

УДК 621.793 : 621.9.048.4

ЭЛЕКТРОИСКРОВОЕ ОСАЖДЕНИЕ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МАХ-ФАЗ

© 2013 г. **Е. И. Замулаева, Е. А. Левашов, Т. А. Свиридова, Н. В. Швындина, М. И. Петржик**Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Научно-учебный центр СВС МИСиС–ИСМАН, г. Москва**Е. И. Замулаева** – канд. техн. наук, науч. сотр. НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН.

(119049, Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4). Тел.: (495) 955-00-26. E-mail: zamulaeva@isis.ru.

Е. А. Левашов – докт. техн. наук, проф., акад. РАН, зав. кафедрой порошковой металлургии и функциональных покрытий МИСиС, директор НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. Тел.: (495) 638-45-00. E-mail: levashov@shs.misis.ru.**Т. А. Свиридова** – канд. физ.-мат. наук, науч. сотр. Центра композиционных материалов МИСиС. Тел.: (495) 955-01-63. E-mail: tim-17@yandex.ru.**Н. В. Швындина** – вед. инженер НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. Тел.: (495) 638-44-32. E-mail: natali19-03@list.ru.**М. И. Петржик** – канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотр. НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. Тел.: (499) 236-55-20. E-mail: petrzhik@shs.misis.ru.

Методом электроискрового осаждения получены покрытия с высоким содержанием МАХ-фазы при нанесении электродных материалов Cr_2AlC на титановую подложку. Изучены структурно-фазовые состояния покрытий, сформированных при разных режимах. Установлено, что на начальной стадии образования покрытия на границе раздела образуется слой карбида титана в результате протекания химической реакции между электродом состава Cr_2AlC и титановой подложкой, который в дальнейшем выполняет положительную роль диффузионного барьера.

Ключевые слова: электроискровое осаждение, покрытие, МАХ-фаза.

Using electrospray sedimentation, coatings with high content of MAX-phase has been obtained in applying Cr_2AlC electrode materials onto titanium substrate. Structural-phase conditions of the coatings formed at different modes have been studied. A layer of titanium carbide is found to be formed at the initial stage of formation of the coating as a result of chemical reaction between Cr_2AlC electrode and titanium substrate, which accomplishes the positive role of a diffusive barrier.

Key words: electrospray sedimentation, coating, MAX-phase.

ВВЕДЕНИЕ

МАХ-фазы – семейство тройных карбидных или нитридных соединений с общей формулой $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$, где $n = 1, 2$ или 3 ; M – переходный металл; A – преимущественно элемент IIIA или IVA подгрупп Периодической системы; X – углерод или/и азот [1–3]. Главным отличием этих соединений является особая слоистая структура, в которой слои M_{n+1}X_n чередуются с A , при этом атомы углерода, избегая контактов с атомами сорта A , занимают октаэдрические пустоты, образованные атомами M . Подобно соответствующим карбидам и нитридам МАХ-фазы характеризуются сравнительно высокими тепло- и электропроводностью, стойкостью к агрессивным средам и низким коэффициентом термического расширения. Однако благодаря своей слоистой структуре они являются относительно мягкими (их твердость составляет 2–8 ГПа), механически легко обрабатываемыми, обладают высокими выносливостью и стойкостью к термоударам [1–3].

Системам химических элементов $\text{M}-\text{A}-\text{X}$ свойственно наличие карбидов или нитридов типа

M_{n+1}X_n со сравнительно высокими температурой плавления и термодинамической устойчивостью. Это обуславливает инконгруэнтный характер плавления $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ -фаз, многостадийность процесса их синтеза и может являться причиной появления примесных фаз в конечном продукте при получении как объемных материалов [1–3], так и покрытий [4].

Так, согласно обзору [4] к настоящему времени накоплен большой опыт по созданию тонкопленочных покрытий на основе МАХ-фаз, включающий в себя как физические (PVD), так и химические (CVD) способы осаждения. Наибольшее распространение получили физические методы, к которым относятся различные варианты ионно-плазменного распыления и импульсное лазерное осаждение. CVD-технологии отличаются повышенной сложностью получения однофазных покрытий и необходимостью использовать более высокие температуры подложки. Попытки получения толстых покрытий не столь успешны. Газотермическими методами [5, 6] пока не удалось создать покрытия желаемой фазовой чистоты, хотя эти способы

считаются перспективными для получения антикоррозийных и стойких к окислению покрытий из МАХ-фаз на крупногабаритных изделиях.

Одним из методов формирования сравнительно толстых покрытий является метод электроискрового осаждения (ЭИО), основанный на явлении электрической эрозии и преимущественном переносе материала наносимого электрода (анода) на деталь (катод) при протекании импульсных разрядов в газовой среде [7]. Он характеризуется простотой реализации, высокими плотностью и адгезией покрытий, возможностью локальной обработки деталей сложной формы, отсутствием перегрева и отпуска поверхности обрабатываемой детали. При электроискровом способе нанесения покрытий практически всегда (за редкими исключениями) в дуге импульсного разряда происходят локальное проплавление и перемешивание материалов электрода и подложки, что является одним из условий устойчивого полярного массопереноса материала с анода на катод [7, 8].

