.

Возможности технологии ЭИЛ в вакууме для создания многослойных покрытий с улучшенным комплексом механических и трибологических характеристик существенно расширяются при ее объединении с технологией импульсного дугового испарения (ИДИ) [11, 12]. При проведении процесса нанесения покрытий в вакууме переход от ЭИЛ к ИДИ может быть обеспечен на одном электроде за счет снижения давления до 0,05–1,00 Па. Сканирование поверхности при небольшом расстоянии от электрода до подложки дает возможность

наносить покрытия с большей скоростью на локальные участки изделия. Относительно большая толщина покрытий, получаемых по технологии ЭИЛ + ИДИ, является принципиальным преимуществом комбинированной технологии и позволяет заполнить ту нишу применения, где недостаточно толщины классических вакуумных покрытий. ЭИЛ-подслой предназначен, в первую очередь, для обеспечения идеальной адгезии (за счет локального плавления) и большой толщины покрытия (до 100 мкм). В то же время ЭИЛ-слой содержит значительную долю элементов подложки, что ограничивает возможности варьирования состава и свойств покрытия. Верхний слой, полученный по технологии ИДИ, толщиной до 10 мкм, определяет более высокие механические характеристики за счет отсутствия в составе элементов подложки и возможности включения в состав покрытия элементов реакционных газов — азота и углерода.

Формирование ЭИЛ-подслоя может также улучшить адгезионную прочность покрытий, получаемых методом магнетронного распыления (МР). Известно, что МР-покрытия часто имеют низкую адгезионную прочность, причем повышение толщины покрытия, как правило, приводит к ее снижению вследствие возрастания уровня напряжений [13, 14].

Целью данной работы являлась апробация гибридных технологий ЭИЛ–ИДИ и ЭИЛ–МР для получения твердых износостойких покрытий на различных подложках.

В качестве первого примера использования технологии ЭИЛ–ИДИ рассматривается система WC–Co-покрытие/Ti-подложка. Ожидается, что осаждение покрытия WC–Co позволит повысить износостойкость титановых сплавов, имеющих склонность к задирам при трении под нагрузкой [15]. Важной особенностью процесса легирования

титана электродом на основе WC является протекание микрометаллургических процессов химического взаимодействия карбида вольфрама с титаном. Вольфрам при этом легирует титан, стабилизируя β -фазу, а углерод расходуется на образование карбида титана или твердого раствора титан-вольфрамового карбида [16–18]. Отметим, что часто наблюдаемое обезуглероживание в процессе ЭИЛ [19, 20] может быть компенсировано путем проведения процесса в этилене.

Модифицирование поверхности титановых сплавов можно проводить посредством диффузионного насыщения поверхности углеродом при реализации процесса в переходном искровом-дуговом процессе. Известны различные методы карбидизации и азотирования поверхности титановых сплавов. Например, активированное плазмой диффузионное насыщение [21] позволяет получить модифицированный слой толщиной до 100 мкм. Однако высокие температуры насыщения (до 800 °С) ограничивают область применения данной технологии. Часто технологическим ограничением классических CVD-процессов является слишком высокая концентрация подаваемых к поверхности элементов, которая напрямую связана с рабочим давлением в вакуумной камере. Например, попытка азотирования титана в тлеющем разряде при давлении 10 Па приводит к блокированию диффузии азота образующимся слоем нитрида титана, а попытка снизить давление гасит тлеющий разряд. Предлагаемое использование в разрабатываемой технологии (второй пример рассмотрения) сначала искрового, а затем дугового разряда при давлении 0,1–1,0 Па обеспечит необходимое уменьшение концентрации насыщающего компонента при одновременном увеличении плотности плазмы.

Отметим основные преимущества технологии ЭИЛ в вакууме при реализации комбинированной искровой-дуговой обработки. Во-первых, насыщение титана становится возможным не только путем твердофазной диффузии через поверхность, контактирующую с углеродсодержащей плазмой, но и путем объемной реакции взаимодействия расплава титана с механически перенесенными частицами графитового электрода. Во вторых, при давлении от 0,1 до 10 Па может быть реализован смешанный искровой-дуговой режим переноса, при котором первичный искровой пробой приводит к формированию дугового разряда. Импульсный дуговой разряд обеспечивает высокую плот-

ность плазмы не только в небольшой искровой лунке, но и на значительно большей площади порядка 1 см². При катодной полярности электрода распыление графитового электрода в дуговой фазе процесса позволит сформировать на поверхности ЭИЛ-покрытия слой на основе углерода.

В качестве третьего примера гибридной технологии рассмотрено последовательное нанесение методом ЭИЛ–МР двухслойных покрытий TiCNiAl на подложку из стали 40X. Нанесение подслоя методом ЭИЛ позволит сформировать структуру, состоящую из твердого раствора хрома и никеля в железе, упрочненную частицами карбида титана, что существенно повысит износостойкость материала. Верхний МР-слой на основе карбидных и интерметаллидных фаз обеспечит снижение плотности дефектов и повышение твердости и износостойкости покрытия.

Методика эксперимента

Для нанесения покрытий по гибридной технологии применялась вакуумная установка колпачного типа УВН-2М, в камере которой находился рабочий модуль на базе трехкоординатного гравировально-фрезерного станка, приспособленного для работы в вакууме. Вместо шпинделя в станок был установлен узел вращения ЭИЛ-электрода. Узел состоит из электромотора, изолированного щеточного блока подачи тока к вращающемуся электроду, держателя электрода (рис. 1) и имеет возможность перемещения по осям X , Y и Z с различными вариантами и количеством шагов сканирования поверхности. Также в камере установлен узел ИДИ, оснащенный катодом из наносимого материала, анодом в форме металлического кольца и электродом поджига. Энергия дугового разряда накапливается в батарее конденсаторов емкостью 2000 мкФ, частота поджигающих импульсов составляла 50 Гц. При ИДИ на подложку первые 2 мин подавалось анодное напряжение для нагрева за счет оттягивания электронов плазмы, а затем в течение 1 мин — катодное напряжение для ионной очистки. В единой установке осуществлялось осаждение покрытий методом МР при распылении планарной мишени-катода диаметром 120 мм (рис. 1).

