

Е. В. Овчинников, д-р техн. наук, профессор
Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, Беларусь
Тел./Факс: +375 (152) 684108; E-mail: ovchin@grsu.by

НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ ЭИЛ ПОКРЫТИЯ

В статье представлены результаты исследований трибологических процессов, происходящих в нанокomпозиционных электроискровых покрытиях, сформированных на металлических субстратах различного строения, при различных технологических режимах формирования. Установлена взаимосвязь между технологическими параметрами формирования электроискровых покрытий и триботехническими характеристиками, получаемых защитных слоев. Изучена морфология поверхности трения электроискровых покрытий. Показано, что в ряде случаев происходит уменьшение параметров шероховатости поверхностей трения. Установлено формирование нанофаз в структуре ЭИЛ покрытий, а также возможность образования МАХ-фаз, что приводит к существенному изменению трибологических характеристик модифицируемых металлических субстратов.

Ключевые слова: электроискровое легирование, трение, свойства, покрытия, металлы, плазма

Y. Aurchinnikau

NANOCOMPOSITION TRIBOTECHNICAL EIL COATINGS

The article presents the results of studies of tribological processes occurring in nanocomposite electrospark coatings formed on metal substrates of various structures, under various technological modes of formation. The relationship between the technological parameters of the formation of electrospark coatings and the tribotechnical characteristics of the resulting protective layers has been established. The morphology of the friction surface of electrospark coatings is studied. It is shown that in a number of cases there is a decrease in the parameters of the roughness of the friction surfaces. The formation of nanophases in the structure of ESA coatings, as well as the possibility of the formation of MAX-phases, is established, which leads to a significant change in the tribological characteristics of the modified metal substrates.

Keywords: electrospark alloying, friction, properties, coatings, metals, plasma

1. Введение.

Согласно современным представлениям, титановые сплавы обладают рядом преимуществ в сравнении со стальными материалами. Сплавы на данной основе обладают низкой плотностью, высокой удельной прочностью, высокой коррозионной стойкостью, хорошей биосовместимостью. Вследствие этого данные материалы широко применяются в авиакосмической отрасли, химической и атомной промышленности, металлургии, при изготовлении изделий для медицинской техники. Тем не менее, титановые сплавы ограничены в применении вследствие их низких триботехнических характеристик. Данные сплавы обладают высокими значениями коэффициента трения, склонны к адгезионному износу, что приводит к резкому снижению их технических характеристик на начальных этапах эксплуатации изделий, изготовленных из данных материалов [1-2].

Поверхностная модификация и обработка титановых сплавов с использованием таких методов, как физическое (PVD) или химическое осаждение из паровой фазы (CVD), ионная имплантация, термические методы создания оксидных защитных слоев с высокими физико-механическими параметрами и магнетронное распыление приводят к увеличению эксплуатационных характеристик металлических субстратов, в частности на основе титановых сплавов. Однако в случае применения выше изложенных методов существует ряд существенных ограничений для модифицирования титановых сплавов, т.к. возможно возникновение неблагоприятных воздействий на данные материалы.

Например, из-за высокой температуры термообработки может произойти деформация подложек при проведении процесса азотирования, сульфуризации и химического осаждения покрытий методом CVD [3].

Недостатком метода PVD является сложность применяемого оборудования, большие геометрические размеры, ограниченность геометрических размеров обрабатываемых изделий, необходимость создания высокого вакуума, а также наличие инертных газов для получения особых условий модифицирования деталей. Метод магнетронного напыления формирует защитные слои малой толщины, также характеризуется низким коэффициентом полезного действия (КПД). В большинстве случаев при решении технических задач, связанных с созданием высокоэффективных защитных покрытий на титановых, стальных субстратах, необходимо это сделать с наименьшей затратой времени, с минимальным количеством тепла, подводимого к подложке [4].

Электроискровое легирование (ЭИЛ, в зарубежных источниках применяется термин ESD – электроискровое осаждение) – типичная поверхностная технология модификации с высокой плотностью энергии и низким тепловыделением, которое широко применяется для создания модифицированных упрочняющих покрытий [5]. Использование импульсного разряда высокой энергии между электродом и металлической подложкой в методе ESD, приводит к тому, что на поверхность твердого субстрата наносится материал, состоящий из расплавленного материала электрода. В результате данного процесса осуществляется металлургическая реакция с подложкой.

В настоящее время ведутся интенсивные исследования по отработке технологий и составов различных покрытий на титановые сплавы методом ЭИЛ. В работе [6] рассмотрены вопросы формирования покрытия из твердого сплава WC – 92 % мас., Co – 8 % мас. (BK 8) на титановом субстрате сплавов методом ЭИЛ, была изучена микроструктура и граница раздела покрытие-субстрат. Микротвердость получаемого покрытия достигала значений HV=1192. Однако толщина покрытия находилась в области 26,3– 56,12 мкм и наблюдалась неоднородность покрытия по толщине.

Нанесение покрытий ЭИЛ в условиях защитной среды (в частности, азота) и в силиконовом масле использованием графитового электрода на титановую подложку, показало, что покрытие ЭИЛ обработанное силиконовым маслом обладают более высокой биосовместимостью и биологической активностью по сравнению с покрытиями, сформированными без применения жидкой смазочной среды. Однако в ряде случаев силиконовая среда ограничена в применении для механических деталей с большими геометрическими размерами.