В совокупности с инконгруэнтным характером плавления МАХ-фаз это может предопределить получение покрытий, в той или иной степени состоящих из продуктов термического разложения наносимой фазы. Такой исход процесса наиболее вероятен для МАХ-фаз, при разложении которых образуются наиболее тугоплавкие и термодинамически устойчивые карбиды или нитриды, такие как карбид или нитрид титана с температурами плавления 3257 °С и 2950 °С соответственно [9]. Однако в условиях малой длительности тепловых импульсов при ЭИО (10^{-6} – 10^{-3} с), высоких скоростей нагрева и охлаждения участвующего в массопереносе вещества, вероятно, могут быть найдены оптимальные частотно-энергетические режимы, при которых процессы термического разложения завершиться не успеют.

Следует отметить, что в опубликованной литературе не найдена информация о применении ЭИО для получения покрытий на основе МАХ-фаз. В связи с этим представлял интерес исследовать механизм и кинетику массопереноса при использовании МАХ-фазы в качестве материала анода. При осаждении покрытий на титановый сплав целесообразен выбор соединения Cr_2AlC , обладающего высокой жаростойкостью [10, 11], а также характеризующегося тем, что карбиды хрома, образующиеся при его термическом разложении, отличаются сравнительно небольшими

термодинамической устойчивостью и температурами плавления (1576 °С, 1766 °С и 1811 °С для Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 и Cr_3C_2 соответственно [12]). Это должно способствовать снижению вероятности разложения соединения Cr_2AlC в ходе ЭИО.

Цель данной работы – получение электроискровых покрытий с максимальным содержанием МАХ-фазы при осаждении электродных материалов Cr_2AlC на титановую подложку и изучение структурно-фазовых состояний, формируемых при разных режимах.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Покрyтия наносили на универсальном стенде «Alier-Metal 2002», позволяющем управлять в широком диапазоне частотно-энергетическими параметрами:

- частотой выходных импульсов: $f = 5 \div 50000$ Гц;
- длительностью выходных импульсов: $\tau = 1 \div 2000$ мкс;
- амплитудным значением тока: $I = 10 \div 500$ А;
- частотой устройства питания вибратора, изменяющейся в диапазоне 100–1000 Гц.

В данной работе исследования проводились на двух режимах ЭИО:

ВЭ – высокоэнергетический: $I = 500$ А, $\tau = 100$ мкс, $f = 100$ Гц;

НЭ – низкоэнергетический: $I = 170$ А, $\tau = 280$ мкс, $f = 100$ Гц.

При этом в обоих случаях частота вибрации электрода составляла 600 Гц. Покрyтия наносили в атмосфере аргона (его расход составлял 1 л/мин, объем рабочей камеры – 0,25 л) и на воздухе.

В качестве электродов (анодов) брали стержни размером 40×2,5×2,5 мм, изготовленные из компактного материала Cr_2AlC , полученного по технологии силового СВС- компактирования [13, 14]. Подложки размером 10×10×5 мм были из титанового сплава ОТ4-1. Формирование поверхностного слоя осуществлялось поочередным, локальным воздействием импульсного разряда на все участки обрабатываемой поверхности путем многократного прохождения анода над одним и тем же участком катода.

Кинетику массопереноса (прирост массы катода ΔK , эрозию анода ΔA) изучали гравиметрическим методом на весах KERN-770 с точностью 10^{-4} г.

Фазовый состав покрытий определялся методом рентгеноструктурного анализа (РСА) при симметричной съемке и в геометрии скользящего пучка [15] при угле падения излучения 5° . Съемка велась на монохроматизированном CuK_α -излучении, для обработки дифракционных спектров использовался пакет программ [16].

Исследования микроструктуры и элементного состава проводились на сканирующем электронном микроскопе S-3400N фирмы «Hitachi» (Япония) с приставкой для энергодисперсионной спектроскопии Ultra Dry Silicon Drift X-ray Detector от компании «Thermo Fisher Scientific» (США). Для выявления микроструктуры МАХ-фаз осуществлялось электроотравление образцов в водном растворе 1 % HF и 1 % HNO_3 при напряжении 5 В.

Механические свойства покрытий, а именно: твердость (H), модуль упругости (E) и упругое восстановление (R), определялись в испытательной лаборатории функциональных поверхностей НУЦ СВС на нанотвердомере Nano-Hardness Tester фирмы «CSM Instruments» (Швейцария) на поперечном шлифе методом матричного индентирования при нагрузке 10 мН с использованием индентора Берковича. При этом полоса, вдоль которой располагались отпечатки, пересекала границу подложка–покрытие под углом 45° , чтобы повысить латеральное разрешение метода.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При нанесении покрытий на воздухе и в токе аргона расход электродных материалов практически одинаков. Однако в последнем случае перенос вещества на подложку происходит в несколько раз более интенсивно (рис. 1). В атмосфере аргона наблюдается линейно стабильный привес на катоде. Коэффициент переноса, равный отношению суммарного привеса на катоде к суммарной эрозии электрода, за 10 мин составил 62 % для высокоэнергетического и 68 % для низкоэнергетического режимов, а при осуществлении ЭИО на воздухе – 15 %. Вероятной причиной низкого массопереноса на воздухе является окисление переносимого материала в зоне электроискрового разряда, так как оксидная пленка препятствует закреплению капель расплава на поверхности