Покрытия WC—Co наносились с помощью электрода из твердого сплава ВК6 на подложку из титана ВТ1-0. ЭИЛ-процесс проводился в аргоне при давлении 5 Па. Затем ИДИ-слой осаждался с

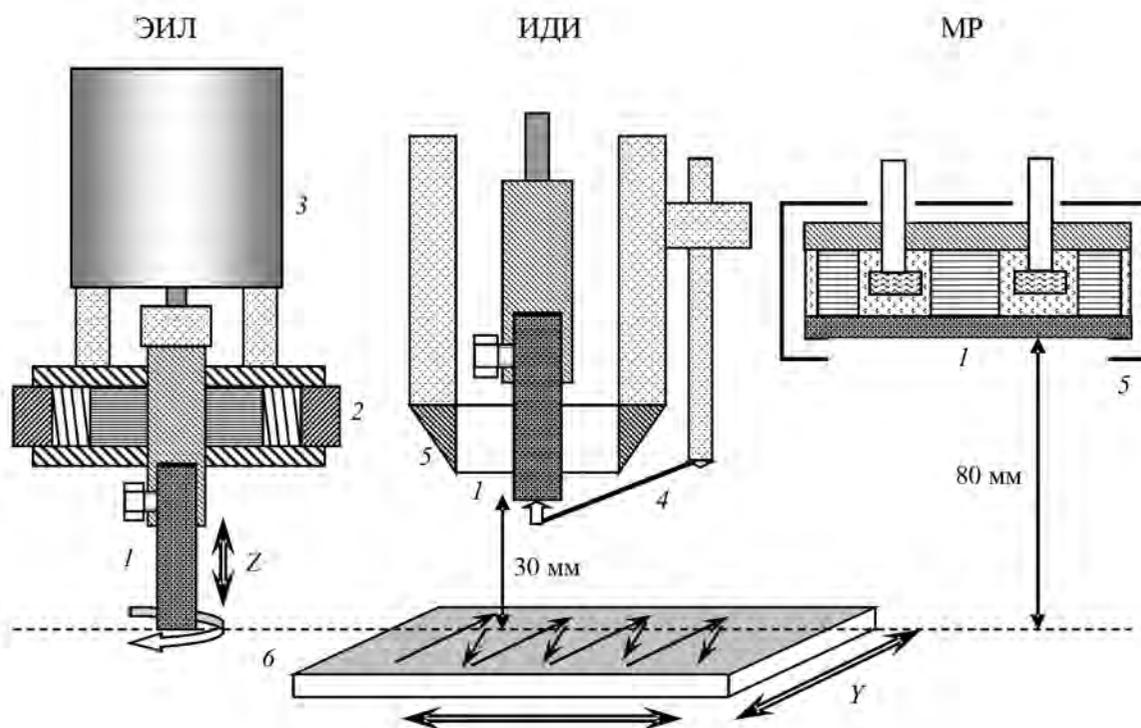


Рис. 1. Схема нанесения покрытий в гибридной установке, совмещающей узлы ЭИЛ, ИДИ и МР

1 – электрод из наносимого материала; 2 – щеточный узел; 3 – мотор; 4 – электрод поджига; 5 – анод; 6 – подложка-деталь

использованием отдельного испарителя с катодом того же состава при позиционировании подложки под ним на расстоянии 3 см. Давление в камере во время ИДИ-процесса составляло 0,5 Па. В процессе осаждения покрытия с целью формирования функционально-градиентных слоев с различным содержанием углерода менялась газовая среда с Ag на C_2H_4 . Параметры осаждения покрытий методами ИДИ–ЭИЛ и МР–ЭИЛ, а также однослойных покрытий ЭИЛ, ИДИ и МР представлены в табл. 1.

Обработка титана электродом из мелкопористого графита (МПГ) проводилась при давлении 5–7 Па в среде C_2H_4 . Напряжение между поверхностью и электродом составляло 200 В, что позволяло реализовать смешанный искровой-дуговой режим переноса. Для того чтобы искровой пробой обеспечивал поджиг дугового разряда, поддерживалась минимальная дистанция от электрода до поверхности (режим касания электродом подложки). В этом случае для реализации дугового режима не требовались электрод поджига и отдельный анод, и оба слоя покрытия были сформированы с использованием единого модуля вращающегося электрода. При осаждении углерода на поверхность в дуговой фазе процесса электрод являлся катодом. На ста-

дии дугового осаждения, когда электрод выполнял роль анода, осуществлялись ионное травление и плазменная активация для эффективного диффузионного насыщения поверхности углеродом, но без осаждения углеродного слоя.

Покрытия состава TiCNiAl формировали на подложки из стали 40X, закаленной до твердости 55 HRC. Нижний ЭИЛ-слой наносили в аргоне при атмосферном давлении с применением электрода состава, мас. %: 80TiC + 20Ni. Верхний МР-слой получали путем распыления катода TiC–NiAl (Ti–16C–14Ni–6Al) в аргоне при давлении 0,2 Па. Поверхности отдельной группы образцов после нанесения ЭИЛ-покрытия полировали до шероховатости $R_a = 0,1$ мкм, а затем наносили МР-покрытие.

Микроструктуру покрытий исследовали с применением методов растровой электронной микроскопии (РЭМ) и энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) на приборе «S-3400N Hitachi» с приставкой «Noran» (Thermo Scientific). Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием дифрактометра «D8 Advance» (Bruker) с монохроматическим CuK_{α} -излучением. Распределение элементов по толщине покрытий определяли ме-

Таблица 1. Параметры нанесения покрытий

Покрытие	ЭИЛ						
	Напряжение, В	Ток импульса, А	Частота, Гц	Длительность, мкс	Давление, Па	Производительность, мин/см ²	Энергия импульса, Дж
WC–Co	20	150	300	80	5	5	0,05
TiC/C	200	~300	100	35	5	5	1
TiCNiAl	20	120	640	20	10 ⁵	3	0,015

Покрытие	ИДИ					
	Дистанция, мм	Напряжение, В	Ток импульса, А	Частота, Гц	Напряжение смещения, В	Энергия импульса, Дж
WC–Co	30	110	~250	50	–100	10
TiC/C	–	–	–	–	–	–
TiCNiAl	–	–	–	–	–	–