В работе [7] при формировании покрытий TiN на титановом сплаве TC4 методом ЭИЛ формировали относительно тонкий слой толщиной порядка 12,1 – 24,3 мкм, влияние процесса осаждения на параметры и физико-механические свойства покрытий не исследовались.

На основании большого количества экспериментов по разработке составов покрытий и технологии их получения на титановых сплавах методом ЭИЛ, очевидно, что параметры процесса осаждения оказывают большое влияние на эксплуатационные свойства покрытий. Перспективно применение покрытий на основе TiN, вследствие их высокой твердости, прочности, достаточно низкого коэффициента трения, высокой износостойкости и коррозии можно считать, что данный класс покрытий является перспективным для поверхностного упрочнения титановых сплавов.

Таким образом, представляет интерес исследовать триботехнические характеристики двухфазных и многофазных покрытий на основе W, Ti, C, N предназначенных для модифицирования титановых сплавов.

2. Методика эксперимента.

Нанокпозиционные электроискровые покрытия на базе нитридов, карбидов, силицидов титана и алюминия наносили методом электроискрового легирования на установках «Impuls-1А». В качестве подложек использовал различные марки металлов: ВТ 6; 40Х13 Покрытия наносили как на металл в состоянии поставки, так и подложку из стали подвергали закалке до HRC 53 – 60 и шлифовке до чистоты не ниже 10 класса. Анализ особенностей структуры металлических покрытий и их модификаций материалов, подвергнутых различным видам обработки, осуществляли на универсальном металлографическом комплексе ЗАО «Спектроскопические системы».

Составы нанокпозиционных электроискровых покрытий приведены в табл. 1.

Таблица 1. – Состав покрытий и режимы формирования электроискровых покрытий на металлических субстратах

Образец	Параметры формирования покрытий		
	режим формирования покрытия, Дж	субстрат	состав электрода
№1	0,9	ВТ6	Ti+Al+C
№2	0,9	ВТ6	Ti+Al+N
№3	0,9	ВТ6	Ti+Si+C
№4	0,9	ВТ6	Ti+C
№5	0,9	40Х13	Ti+Al+C
№6	0,9	40Х13	Ti+Al+N
№7	0,9	40Х13	Ti+C
№8	0,9	40Х13	Ti+Si+C

Шероховатость покрытий и поверхностей трения оценивали на профилометре «Surftest SJ-210».

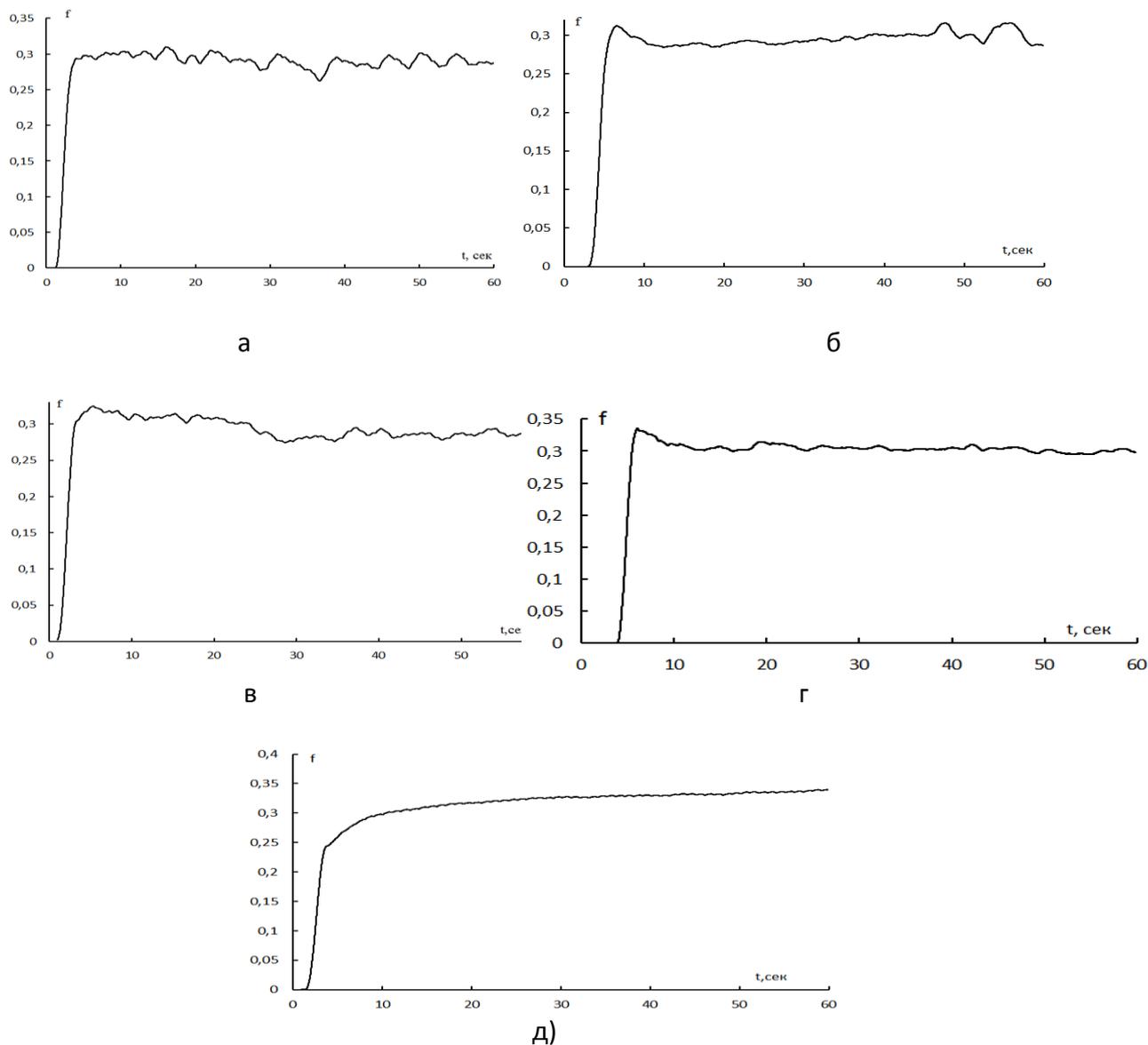
Триботехнические исследования проводили на машине трения типа FT-2, которая работает по схеме возвратно-поступательного движения длина хода индентора от 5 – 50 мм в условиях сухого трения (контртела), выполненного из стали и отшлифованного на ровной плоской поверхности наждачной шкуркой или шлифовальной пастой до среднего арифметического отклонения профиля поверхности $R_a=0,1 - 0,3$ мкм.