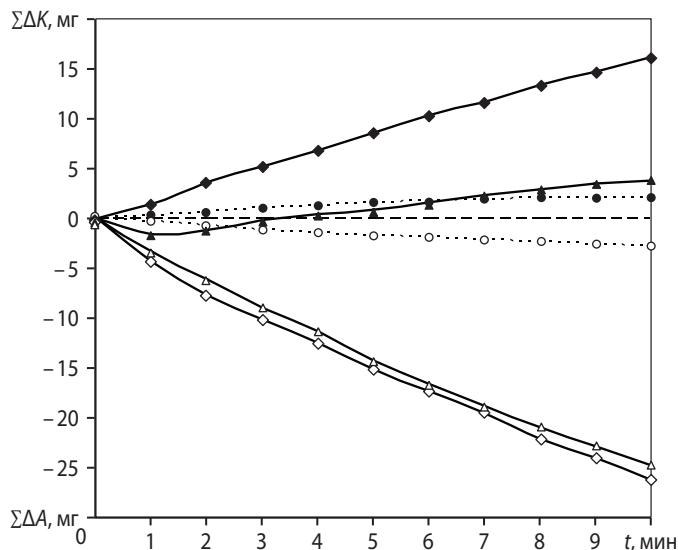


Рис. 1. Зависимости суммарного привеса катода (темные значки) и эрозии анода (светлые) при нанесении покрытия на НЭ-режиме на воздухе (●○) и ВЭ-режиме на воздухе (▲) и в аргоне (◆◇)

подложки. В токе аргона рост покрытия начинается с первых минут процесса, в то время как на воздухе после первой минуты ЭИО наблюдается заметная убыль массы катода.

В табл. 1 представлены результаты РСА исходного СВС-электрода, его рабочего торца и полученных покрытий после ЭИО в токе аргона на ВЭ- и НЭ-режимах, а также на воздухе на ВЭ-режиме. Исходный СВС-электрод состоит из 100 % гексагональной фазы Cr_2AlC с периодами решетки $a = 2,863 \text{ \AA}$ и $c = 12,82 \text{ \AA}$. Материал рабочего торца электрода после 10 мин ЭИО в токе аргона на ВЭ-режиме имеет фазовый состав, близкий к таковому исходного электрода. Однако периоды решетки основной фазы Cr_2AlC в нем несколько отличаются ($a = 2,853 \text{ \AA}$, $c = 12,86 \text{ \AA}$), а на поверхности образца дополнительно обнаружена вторая структурная МАХ-фаза с $a = 2,825 \text{ \AA}$, $c = 13,10 \text{ \AA}$ и близким объемом элементарной ячейки (во втором случае объем меньше на $\sim 1 \%$).

Подобное изменение периодов может быть объяснено частичным разупорядочением в расположении атомов хрома и алюминия, а возможно, и атомов углерода. Напомним, что кристаллическая структура Cr_2AlC содержит 6 плотноупакованных слоев, 4 из них состоят из атомов Cr и 2 – из атомов Al, периоды решетки гексагональной фазы равны $a = 2,866 \text{ \AA}$ и $c = 12,82 \text{ \AA}$. Атомы углерода расположены в октапорах между

Таблица 1. Результаты РСА при симметричной съемке исходного СВС-электрода, его рабочего торца и полученных покрытий после ЭИО

Фаза	Исх. СВС-электрод		Раб. торец электрода		Покрyтия после ЭИО					
					в токе Ar (ВЭ-режим)		в токе Ar (НЭ-режим)		на воздухе (ВЭ-режим)	
	Доля, об. %	Период, Å	Доля, об. %	Период, Å	Доля, об. %	Период, Å	Доля, об. %	Период, Å	Доля, об. %	Период, Å
Cr ₂ AlC	100	$a = 2,863$ $c = 12,82$	66	$a = 2,853$ $c = 12,86$	35	$a = 2,850$ $c = 12,91$				
Cr ₂ AlC*			34	$a = 2,825$ $c = 13,10$	20	$a = 2,772$ $c = 13,26$	25	$a = 2,800$ $c = 13,16$		
TiC _{1-x}					10	$a = 4,278$	10	$a = 4,282$		
(Ti, Cr)C					5	$a = 4,197$	10	$a = 4,161$		
Cr _{1-x} Al _x					5	$a = 3,00$	20	$a = 3,00$		
γ-Al ₂ O ₃					25	$a = 7,94$	10	$a = 7,94$	20	$a = 7,93$
Ti(C, N)									35	$a = 4,258$
Cr ₂ N/Cr ₂ C							10	$a = 2,779$ $c = 4,385$	45	$a = 2,769$ $c = 4,411$
α-Ti							15	$a = 2,95$ $c = 4,68$		

*Изоструктурная МАХ-фаза.

двумя соседними слоями из атомов хрома. Период a определяется размером наиболее крупных атомов Al и равен $a = 2r_{Al}$, где $r_{Al} = 1,43$ Å – атомный радиус алюминия. Поскольку две трети плотноупакованных слоев составляют меньшие по размеру атомы хрома ($r_{Cr} = 1,27$ Å), период c оказывается заметно меньше идеального значения, предписываемого кристаллохимией плотноупакованных структур $c_{ид} = 3 \cdot 1,63a = 13,98$ Å (где 1,63 – идеальное соотношение c/a для двухслойной плотноупакованной структуры, а 3 – число пар плотноупакованных слоев в фазе Cr₂AlC).

В структуре с разупорядоченным расположением атомов хрома и алюминия период a уменьшится до $a' = 2r_X$, где $r_X = \frac{2}{3}r_{Cr} + \frac{1}{3}r_{Al}$ – средневзвешенный радиус атомов при статистическом их распределении по металлической подрешетке ($r_X = 1,32$ Å). Это значит, что при частичном разупорядочении металлических атомов период a будет уменьшаться, а c – увеличиваться, стремясь приблизиться к идеальному для плотноупакованных структур отношению $c/a = 3 \cdot 1,63$.