Покрытие	МР				
	Дистанция, мм	Напряжение, В	Ток, А	Частота, Гц	Напряжение смещения, В
WC–Co	–	–	–	–	–
TiC/C	–	–	–	–	–
TiCNiAl	80	500	2	0	–250

тодом оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР) на спектрометре «Profilер 2» (Horiba JY). Для оценки механических свойств покрытий применяли нанотвердомер (CSM Instruments). Трибологические испытания покрытий осуществляли на автоматизированной машине трения (CSM Instruments) с использованием контртела в виде шарика из Al₂O₃, WC–Co или стали 440C (аналог 95X18) диаметром 6 мм при линейной скорости 10 см/с. Профиль дорожек износа измеряли посредством оптического профилометра «Wyko-1100NT» (Veeco). Износостойкость в условиях ударно-динамического воздействия исследовали с помощью импакт-тестера «СемеСоп», контртелом служил шарик диаметром 5 мм из твердого сплава WC–Co, количество циклов и нагрузка составляли 10⁵ и 500 Н соответственно.

Результаты и их обсуждение

Покрытия WC–Co на титановой подложке

Микрофотографии поперечных шлифов покрытий WC–Co на титановой подложке, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), представлены на рис. 2. Можно идентифицировать несколько характерных слоев. Нижний ЭИЛ-слой толщиной ~40 мкм сфор-

мирован в результате многократных наложений участков кристаллизации расплава титана в лунках электроискровых пробоев (рис. 2, а). В объеме ЭИЛ-покрытия наблюдаются равномерно распределенные карбидные включения с характерным размером менее 1 мкм. По данным ЭДС и ОЭСТР, основным элементом ЭИЛ-покрытия является титан (74 ат.%), тогда как содержание вольфрама не превышает 8 ат.%. Результаты РФА позволили установить фазовый состав покрытия: α-Ti (A3) – 7 об.%, β-Ti (A2) – 69 об.%, WC_(1-x) (B1) – 24 об.%. Учитывая, что содержание углерода в ЭИЛ-слое составляет 15 ат.%, возможно образование сложного титановольфрамового карбида (Ti,W)C [18]. На границе раздела ЭИЛ- и ИДИ-слоев формируется слой с наноразмерной структурой (рис. 2, в), толщина которого составляет ~30 нм, а размер кристаллитов не превышает 5 нм. Этот промежуточный слой образуется в первые минуты осаждения ИДИ-слоя, когда нагрев и ионная обработка поверхности активируют диффузионные процессы на поверхности ЭИЛ-слоя. Можно предположить, что формирование этого тонкого функционально-градиентного слоя на границе раздела слоев ЭИЛ и ИДИ способствует росту прочности сцепления покрытия с подложкой.

Верхнее ИДИ-покрытие, полученное в различных средах (Ar и C₂H₄), состоит из двух слоев

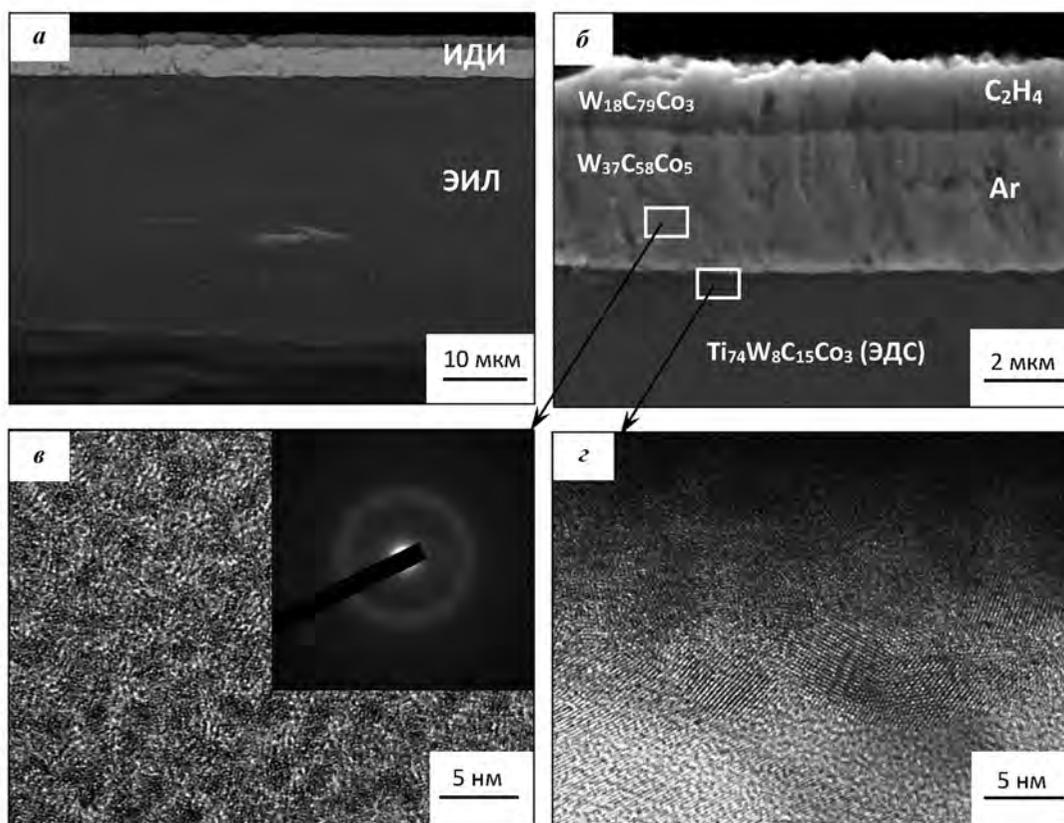


Рис. 2. СЭМ-микрофотографии поперечных шлифов (а, б) и данные ПЭМ высокого разрешения (в, з) покрытий WC–Co

Элементный состав отдельных слоев, определенный методами ОЭСТР и ЭДС, показан на панели (б) в виде формулы

(рис. 2, б), отличающихся содержанием углерода. При одинаковом времени осаждения толщина верхнего слоя оказалась меньше, что свидетельствует о меньшей скорости распыления WC–Co-электрода в этилене по сравнению с аргоном. Послойный элементный анализ ИДИ-слоя методом ОЭСТР показал присутствие большого количества углерода (состав слоя можно выразить формулой $W_{18}C_{79}Co_3$). РФЭС-анализ, проведенный после травления кластерами аргона в течение 30 мин, также подтвердил высокое содержание углерода. Состав ИДИ-слоя, по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), можно условно выразить формулой $W_{11}C_{86}Co_3$. Разложение РФЭС-пика углерода на составляющие sp^2 и sp^3 позволило оценить долю sp^3 -связей на уровне 25 %.