Образцы закрепляли в зажиме машины трения, протирали тканью «бязь», отбеленной, смоченной в этиловом спирте, рабочую сферу и рабочую поверхность стального диска (контртела), после чего сушили две минуты при комнатной температуре. Испытания проводили при нормальной нагрузке на образец до 50 Н, линейной скорости скольжения 0,056 м/с, температуре поверхности стали (20 ± 5) °С.

3. Результаты исследований.

На рис. 1 – 2 представлены зависимости коэффициента трения от времени испытаний для различных составов электроискровых покрытий. Условия формирования покрытий приведены в таблице 1.

Согласно полученных данных, покрытия на основе интерметаллидов титана обладают более низкими значениями трения по отношению к исходному субстрату, за исключением покрытия №4 (рис. 3).



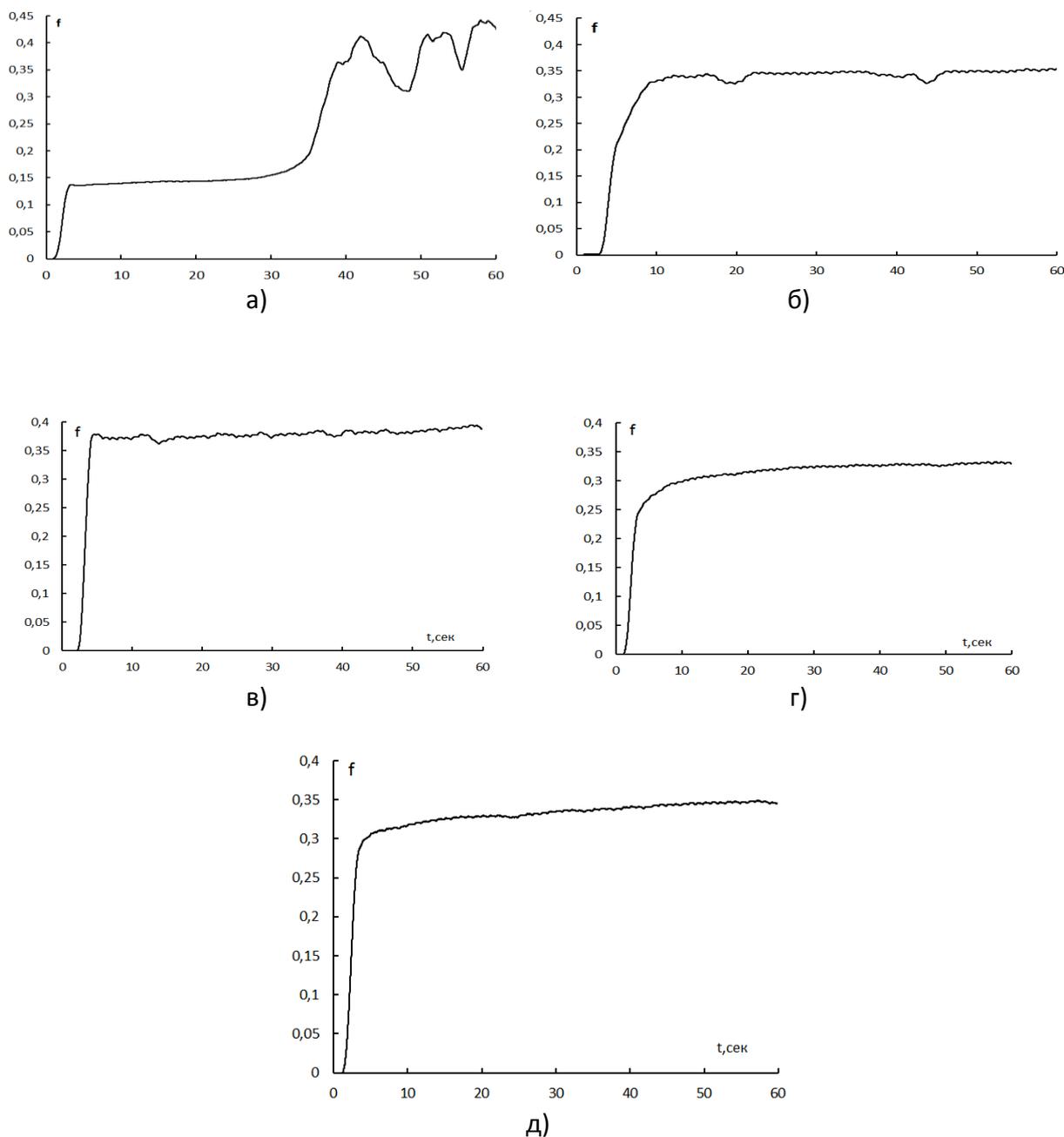
а - пара трения «ВТ6-ШХ15»; б - пара трения «образец №1-ШХ15»; в – пара трения «образец №2-ШХ15»; г - пара трения «образец №3-ШХ15»; д – пара трения «образец №4-ШХ15»; $v = 0,056$ м/с, нагрузка 50 Н; состав покрытий приведен в табл. 1.