Таким образом, экспериментально наблюдаемое изменение периодов a и c может говорить о частичном разупорядочении металлических атомов в фазе Cr₂AlC. Заметим, что разупорядочение в расположении атомов углерода также должно привести к небольшому росту периода c , так как

в этом случае они статистически заполняют октапоры не только между двумя слоями из атомов хрома, но и между остальными плотноупакованными слоями. Это приведет к небольшому увеличению всех межслоевых расстояний и, следовательно, возрастанию периода c .

При формировании покрытия в токе аргона на ВЭ-режиме основной фазой является Cr₂AlC с близкими к табличным значениями периодов решетки. Кроме того, это покрытие дополнительно содержит около 20 об. % частично разупорядоченной МАХ-фазы, фазу γ-Al₂O₃, а также следы ОЦК-твердого раствора Cr_{1-x}Al_x и двух карбидов – TiC и (Ti,Cr)C.

Покрyтие, полученное на НЭ-режиме в токе аргона, содержит лишь частично разупорядоченную фазу Cr₂AlC и немного повышенную долю ОЦК-твердого раствора Cr_{1-x}Al_x. К остальным фазам можно отнести следующие: α-Ti (подложка); два изоструктурных карбида TiC и (Ti,Cr)C с несколько различными периодами решетки; γ-Al₂O₃; гексагональную фазу Cr₂C, которую можно рассматривать как результат полного разупорядочения фазы Cr₂AlC.

При осуществлении ЭИО на воздухе в условиях ВЭ-режима происходят полное термическое разложение МАХ-фазы и химическое взаимодействие с титаном, при котором образуется покрытие, содержащее фазы Cr₂N, Ti(C,N) и γ-Al₂O₃.

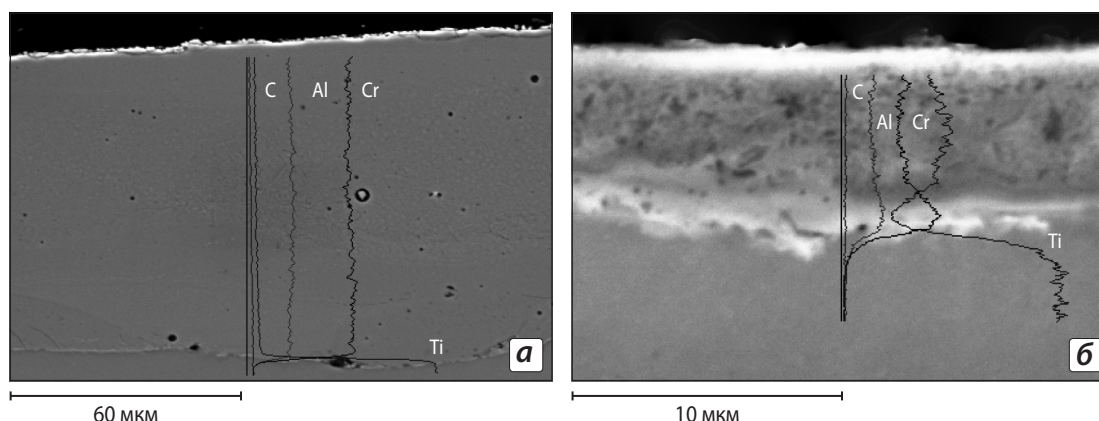


Рис. 2. Микроструктура и распределение элементов (в единицах интенсивности) по толщине покрытий, полученных в токе аргона на высокоэнергетическом (а) и низкоэнергетическом (б) режимах
Время ЭИО составляло 10 мин

Из сопоставления микроструктур и характера распределения элементов по толщине покрытий, полученных в токе аргона на обоих режимах, установлена некоторая особенность. На ВЭ-режиме (рис. 2, а), в отличие от НЭ (см. рис. 2, б), наблюдается следующее:

- наличие резкой границы раздела покрытие–подложка;
- покрытие по всей толщине имеет одинаковый элементный состав;
- материал подложки (титан) отсутствует в составе покрытия.

Такое распределение является нетипичным для электроискровых покрытий, для которых характерно плавное градиентное снижение компонентов подложки по мере увеличения их толщины. В составе покрытия, полученного на НЭ-режиме, концентрация титана высока, на границе раздела имеют место уменьшение содержания титана и рост концентрации хрома и алюминия. Мож-

но предположить, что зафиксированная методом РСА ОЦК-фаза $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x$ расположена именно на границе между покрытием и подложкой.

Для понимания возможных причин описанного распределения были проведены эксперименты в токе аргона на ВЭ-режиме с различной длительностью ЭИО ($t = 0,5, 2, 5$ и 10 мин). Рентгеноструктурный анализ покрытий осуществлялся с использованием асимметричной геометрии, что позволило уменьшить вклад подложки в дифракционный спектр в случае тонких покрытий при малом времени ЭИО. Чтобы показать динамику изменения состава покрытия, фазы подложки исключены. По оценкам, толщина анализируемого слоя составляла несколько микрометров.