По данным РФА, структура ИДИ-слоя является рентгеноаморфной, хотя на фоне широких максимумов наблюдались пики низкой интенсивности, соответствующие кубическому нестехиометрическому карбиду $WC_{(1-x)}$. На полученном

посредством просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) изображении высокого разрешения можно выделить отдельные кристаллиты размером не более 3 нм (рис. 2, в). Отметим, что о формировании карбида $WC_{(1-x)}$ с нанокристаллической или аморфной структурой при дуговом распылении электрода WC сообщалось ранее [22].

Результаты исследования твердости и износостойкости многослойного покрытия приведены на рис. 3. Наблюдается постепенное увеличение твердости от 3 ГПа (подложка Ti) до 20 ГПа (верхний ИДИ-слой), соответствующее повышению объемной доли карбидной фазы и снижению доли свободного титана. Максимальная твердость ЭИЛ-слоя составляет 13 ГПа. Твердость ИДИ-слоя измерялась сверху и поэтому является усредненной для обоих ИДИ-слоев. Отметим достаточно плавное изменение модуля упругости при переходе между слоями покрытия, что обеспечивает уменьшение внутренних напряжений.

Результаты трибологических испытаний приведены на рис. 3, б. Однослойное ЭИЛ-покрытие

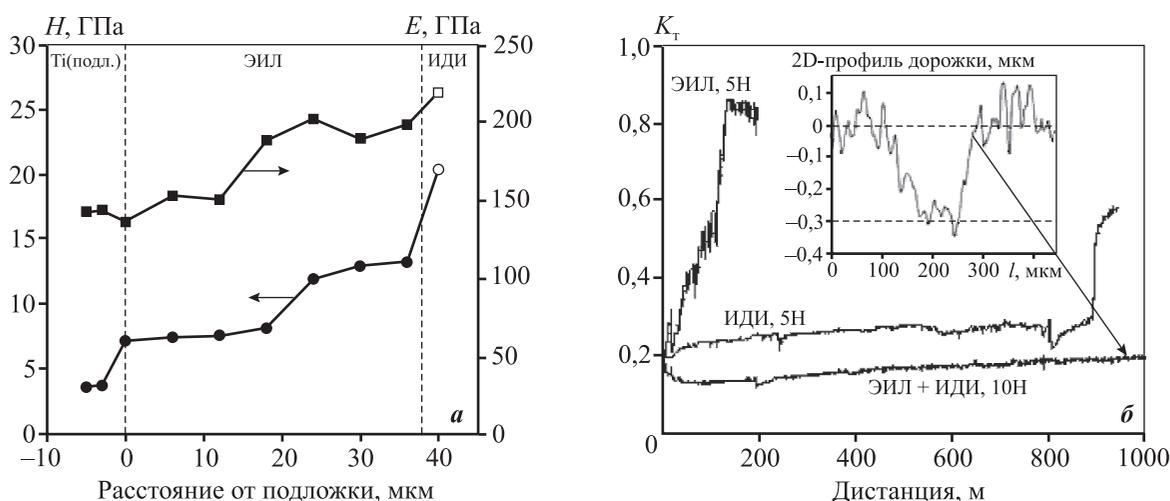


Рис. 3. Твердость (H), модуль упругости (E) (а) и коэффициент трения (K_t) (б) покрытий WC–Co

показало коэффициент трения $K_t > 0,8$. Поэтому, несмотря на большую толщину и относительно высокую твердость, покрытие быстро изнашивалось. Это во многом связано с высокой объемной долей титана в составе ЭИЛ-слоя. ИДИ-покрытие продемонстрировало низкий K_t , однако полностью износилось на дистанции 900 м (см. рис. 3, б). В то же время комбинация ЭИЛ- и ИДИ-слоев позволила не только дополнительно снизить коэффициент трения покрытия и увеличить его долговечность, но и вдвое повысить нагрузку на контртело, при которой полного износа покрытия не наблюдалось на дистанции 1 км. Скорость износа покрытия составила $1,4 \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$, что является достаточно низким значением для большинства твердых покрытий.

Таким образом, применение комбинированной ЭИЛ+ИДИ-технологии позволило одновременно реализовать несколько способов упрочнения поверхности титанового сплава:

- а) ЭИЛ-легирование слоя α -титана вольфрамом и кобальтом со стабилизацией β -фазы;
- б) дисперсионное упрочнение ЭИЛ-слоя за счет присутствия первичных карбидов вольфрама из электрода, не успевших прореагировать с титаном, а также выделения из расплава вторичных карбидов титана и вольфрама;
- в) закалка и быстрая кристаллизация ЭИЛ-слоя;
- г) образование наноструктурного пограничного слоя ЭИЛ/ИДИ в результате реакционной диффузии и химического взаимодействия с элементами ИДИ-покрытия;
- д) формирование функционально-градиентного ИДИ-покрытия с верхним слоем с высоким со-

держанием углерода, обеспечивающим низкий коэффициент трения.

Покрyтия TiC/C на титановой подложке

Переход от искрового разряда, реализуемого при низких напряжениях, к дуговому разряду в вакууме при повышении напряжения до 200 В позволил получить двухслойные покрытия TiC/C. Главное отличие технологии создания этого типа покрытий состоит в том, что процессы ЭИЛ и ИДИ осуществляются во времени не последовательно, а параллельно. Часть подаваемых электрических импульсов может быть реализована в искровом пробое, а часть — при дуговом распылении того же электрода. Режим ЭИЛ обеспечивается при контакте электрода с поверхностью, а при появлении зазора между электродом и подложкой наблюдается дуговой разряд. В этом случае первичный искровой пробой является инициатором дугового разряда, а контактного переноса материала в эрозионной лунке не происходит. Соотношение импульсов в искровом и дуговом процессах зависит от таких технологических параметров, как напряжение, скорость сканирования и частота вращения электрода, нагрузка на электрод. С учетом того, что над каждым участком обрабатываемой поверхности электрод проходит не менее 10 раз, в эрозионные лунки попадает материал, ранее сформированный на поверхности при дуговом процессе.