Рисунок 1. Зависимость коэффициента трения от времени испытаний пары трения «покрытие ЭИЛ -ШХ15»

Это обусловлено тем, что при формировании данного типа покрытий основной составляющей является карбид титана, который является абразивостойким благодаря высокой твердости, а коэффициент трения высокий даже в условиях граничного трения.

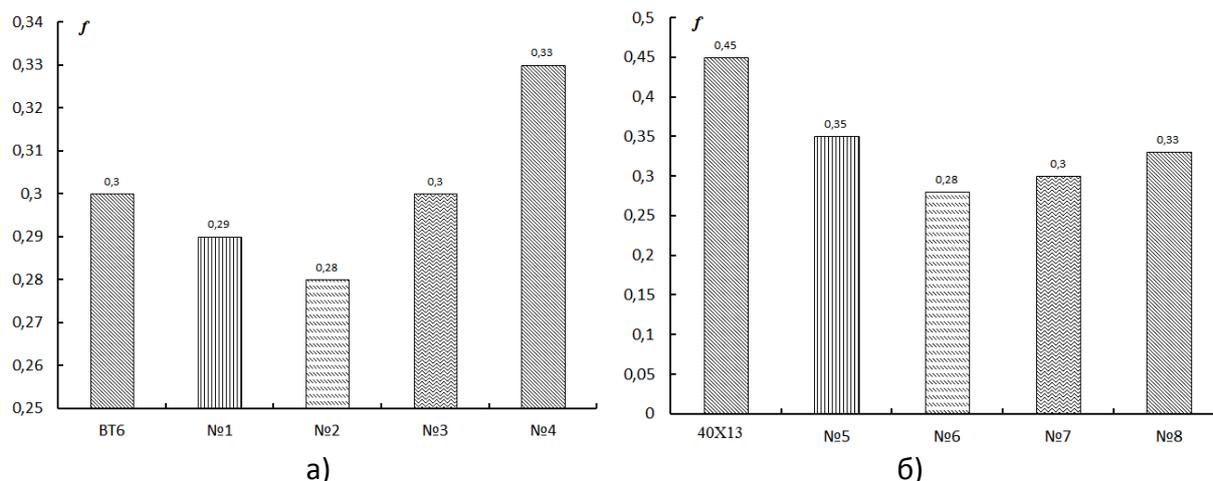
Исходя из данных представленных на рис. 3 полученных данных покрытия на основе интерметаллидов титана, сформированных на стальной подложке 40X13 обладают более низкими значениями трения по отношению к исходному субстрату.

Более низкий коэффициент трения исследуемых пар трения, скорее всего, будет приводить к увеличению износостойкости разработанных составов покрытий (рис. 4).



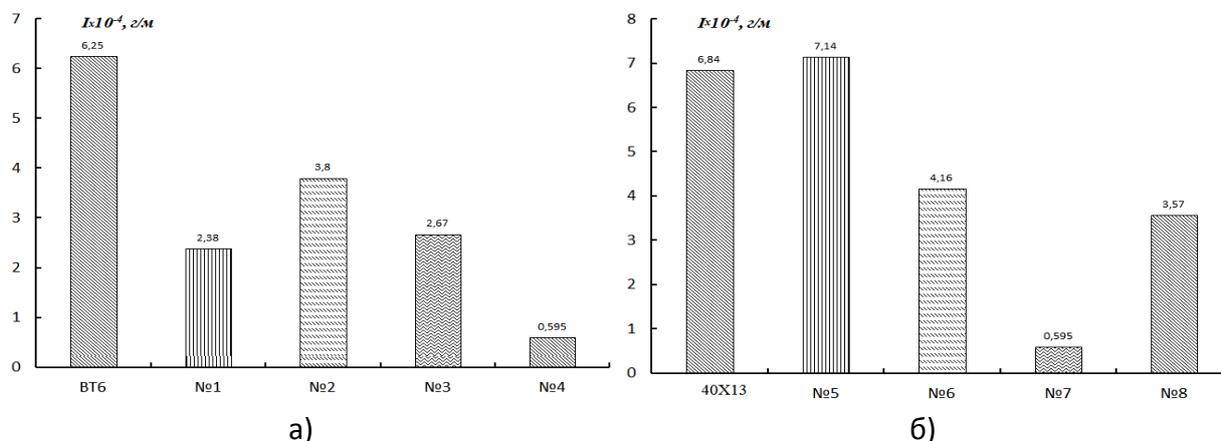
а - пара трения «40X13-ШХ15»; б - пара трения «образец №5-ШХ15»; в – пара трения «образец №6-ШХ15»; г - пара трения «образец №7-ШХ15»; д – пара трения «образец №8-ШХ15»; $v = 0,056$ м/с, нагрузка 50 Н; состав покрытий приведен в таблице 1.