Как следует из табл. 2, с увеличением продолжительности ЭИО и по мере роста толщины покрытия содержание TiC снижается. Карбид титана локализуется вблизи границы раздела покрытие–подложка под осаждаемым слоем, а далее

Таблица 2. Фазовый состав покрытий, полученных в токе аргона на высокоэнергетическом режиме при различном времени ЭИО

Фаза	$t = 0,5$ мин		2 мин		5 мин		10 мин	
	Доля, об.%	Период, Å	Доля, об.%	Период, Å	Доля, об.%	Период, Å	Доля, об.%	Период, Å
Cr_2AlC	25	–	35	–	40	$a = 2,85$ $c = 12,94$	60	$a = 2,85$ $c = 12,94$
Cr_2AlC^*	25	–	30	–	25	$a = 2,81$ $c = 13,23$	30	$a = 2,81$ $c = 13,22$
TiC_{1-x}	50	$a = 4,29$	20	$a = 4,30$	10	$a = 4,24$		
$(\text{Ti}, \text{Cr})\text{C}$			10	$a = 4,21$	5	$a = 4,14$		
$\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x$			5	$a = 3,00$	5	$a = 2,97$		
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$					15	–	10	–

Примечание. Съемка в геометрии скользящего пучка.

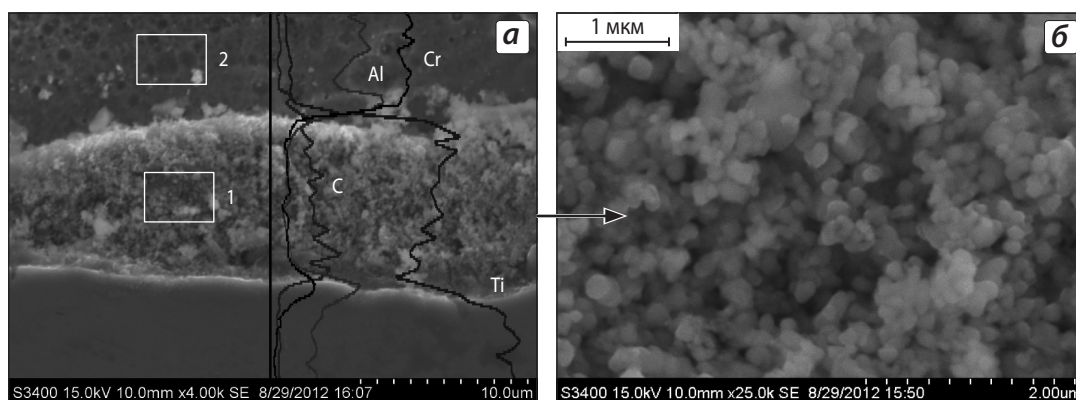


Рис. 3. Микроструктура и концентрационные профили распределения элементов вблизи границы раздела покрытие–подложка (в единицах интенсивности) (а), а также микроструктура слоя карбида титана (б) ЭИО в токе аргона на высокоэнергетическом режиме в течение 0,5 мин

формируется покрытие, близкое по фазовому составу к электродному материалу. При этом данные РСА свидетельствуют о расслоении основного соединения Cr_2AlC на 2 изоструктурные фазы с несколько различающимися периодами решетки, причем, судя по последним, фазы могут иметь разную степень порядка.

Микроструктура приграничной области после 0,5 мин обработки 1 см^2 подложки показана на рис. 3. На границе раздела покрытия с подложкой так же, как на рис. 2, б, наблюдается всплеск концентраций Al и Cr. В результате стимулированного импульсным разрядом химического взаимодействия Cr_2AlC с Ti первоначально образуется слой TiC (см. рис. 3, б) толщиной около 10 мкм и размером зерен $\sim 80 \text{ нм}$ (состав обл. 1, ат. %: C – 53, Ti – 42, Al – 1, Cr – 4), который впоследствии выполняет роль диффузионного барьера. Титан, локализуясь на границе раздела в сплошном слое стехиометрического карбида, с одной стороны, в дальнейшем не участвует в химической реакции с основной фазой электрода Cr_2AlC (состав обл. 2, ат. %: C – 23, Al – 20, Cr – 54, – Ti 3). С другой стороны, эрозионная стойкость и характерное время эрозии карбида титана (катода) (τ_k), определяемая температурой его плавления ($T_k = 3200^\circ\text{C}$ [9]), теплоемкостью (C_k), плотностью (ρ_k), теплопроводностью (λ_k), существенно выше эрозионной стойкости и характерного времени эрозии (τ_a) соединения Cr_2AlC ($T_a = 1524^\circ\text{C}$ [17]). Поэтому соотношение Палатника [8]:

$$\frac{\tau_a}{\tau_k} = \frac{C_a \rho_a \lambda_a (T_a - T_0)^2}{C_k \rho_k \lambda_k (T_k - T_0)^2}$$

оказывается много меньше 1, что в соответствии с теорией полярного массопереноса в дуге электрического разряда приводит к преимущественному формированию покрытия из материала анода.

Для исследования механизма формирования покрытий при ЭИО, по аналогии с работой [18], изучена динамика структурообразования вблизи рабочего торца электрода после ЭИО различной длительности: $t = 0,5, 2, 5$ и 10 мин. Известно, что на обрабатываемую поверхность переносится не исходный состав электрода, а сложный композиционный материал, образующийся в результате воздействия на него искровых разрядов и межэлектродной среды и обратного массопереноса (так называемая вторичная структура) [8, 18].