Структура ЭИЛ-покрытия на титановой подложке, полученного при анодной полярности графитового электрода, представлена на рис. 4, а. Видно, что образовалось двухслойное покрытие, в

котором нижний слой состоит из смеси зерен титана с дендритной структурой, сформировавшейся в результате кристаллизации локальных зон плавления после искровых пробоев, и мелкодисперсных карбидов титана. Образование карбидов размером порядка 1 мкм обусловлено химической реакцией титана с попадающим в расплав углеродом из электрода. Наиболее интересной является структура верхнего слоя покрытия, которая почти целиком состоит из зерен карбида титана. Образование карбида титана связано с реакционной диффузией углерода, активированной плазмой, в расположенные ниже слои покрытия. Доставка углерода осуществляется путем искрового переноса с электрода в процессе дугового разряда в этилене. Дуговой разряд при анодной полярности электрода распыляет поверхность подложки, приводя к ее активации. Поскольку скорость дугового распыления существенно ниже скорости искрового переноса, то происходит постепенный рост карбидного слоя.

При ЭИЛ, когда электрод являлся катодом, полученные результаты отличались от представленных выше.

В этом случае после искрового пробоя под торцом электрода на его боковой поверхности формируется катодное пятно и происходит дуговой разряд, а катодное пятно перемещается вверх по электроду. Длина трека катодного пятна на боковой поверхности электрода при длительности 35 мкс не превышает 3 мм. Именно во время дуговой фазы процесса на поверхность подложки переносится значительная доля углерода. Этот углерод успевает сформировать верхний слой покрытия, отсутствующий при ЭИЛ-обработке при атмосферном давлении или обратной полярности разряда в вакууме. На поперечном шлифе покрытия наблюдаются несколько характерных структурных зон различного состава (рис. 4, б–д). Основным отличием от покрытия, полученного при анодной полярности, является то, что верхний слой состоит из углерода, осажденного из плазмы дугового разряда (рис. 4, б, в). Общая толщина данного слоя составляет 10–15 мкм, а толщина отдельных составляющих его подслоев, осажденных в процессе единичных разрядов, не превышает 200 нм (рис. 4, в). Также в этом слое присутствуют

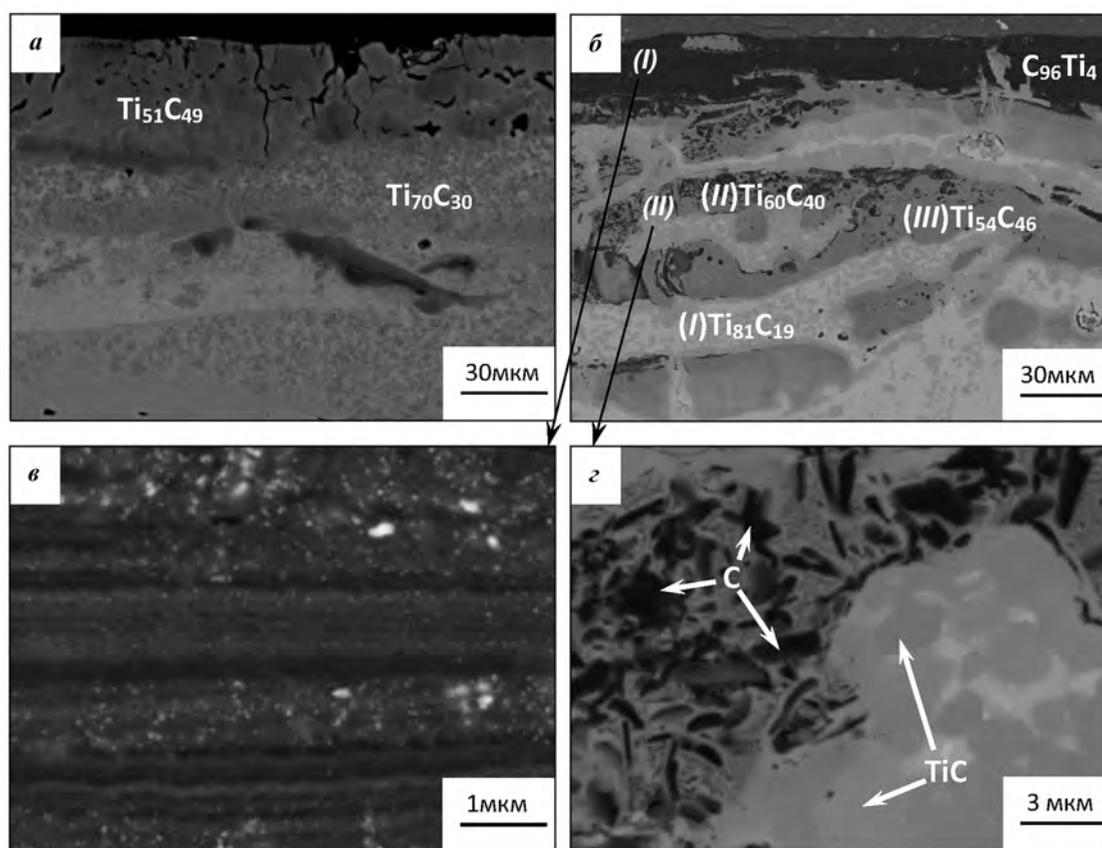


Рис. 4. Структура покрытий TiC/C, осажденных на титановый сплав ВТ1-0, при анодной (а) и катодной (б, в, з) полярности графитового электрода

мелкие частички карбида титана с характерным размером 10–100 нм. Их формирование связано с дуговым распылением титана, попадающего на графитовый электрод при ЭИЛ, и протеканием химического взаимодействия титана с углеродом.