Рисунок 2. Зависимость коэффициента трения от времени испытаний пары трения «покрытие ЭИЛ -ШХ15»



а) электроискровые покрытия, сформированы на субстрате из сплава ВТ6, б) электроискровые покрытия, сформированы на стальной подложке 40Х13. Номер покрытия соответствует составу согласно таблице 1. $v = 0,056$ м/с, нагрузка 50 Н

Рисунок 3. Зависимость коэффициента трения от типа покрытия для пары трения «покрытие – ШХ 15»



а) электроискровые покрытия, сформированы на субстрате из сплава ВТ6, б) электроискровые покрытия, сформированы на стальной подложке 40Х13. Номер покрытия соответствует составу согласно таблице 1. $v = 0,056$ м/с, нагрузка 30 Н

Рисунок 4. Массовая интенсивность изнашивания от типа покрытия для пары трения «покрытие ЭИЛ – ШХ 15»

Исходя из представленных на рис. 57 – 60 данных, наиболее высокими антифрикционными свойствами обладают покрытия на основе TiC. Покрытия, нанесенные методом ЭИЛ, за счет металлургических реакций, протекающих при электроискровом разряде, достаточно хорошо взаимодействует с подложкой. Однако граница раздела «подложка-покрытие» все равно остается слабым местом данной композиционной системы.

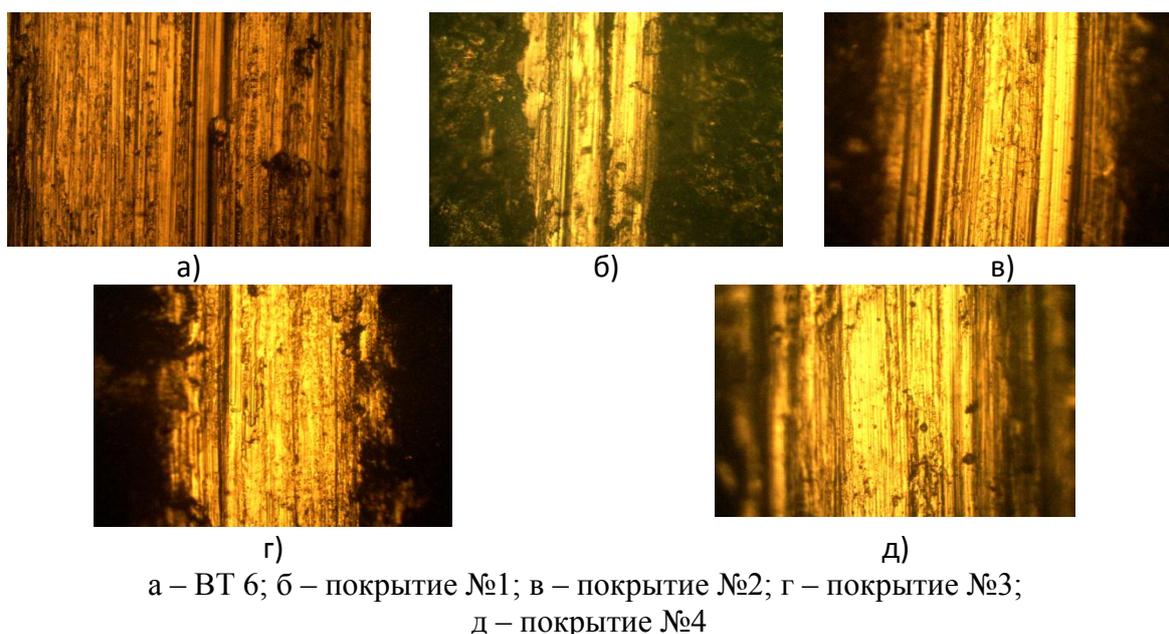


Рисунок 5 – Морфология поверхности нанокпозиционных покрытий на основе титана, сформированных на металлическом субстрате из сплава VT 6

Формирование условно толстого покрытия (40 – 200 мкм) может эффективно уменьшить межфазное напряжение и возможность генерации микротрещины при комбинированном воздействии нормальных нагрузок и силы трения. Таким образом, можно избежать возникновения расслоения, разрушения покрытия в процессе трения.

На рис. 5 – 6 показаны изношенные поверхности покрытий, сформированные из различных электродов на поверхности отличающихся по строению субстратов.