Как показали исследования, толщина слоя вторичной структуры на рабочем торце расходоуемого электрода не меняется и при всех временах ЭИО составляет примерно 40–50 мкм. Концентрационное распределение элементов по глубине вторичной структуры равномерное, а элементный состав области с измененной микроструктурой не отличается от исходного состава электрода. Процентное соотношение элементов соответствует фазе Cr_2AlC , а титан после 10 мин ЭИО присутствует на уровне следов (0,5 ат. %). В электродных материалах после 0,5, 2 и 5 мин ЭИО концентрация Ti во вторичной структуре составляет 3–5 ат. %.

Выполнив электрохимическое травление и фрактографический анализ изломов в различных зонах рабочего торца электрода, удалось выявить значительные структурные изменения. На рис. 4 показана микроструктура рабочего торца электрода после электрохимического травления (а) и меха-

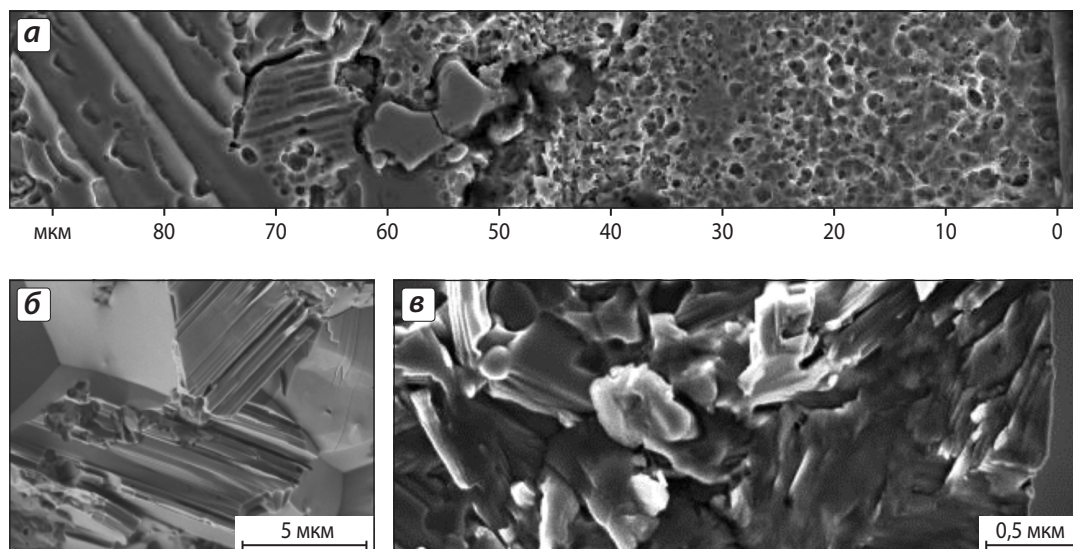


Рис. 4. Микроструктура рабочего торца электрода после электрохимического травления (а) и механического излома в зонах с исходной (б) и вторичной (в) структурами ЭИО в токе аргона на высокоэнергетическом режиме в течение 10 мин

нического излома в зоне с исходной структурой (б) (расположена на расстоянии более 80 мкм от рабочего торца электрода) и в зоне со вторичной структурой (в). В зоне электрода в исходном состоянии (слева) можно наблюдать характерную ламинарную структуру, представляющую собой ориентированные в одном направлении внутри каждого зерна

«пластины» МАХ-фазы (см. рис. 4, а, б). В зоне импульсного воздействия зерна вследствие термоциклических нагрузок претерпевают расщепление и многократное измельчение, формируя однородный слой вторичной структуры (см. рис. 4, а, в).

Из данных табл. 2 следует, что поверхностный слой покрытия после 10-минутной ЭИО состоит

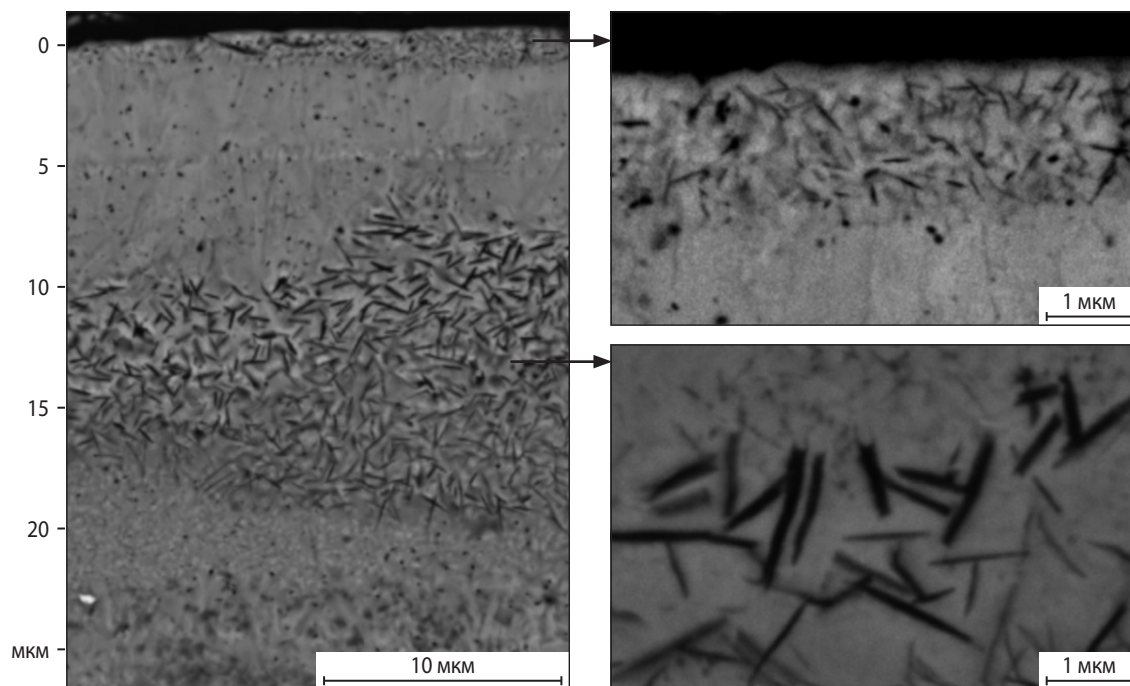


Рис. 5. Верхняя область покрытия после электрохимического травления ЭИО в токе аргона на высокоэнергетическом режиме в течение 10 мин