Под углеродным слоем расположено ЭИЛ-покрытие, структура которого состоит из различных зон. Первый тип структуры (рис. 4, б, зона I) представляет собой смесь микронных зерен карбида титана и избыточного титана. Карбид титана образуется в результате протекания экзотермической реакции между титаном и углеродом, перенесенным с электрода в расплав эрозионной лунки во время искрового пробоя. Второй тип структуры представлен областями, содержащими помимо титана и зерен карбида титана избыточный углерод (рис. 4, б, зона II; 4, в). Пластинчатая форма углеродных включений сходна со слоистой структурой верхнего углеродного слоя, что свидетельствует о попадании фрагментов углеродного слоя в расплав эрозионной лунки при очередном искровом пробое. В пользу этого предположения свидетельствует отсутствие углеродных включений в составе покрытия, полученного при обратной полярности, когда верхний углеродный слой отсутствовал. Третья структурная составляющая (рис. 4, б, зона III) представлена зернами карбида титана размером более 5 мкм, примыкающими к области с избыточным углеродом. В отличие от второго слоя, в третьей зоне избыточный углерод полностью прореагировал с титаном с образованием карбидов титана различной стехиометрии.

Результаты трибологических испытаний покрытий TiC/C, в сравнении с Ti-подложкой, приведены на рис. 5. Наличие верхнего углеродного слоя обеспечивает минимальный коэффициент трения, не превышающий 0,2. Более высокие значения K_T по сравнению с углеродными покрытиями (DLC) [23] можно объяснить наличием карбида титана, а также повышенной шероховатостью покрытия. Отсутствие углеродного слоя на поверхности покрытия, полученного при анодной полярности электрода, приводит к увеличению K_T до 0,3. Методом оптической профилометрии не удалось точно измерить глубину дорожек износа, поскольку шероховатость покрытия ($R_a = 3$ мкм) оказалась выше глубины износа (<1 мкм). Для сравнения, глубина дорожки износа титана VT1-0 при пробеге 150 м составила 70 мкм, а ширина — 1,2 мм.

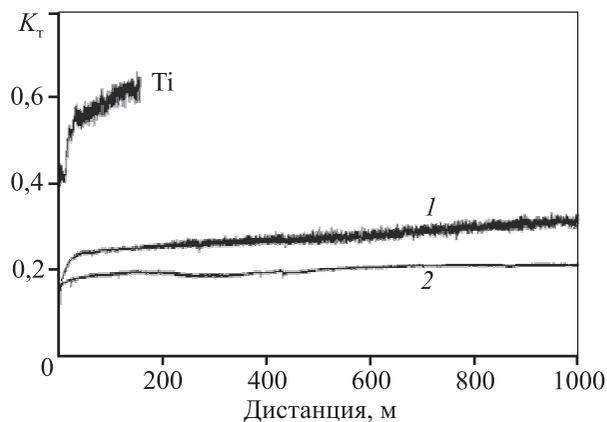


Рис. 5. Коэффициент трения титановой подложки и покрытий, полученных при анодной (1) и катодной (2) полярности электрода (контртело WC—Co, нагрузка 5Н)

Полученные результаты свидетельствуют о том, что оба типа покрытий TiC/C представляют практический интерес в задачах упрочнения поверхности титановых сплавов. Покрытие с верхним углеродным слоем и свободным углеродом в объеме имеет лучшие трибологические характеристики при комнатной температуре. Покрытие с верхним карбидным слоем, полученное при анодной полярности электрода, может найти применение, например, в сочетании с жидкой смазкой, удерживаемой в порах и микротрещинах покрытия.

Покрытия Ti—C—Ni—Al на стальной подложке

Перспективной разновидностью гибридной технологии является сочетание методов ЭИЛ и МР. Основные преимущества тонких МР-покрытий могут нивелироваться высокой шероховатостью ЭИЛ-подслоя, что приводит к ухудшению трибологических характеристик пар трения. Этот недостаток может быть устранен путем шлифовки промежуточного электроискрового слоя перед нанесением МР-покрытия.

Структура двухслойного МР—ЭИЛ-покрытия, полученного с использованием электродов TiC—Ni (ЭИЛ) и TiC—NiAl (МР), приведена на рис. 6, а. На СЭМ-изображении поперечного сечения образца можно наблюдать два слоя. Несмотря на то, что ЭИЛ-подслой имеет высокую сплошность, тем не менее в нем отмечаются микропоры размером 0,3–0,5 мкм. По данным РФА, ЭИЛ-подслой толщиной 10 мкм состоит из трех фаз: ОЦК Fe, ГЦК FeNi и ГЦК TiC_x. Поскольку в процессе ЭИЛ в зо-

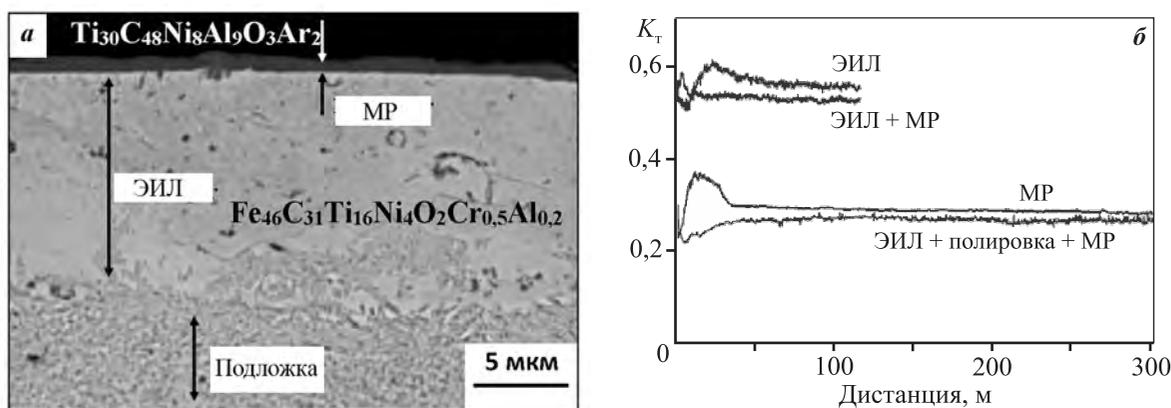


Рис. 6. СЭМ-микрофотография поперечного шлифа двухслойного МР–ЭИЛ-покрытия (а) с указанием составов подслоев (по данным ЭДС) и зависимость коэффициента трения покрытия от дистанции (б)

не локального плавления происходит интенсивное перемешивание материалов электрода и подложки, то покрытие содержит большое количество элементов подложки (Fe и Cr).