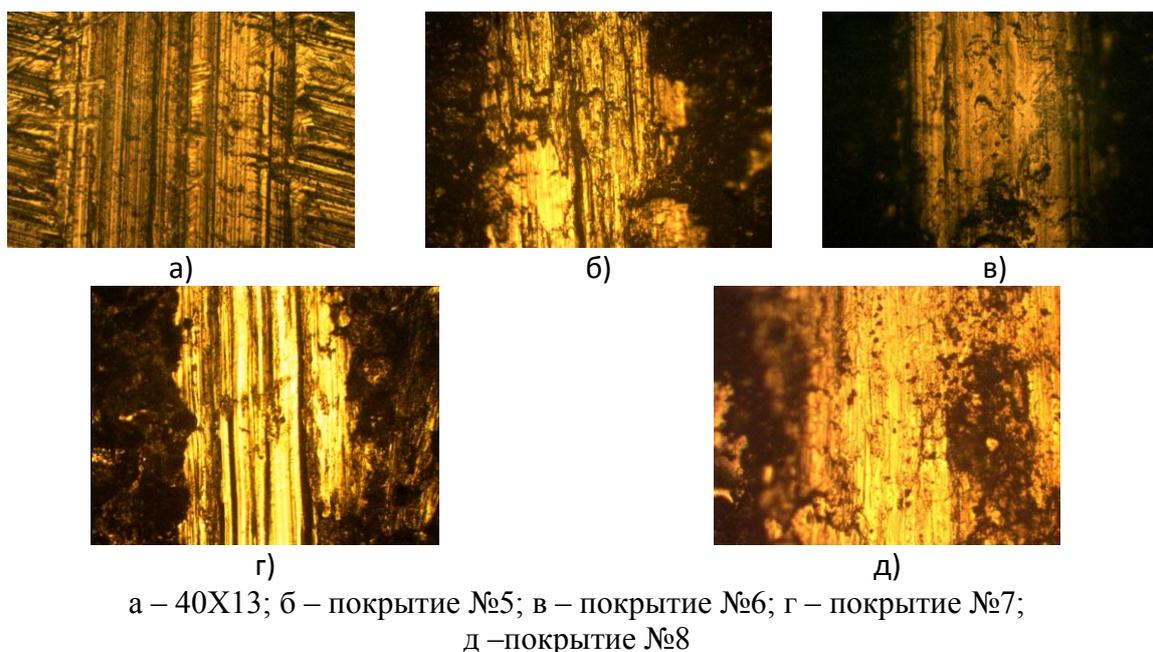
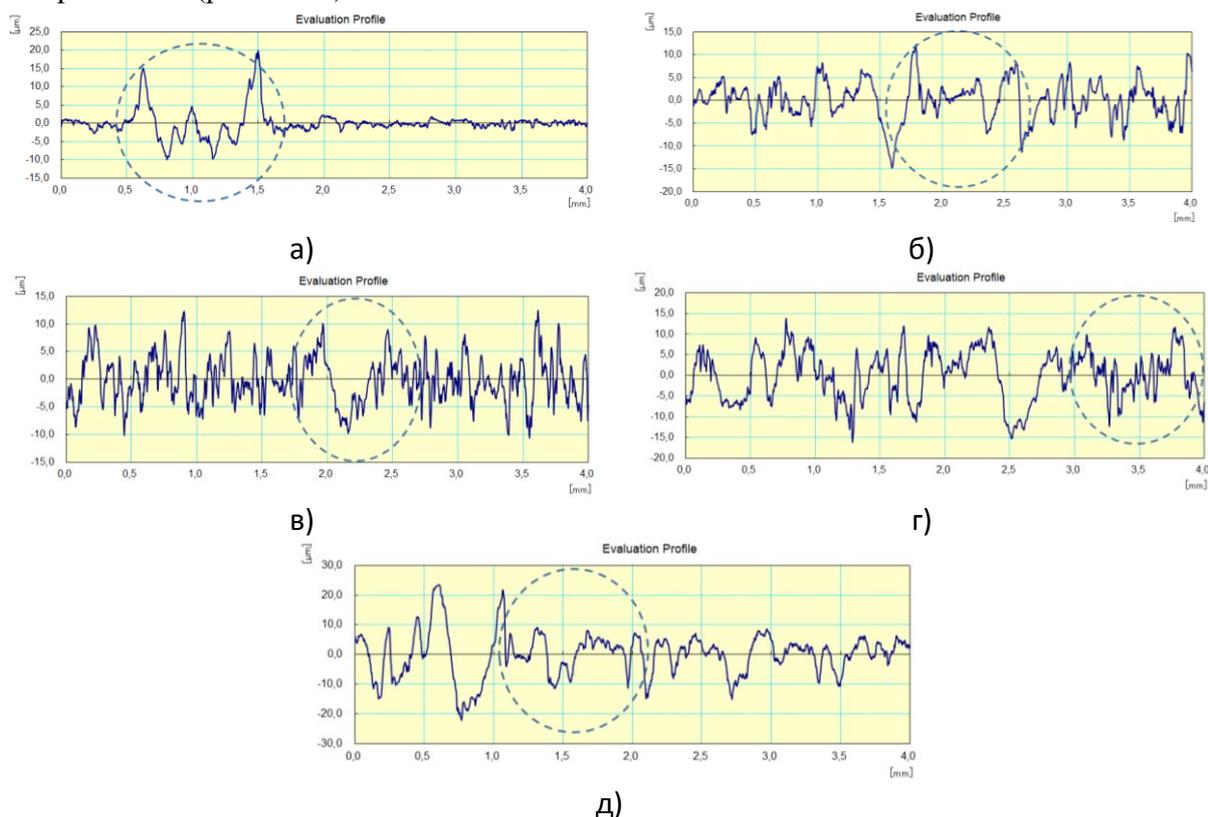