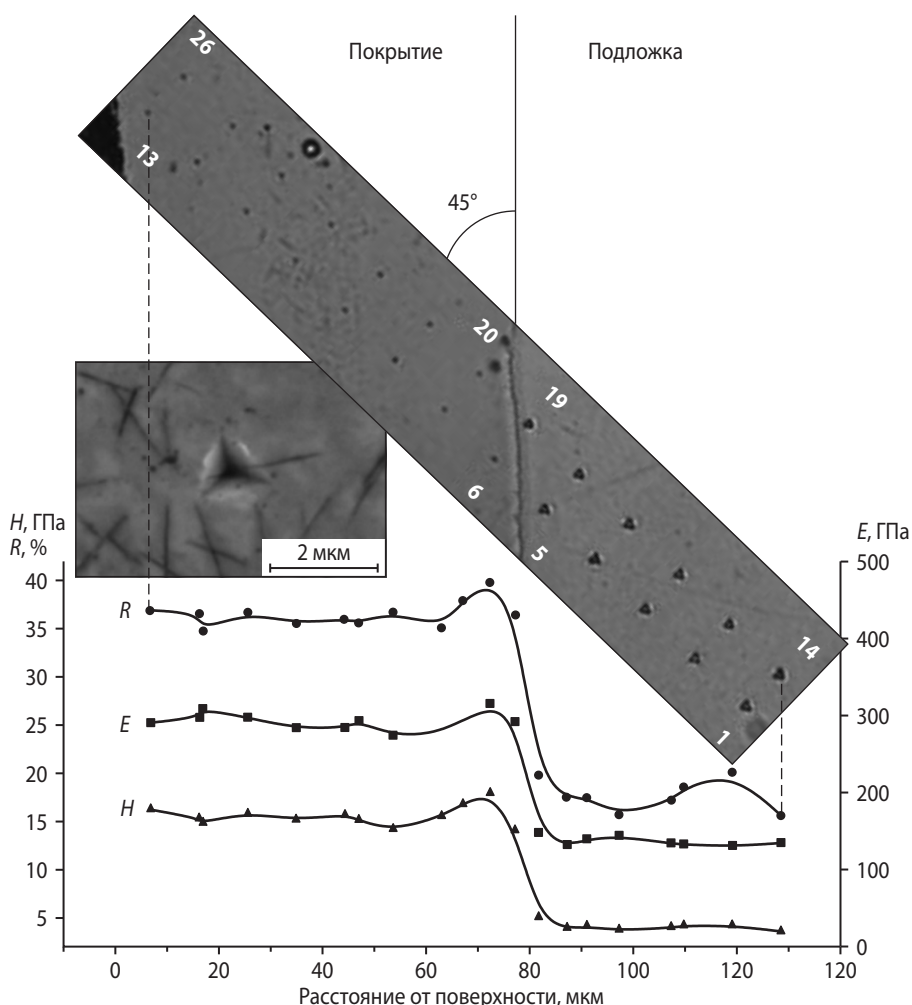


Рис. 6. Распределение механических характеристик H , E , R и расположение отпечатков на поперечном шлифе в области границы подложка–покрытие ЭИО в потоке аргона на высокоэнергетическом режиме в течение 10 мин

практически из МАХ-фазы. На поперечном шлифе покрытия в верхней области, прилегающей к поверхности, также видны прослойки в виде пластинчатых образований, напоминающих МАХ-фазу (рис. 5). В то же время при данном увеличении их доля в общей площади невелика. Можно предположить, что измельченные зерна МАХ-фазы, перенесенные с рабочего торца электрода на подложку, в результате термического воздействия энергией импульсного разряда растут по механизму коалесценции, более крупные зерна увеличиваются за счет мелких из светлой матрицы. Это приводит к заметному укрупнению зерен, в особенности во внутреннем слое покрытия, который подвергнут более длительному тепловому воздействию. Здесь размер зерен увеличивается более чем в 10 раз – от сотен нанометров до 1–2 мкм (см. рис. 5).

На рис. 6 приведены механические свойства (твердость, модуль упругости и упругое восстановление) по толщине покрытия. Видно, что данные параметры практически не меняются, средние значения измеренных величин составили $H = 15,4$ ГПа, $E = 288$ ГПа и $R = 36$ %, что значительно выше, чем у титановой подложки ($H = 4,6$ ГПа, $E = 130$ ГПа и $R = 17$ %). Вблизи границы раздела покрытие–подложка значения свойств возрастают. Полученный результат подтверждает факт образования барьерного слоя карбида титана. Данные характеристики для исходного электродного материала, полученные при той же нагрузке (10 мН), составили: $H = 11,2$ ГПа, $E = 252$ ГПа и $R = 38$ % [12]. Более высокая твердость покрытия обусловлена наличием в нем дополнительных фаз Cr_2C , TiC , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и модифицированием структуры. Значения H при на-

грузке 10 Н для материала Cr_2AlC находятся в диапазоне от 3,5 до 5,5 ГПа [14, 19].