МР-покрытие толщиной 0,8 мкм имеет плотную и однородную структуру, в его составе отсутствуют элементы подложки. По данным РФА, основу покрытия составляет ГЦК-фаза (Ti,Al)C с параметром решетки 0,434–0,437 нм, а соотношение металлических и неметаллических элементов близко к стехиометрическому. Размер карбидных зерен, определенный с использованием формулы Шеррера, составил 4–6 нм.

Механические свойства отдельных слоев и двухслойных покрытий представлены в табл. 2. Покрытие, полученное методом ЭИЛ, имеет твердость $H = 13$ ГПа, модуль упругости $E = 200$ ГПа и упругое восстановление $W = 45$ %. Твердость стальной подложки (40X), используемой в настоящей работе, составила 7 ГПа. Твердость МР-покрытия, нанесенного на стальную подложку без ЭИЛ-подслоя, составляла 34 ГПа, а на ЭИЛ-подслое — 29 ГПа. Небольшое уменьшение твердости объясняется снижением уровня напряжений при осаждении МР-покрытия на близкий по составу подслою.

На рис. 6, б приведена зависимость коэффициента трения (K_T) от дистанции при испытании покрытий шариком из стали 440С при нагрузке 1 Н. ЭИЛ-покрытие показало относительно стабильный K_T со средним значением $\sim 0,55$. После приработки однослойное МР-покрытие имело $K_T \sim 0,25$. Следует отметить, что значения K_T двухслойных покрытий зависят от предварительной полиров-

ки ЭИЛ-подслоя. Высокая шероховатость подслоя ($R_a = 8$ мкм) привела к росту K_T до 0,55. Это связано с образованием продуктов износа при истирании неровностей поверхности и их присутствием в зоне контакта трущихся пар. После полировки подслоя до $R_a = 0,1$ мкм значение K_T двухслойного покрытия уменьшилось до 0,24. Исследование поверхности образцов после трибологических испытаний с помощью РЭМ и оптической профилометрии не выявило заметного износа двухслойного МР–ЭИЛ-покрытия.

Результаты циклических, ударно-динамических испытаний покрытий приведены в табл. 2. Стойкость покрытий к ударным нагрузкам оценивалась по объему лунок износа (величина V в табл. 2) после 10^5 ударов при нагрузке 500 Н. Покрытие МР на стальной подложке показало минимальную стойкость из-за интенсивной пластической деформации подложки и отслоения покрытия в зоне деформации. Нанесение ЭИЛ-подслоя почти вдвое увеличило ударную стойкость, что связано с демпфирующей способностью твердого и относительно толстого подслоя.

Таблица 2. Механические и трибологические свойства покрытий

Покрытие	H , ГПа	E , ГПа	W , %	K_T	V , 10^4 мкм ³
ЭИЛ	13	200	45	0,55	4,7
МР	34	320	77	0,25	9,5
МР–ЭИЛ	–	–	–	0,55	0,4
МР–ЭИЛ (полир.)	29	220	75	0,25	1,5

Выводы

1. Предложены комбинированная технология и оборудование для осаждения многослойных покрытий, сочетающие в одном вакуумном технологическом цикле процессы электроискрового легирования (ЭИЛ), импульсного дугового испарения (ИДИ) и магнетронного распыления (МР). Апробация проведена на примере трех систем.

2. С использованием комбинированной технологии ЭИЛ + ИДИ на титановом сплаве ВТ-1 получены многослойные покрытия WC—Co толщиной более 40 мкм с твердостью 20 ГПа и высокой износостойкостью (скорость изнашивания в паре трения с контртелом из Al_2O_3 при нагрузке 10 Н составляла $1,4 \cdot 10^{-7}$ мм³/(Н·м)).

3. Реализована технология карбидизации титанового сплава в плазме импульсной дуги. С помощью комбинированной технологии ЭИЛ + ИДИ с применением графитового электрода получены покрытия толщиной до 100 мкм с высоким содержанием карбидной фазы. В зависимости от полярности электрода верхний слой состоял либо из карбида титана, либо из осажденного из плазмы дугового разряда углерода. Покрытия показали коэффициент трения 0,2 и высокую износостойкость.

4. Двухслойные покрытия, полученные по комбинированной технологии МР + ЭИЛ с использованием электродов TiC—Ni (ЭИЛ), TiC—NiAl (МР), по сравнению с отдельно взятыми МР- и ЭИЛ-покрытиями, показали улучшенные трибологические характеристики, высокую стойкость к циклическим, ударно-динамическим нагрузкам.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (соглашение № 15-19-00203-П).