Рисунок 6. Морфология поверхности нанокпозиционных покрытий на основе титана, сформированных на стальном субстрате из сплава 40X13 б

Исходя из представленных данных видно, что формирование на поверхности металлических подложек (ВТ 6, 40Х13) нанокomпозиционных покрытий на основе сплавов Тi приводит к уменьшению геометрических областей контакта в области поверхности трения, снижению количества полос микрорезания, выглаживанию поверхностных слоев (рис. 7 – 8).

Проведенные исследования по определению шероховатости поверхности трения методом профилометрии, подтверждает полученные результаты методом оптической микроскопии (рис. 6 – 7).



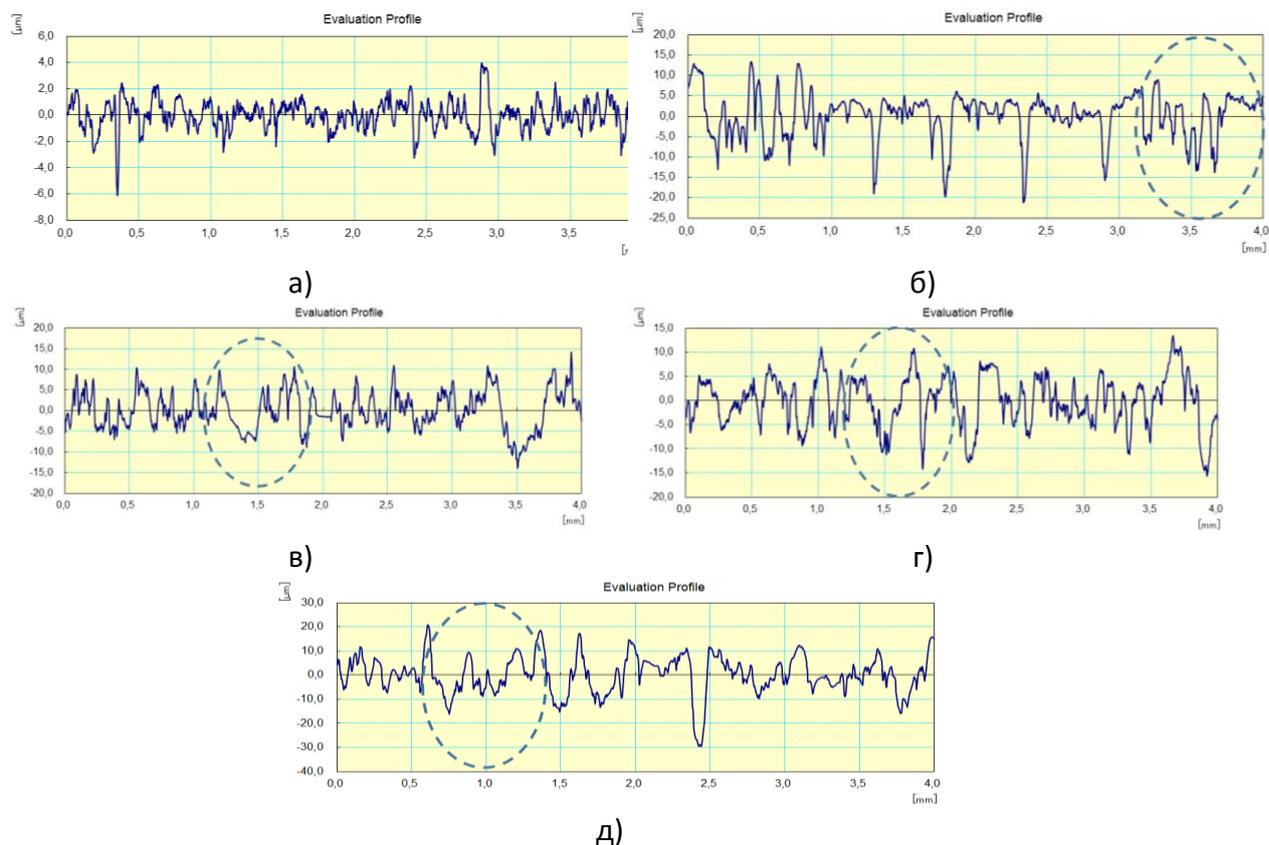
а – ВТ6; б – покрытие №1; в – покрытие №2; г – покрытие №3;

д – покрытие №4 штриховой линией обозначены исследуемые поверхности трения, сформированные в исследуемом образце в результате триботехнического взаимодействия со стальным контртелом, изготовленным из стали ШХ15

Рисунок 6. Профиль поверхности трения нанокomпозиционных покрытий на основе титана, сформированного на субстрате из сплава ВТ6

Данный характер морфологии поверхности трения нанокomпозиционных покрытий соответствует данным триботехнических испытаний, свидетельствующий об улучшении трибологических характеристик модифицированных металлических субстратов.