Такое различие значений твердости, измеренных на разных структурных уровнях (при разной нагрузке), можно объяснить тем, что средняя глубина проникновения индентора при наноиндентировании покрытия не превышала 200 нм. В этих условиях при вдавливании индентора не проходит образования трещин или полос сброса (kink-bands), как наблюдалось авторами в [20], затрагиваются лишь приповерхностные слои, и деформация материала остается частично упругой. Значения модуля упругости для компактного материала Cr_2AlC , по данным разных источников [1, 20, 21], лежат в диапазоне от 245 до 288 ГПа, что хорошо совпадает с результатами индентирования покрытия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе показано, что на начальной стадии формирования электроискрового покрытия образуется слой карбида титана в результате протекания химической реакции между Cr_2AlC электрода и титаном подложки.

В случае низкоэнергетического режима при нанесении покрытия в потоке аргона химическая реакция и, соответственно, образование слоя карбида титана не завершаются на протяжении всего времени электроискровой обработки, и МАХ-фаза практически полностью расходуется в реакции. При осуществлении ЭИО на воздухе в дуге разряда происходит окисление алюминия, и образование слоя карбида титана замедляется по причине низкого массопереноса, когда на первых минутах эрозия подложки превышает эрозию электрода (см. рис. 1). В результате окисления алюминия МАХ-фаза распадается.

В случае высокоэнергетического режима в токе аргона происходит быстрое образование слоя карбида титана, который в дальнейшем выполняет положительную роль диффузионного барьера и эрозионно-стойкого катода. Основной фазой покрытия становится Cr_2AlC . Важно отметить, что для осаждения покрытий, состоящих преимущественно из МАХ-фазы, необходимо минимизировать химическое взаимодействие с кислородом воздуха, осуществляя процесс в защитной атмосфере и выбрав в качестве материала подложки сильно карбидообразующий металл.

Данная работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы создания и развития Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» и государственного контракта № 14.513.11.0051 «Разработка новых материалов композиционных мишеней и защитных наноструктурных покрытий с повышенной жаростойкостью для перспективных образцов ракетно-космической техники» ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 гг.».

ЛИТЕРАТУРА

1. Tzenov N. V., Barsoum M. W. // J. Amer. Ceram. Soc. 2000. Vol. 83, № 4. P. 825.
2. Barsoum M. W., El-Raghy T. // Amer. Sci. 2001. Vol. 89, № 4. P. 11.
3. Barsoum M. W., Radovic M. // Ann. Rev. Mater. Res. 2011. Vol. 41. P. 195.
4. Eklund P., Beckers M., Jansson U. et al. // Thin Solid Films. 2010. Vol. 518. P. 1851.
5. Frodelius J., Sonestedt M., Bjorklund S. et al. // Surface Coat. Technol. 2008. Vol. 202. P. 5976.
6. Pasumarthi V., Chen Y., Bakshi S. R., Agarwal A. // J. Alloy. Compd. 2009. Vol. 484. P. 113.
7. Верхотуров А. Д., Подчерняева И. А., Прядко Л. Ф., Егоров Ф. Ф. Электроодные материалы для электроискрового легирования. М.: Наука, 1988.
8. Гитлевич А. Е., Михайлов В. В., Парканский Н. Я., Ревуцкий В. М. Электроискровое легирование металлических поверхностей. Кишинев: Штиинца, 1985.
9. Самсонов Г. В., Виноцкий И. М. Тугоплавкие соединения: Справочник. М.: Металлургия, 1976.
10. Lina Z., Zhoua Y., Li M., Wang J. // Z. Metallkd. 2005. Bd. 96, № 3. S. 291.
11. Lee D. B., Nguyen T. D., Han J. H., Park S. W. // Corros. Sci. 2007. Vol. 49. P. 3926.
12. Massalski T. B., Okamoto H., Subramanian P. R., Kasper L. Binary Alloy Phase Diagrams. 2-nd ed. OH: ASM, Materials Park, 1990.
13. Levashov E. A., Pogozhev Yu. S., Shtansky D. V., Petrzhik M. I. // Rus. J. Non-Ferrous Metals. 2009. Vol. 50, № 2. P. 151.
14. Levashov E. A., Pogozhev Yu. S., Kurbatkina V. V. // Processing and Specific Applications / Ed. C. Sikalidis. INTECH Open access publ., 2011. P. 3.
15. Шелехов Е. В., Иванов А. Н., Фомичева Е. И. // Завод. лаб. 1989. № 12. С. 41.
16. Шелехов Е. В., Свиридова Т. А. // МитОМ. 2000. № 8. С. 16.
17. Xiao L.-O., Li S.-B., Song G., Sloof W. G. // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. Vol. 31. P. 1497.
18. Levashov E. A., Zamulaeva E. I., Kudryashov A. E. et al. // Plasma Process and Polymers. 2007. № 4. P. 293.
19. Ying G., He X., Li M. et al. // J. Alloy. Compd. 2011. Vol. 509. P. 8022.
20. Kooi B. J., Poppen R. J., Carvalho N. J. M. et al. // Acta Mater. 2003. Vol. 51. P. 2859–2872.
21. Hettinger J. D., Lofland S. E., Finkel P. et al. // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 72. P. 115–120.