Литература/References

1. He P., Qian Y.Y., Chang Z.L., Wang R.J. Adhesion behavior of WC coating deposited on titanium alloy by electrospark deposition. *Solid State Phenomena*. 2007. Vol. 127. P. 325—330.
2. Johnson R.N., Sheldon G.L. Advances in the electrospark deposition coating process. *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1986. Vol. 4. No. 6. P. 2740—2746.
3. Li C., Chen D., Chen W., Wang L., Luo D. Corrosion behavior of TiZrNiCuBe metallic glass coatings synthesized by electrospark deposition. *Corros. Sci.* 2014. Vol. 84. P. 96—102.
4. Kumar S., Singh R., Singh T.P., Sethi B.L. Surface modification by electrical discharge machining: A review. *J. Mater. Process. Technol.* 2009. Vol. 209. P. 3675—3687.
5. Tang J. Mechanical and tribological properties of the TiC—TiB₂ composite coating deposited on 40Cr-steel by electrospark deposition. *Appl. Surf. Sci.* 2016. Vol. 365. P. 202—208.
6. Chen Z., Zhou Y. Surface modification of resistance welding electrode by electro-spark deposited composite coatings. Pt. I. Coating characterization. *Surf. Coat. Technol.* 2006. Vol. 201. P. 1503—1510.
7. Radek N., Bartkowiak K. Laser treatment of electro-spark coatings deposited in the carbon steel substrate with using nanostructured WC—Cu electrodes. *Phys. Procedia*. 2012. Vol. 39. P. 295—301.
8. Лазаренко Б.Р., Лазаренко Н.И., Бакал С.З. Некоторые особенности процесса электроискрового легирования металлических поверхностей в вакууме. *Электрон. обраб. материалов*. 1969. No. 4. С. 27—30. Lazarenko B.R., Lazarenko N.I., Bakal S.Z. Some features of the process of electrospark alloying of metal surfaces in vacuum. *Elektronnaya obrabotka materialov*. 1969. No. 4. P. 27—30 (In Russ.).
9. Kornienko L.P., Chernova G.P., Mihailov V.V., Gitlevich A.E. Use of the electrospark alloying method to increase the corrosion resistance of a titanium surface. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2011. Vol. 47. P. 9—17.
10. Mikhailov V.V., Gitlevich A.E., Verkhoturov A.D., Mikhailyuk A.I., Belyakov A.V., Konevtsov L.A. Electrospark alloying of titanium and its alloys: The physical, technological, and practical aspects. Pt. I. The peculiarities of the mass transfer and the structural and phase transformations in the surface layers and their wear and heat resistance. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2013. Vol. 49. P. 373—395.
11. Witke T., Schuelke T., Schultrich B., Siemroth P., Vetter J. Comparison of filtered high-current pulsed arc deposition (φ-HCA) with conventional vacuum arc methods. *Surf. Coat. Technol.* 2000. Vol. 126. P. 81—88.
12. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Kuptsov K.A., Novikov A.V., Shtansky D.V. Ti—Cr—B—N coatings prepared by pulsed cathodic-arc evaporation of ceramic TiCrB target produced by SHS. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2013. Vol. 49. P. 677—681.
13. Urquia E.E.R., Wolke J.G.C., Riet J., Kotnur G.V., Janssen G.C.A.M., Jansen J.A., Beuckens J.J.P. Residual stress evaluation within hydroxyapatite coatings of different micrometer thicknesses. *Surf. Coat. Technol.* 2015. Vol. 266. P. 177—182.

14. *Roshanghias A., Khatibi G., Pelzer R., Steinbrenner J.* On the effects of thickness on adhesion of TiW diffusion barrier coatings in silicon integrated circuits. *Surf. Coat. Technol.* 2014. Vol. 259. P. 386—392.
15. *Илларионов А.Г., Попов А.А.* Технологические и эксплуатационные свойства титановых сплавов. Екатеринбург: Изд-во Уральского ун-та, 2014.
Illarionov A.G., Popov A.A. Technological and operational properties of titanium alloys. Ekaterinburg: Izd-vo Ural'skogo un-ta, 2014 (In Russ.).
16. *Wang R., Qian Y., Liu J.* Interface behavior study of WC₉₂—Co₈ coating produced by electrospark deposition. *Appl. Surf. Sci.* 2005. Vol. 240. P. 42—47.
17. *Wang R.J., Qian Y.Y., Liu J.* Structural and interfacial analysis of WC₉₂—Co₈ coating deposited on titanium alloy by electrospark deposition. *Appl. Surf. Sci.* 2004. Vol. 228. P. 405—409.
18. *Levashov E.A., Zamulaeva E.I., Kudryashov A.E., Vakaev P.V., Petrzhik M.I., Sanz A.* Materials science and technological aspects of electrospark deposition of nanostructured WC—Co coatings onto titanium substrates. *Plasma Process and Polymers.* 2007. Vol. 4. P. 293—300.
19. *Vreeling J.A., Ocelik V., De Hosson J.T.M.* Ti—6Al—4V strengthened by laser melt injection of WCp particles. *Acta Mater.* 2002. Vol. 50. P. 4913—4924.
20. *Li L., Liu D., Chen Y., Wang C., Li F.* Electron microscopy study of reaction layers between single-crystal WC particle and Ti—6Al—4V after laser melt injection. *Acta Mater.* 2009. Vol. 57. P. 3606—3614.
21. *Cassar G., Matthews A., Leyland A.* Triode plasma diffusion treatment of titanium alloys. *Surf. Coat. Technol.* 2012. Vol. 212. P. 20—31.
22. *Wang W., Pelenovich V.O., Yousaf M.I., Yan S., Bin H., Wang Z., Tolstogouzov A.B., Kumar P., Yang B., Fu D.J.* Microstructure, mechanical and tribological properties of WC/a-C:H coatings deposited by cathodic arc ion-plating. *Vacuum.* 2016. Vol. 132. P. 31—39.
23. *Halim Kovaci, Ali Fatih Yetim, Özlem Baran, Ayhan Çelik.* Tribological behavior of DLC films and duplex ceramic coatings under different sliding conditions. *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44. P. 7151—7158.

Уважаемые коллеги!

Предлагаем вашему вниманию новую книгу

ФТОРИДНЫЙ ПЕРЕДЕЛ В ТЕХНОЛОГИИ ВОЛЬФРАМА

Автор: Ю.М. Королев

М.: Изд-во «Спутник +», 2018. — 152 с. ISBN 978-5-9973-4806-9



В книге описана принципиально новая технология производства беспористых полуфабрикатов и готовых изделий из вольфрама нелимитированных размеров, что расширяет ассортимент и повышает качество выпускаемой продукции. Фторидный передел в технологии вольфрама базируется на получении гексафторида вольфрама и его газофазном восстановлении водородом при полном кругообороте фторсодержащих компонентов и водорода, что обеспечивает экологическую чистоту производства, а также отсутствие расходуемых реагентов и складированных отходов. Приведены методики оптимизации процессов и аппаратно-технологические решения для производства крупногабаритных заготовок для последующей деформации, а также разнообразных изделий из плотного вольфрама, которые затруднительно или невозможно получить традиционными методами. Предлагаемая технология позволяет значительно снизить себестоимость выпускаемой продукции. Приведены физико-механические свойства получаемого вольфрама.

Книга предназначена для научных и инженерно-технических работников, занятых в области разработки, производства и применения изделий из вольфрама, а также для преподавателей, аспирантов и студентов металлургических и металловедческих специальностей.