Исходные поверхности трения модифицируемых металлических сплавов характеризуются наличием глубоких борозд и большой пластической деформацией, распределенной по поверхности трения исследуемых образцов (рис. 6, 7). Таким образом, основной механизм износа базовых материалов – многократная пластическая деформация, приводящая к деформационному износу, а также процесс микрорезания.



а – 40X13; б – покрытие №5; в – покрытие №6; г – покрытие №7; д – покрытие №8
штриховой линией обозначены исследуемые поверхности трения, сформированные в исследуемом образце в результате триботехнического взаимодействия со стальным контртелом, изготовленным из стали ШХ15

Рисунок 7. Профиль поверхности трения нанокomпозиционных покрытий на основе титана, сформированных на субстрате из стали 40X13

Формирование нанокomпозиционных покрытий на металлических субстратах методом ЭИЛ приводит к формированию относительно гладкой поверхности трения, в которой борозды становятся мельче, что свидетельствует о стойкости покрытий к микрорезанию и приводит к увеличению параметров износостойкости. Можно предположить, что в процессе трения, покрытие может выдерживать двукратное действие нормальной нагрузки, по отношению к базовым материалам.

В связи с тем, что покрытия, формируемые ЭИЛ, достаточно имеют развитую морфологию, состоящую из различных по размерам сплетов, то возможно их отслаивание в процессе трения. Однако повышенная стойкость к воздействию нормальных нагрузок не позволит развиваться вышеуказанному процессу при трении разработанных электроискровых покрытий. Изменение состава электродов, применяемых при формировании покрытий, приводит к увеличению значений микротвердости, что препятствует процессу микрорезания и увеличения количества борозд на поверхности трения исследуемых нанокomпозиционных покрытий.

В ряде случаев, когда при формировании покрытий будет применяться напряжение на электроде более 100 В, может развиваться следующий процесс разрушения ЭИЛ покрытий: наблюдается резкое снижение адгезионного взаимодействия на границе

«покрытие-подложка» за счет образования поперечных трещин, а также образования других дефектов в поверхностных слоях трущихся покрытий; данные микротрещины достаточно быстро растут под действием нормальной нагрузки и напряжений, возникающих в покрытии в направлении перпендикулярном приложенных к действию нормальной силы, что приводит к увеличению массы изношенного материала. В наноконпозиционных покрытиях на основе сплавов титана, модифицированных азотом, в случае формирования большого количества фаз TiN_2 и TiN в структуре покрытия резко возрастают значения микротвердости, что способствует стойкости покрытий к процессам микрорезания и схватыванию при трении скольжения. Превышение содержания N в ЭИЛ покрытиях на основе титана приводит к образованию большого количества продуктов трения и отслоения покрытий от субстрата.

Заключение.

Таким образом, показано, что наноконпозиционные покрытия на основе титана обладают повышенными триботехническими характеристиками по сравнению с исходными металлическими субстратами. Покрытия на основе TiC снижают значения скорости изнашивания и массового износа модифицированных субстратов на порядок. В процессе трения наноконпозиционных покрытий формируется менее развитая морфология поверхностей трения в сравнении с исходными металлическими сплавами (40X13, ВТ6). Исследования проведены в рамках выполнения договора Т19МЛДГ-004.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Михайлов, В. В. Электроискровое легирование титана и его сплавов, физико-технологические аспекты и возможность практического использования. Краткий обзор. Часть I. Особенности массопереноса, структурные и фазовые превращения в поверхностных слоях, их износо- и жаростойкость / Михайлов В.В. [и др.] // Электронная обработка материалов. – 2013. – Т.49. - №5. – С. 21-44.
2. Овчинников, Е. В. Морфология и физико-механические свойства покрытий из нитрида титана, модифицированных фторсодержащими олигомерами и полимерами / Е. В. Овчинников // Веснік Гродзенскага дзяржаўнага універсітэта імя Янкі Купалы. Серыя 2. – 2000. – №1(3). – С.62-66.
3. Leclair P., Verera G.P., Moodera J.S. Titanium nitride thin films obtained by a modified physical vapor deposition process // Thin Solid Films. – 2000. – Vol. 376 (1). – P. 9-15.
4. Михайлов, В. В. Особенности электроискрового легирования алюминия и его сплавов / В. В. Михайлов, А. П. Абрамчук // Электронная обработка материалов. – 1986. – №2. – С. 36-41.
5. Овчинников, Е. В. Структурные особенности наноконпозиционных покрытий, получаемых методом электроискрового легирования / Овчинников Е. В. [и др.] // Горная механика и машиностроение. - 2020. - № 1. - С. 93-100.
6. Wang R.J., Qian Y.Y., Liu J. Structural and interfacial analysis of WC92–Co8 coating deposited on titanium alloy by electrospark deposition // Applied Surface Science. – 2004. – Vol. 228 (1). – P. 405 – 409.
7. Tang, C. B. [et al.] Electro-spark alloying using graphite electrode on titanium alloy surface for biomedical applications // Applied Surface Science. – 2011. – Vol. 257 (15). – P. 6364 – 6371.

Поступила в редколлегию 22.04.2021 г.