

УДК 544.344:621.793

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ TiCN ПОКРЫТИЙ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СПЛАВЛЕНИЯ ДО И ПОСЛЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ¹⁾ Сагдолдина Ж.Б., ¹⁾ Жапарова М.С., ²⁾ Жанузакова Л.Н., ¹⁾ Турганбекова А.Б.¹⁾ *Восточно-Казахстанский государственный университет им. С.Аманжолова, Усть-Каменогорск, Казахстан*²⁾ *Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева, Усть-Каменогорск, Казахстан*

Работа посвящена исследованиям изменений структурно-фазовых состояний TiCN покрытий на поверхности титана, синтезированных методом механического сплавления. В работе было исследовано влияние термической обработки на структурно-фазовые состояния и механико-трибологические свойства покрытий. Установлено, что механизм формирования TiCN покрытий обусловлен механическим холодным свариванием за счет деформационного уплотнения частиц порошка на поверхности титана под воздействием ударов шаров. Изучено влияние термической обработки на структурно-фазовые состояния TiCN покрытий. Показано, что при температуре 600 °С и 900 °С в течение 2 ч покрытие TiCN является термически стабильным. Методами микроиндентирования и трибологических испытаний исследованы микротвёрдость и износостойкость покрытий. Выявлено, что при 900 °С износостойкость и микротвёрдость относительно исходной возрастает в два раза, при этом адгезионная прочность покрытий не ухудшается.

ВВЕДЕНИЕ

Современное машиностроение требует создания новых износостойких защитных покрытий на поверхности различных деталей машин и инструмента, обеспечивающих их долговечности при различных условиях эксплуатации. При этом пути решения таких задач должны основываться на научных результатах исследований структуры и свойств покрытий, механизмов образования упрочняющих структур, а также на применении эффективных способов обработки поверхности для повышения такой характеристики поверхности, как износостойкость. Высокие механические, трибологические и коррозионные свойства покрытий обусловлены их структурно-фазовым состоянием. Прогнозирование свойств покрытий невозможно без изучения их фазового и структурного состояний во взаимосвязи с методами и режимами нанесения покрытий.

При выборе компонентов покрытий важно обратить внимание на благоприятное сочетание кристаллохимических, физико-механических свойств слоев покрытия и обрабатываемого материала. Надежное соединение покрытия с основой зависит от их близости по химическому составу, т.е. покрытие должно содержать компоненты основы. Исходя из этого, карбонитрид титана TiCN был выбран в качестве покрытий на поверхности титана, так как они близки по химическому составу. Карбонитрид титана TiCN находит применение как в качестве твердого покрытия инструмента, так и снижающего трение покрытия деталей машин. Согласно требованиям к износостойким покрытиям для инструмента, покрытие должно иметь высокую прочность сцепления с инструментальной основой, что позволит увеличить время работы инструмента до полного разрушения покрытия на контактной площадке на передней поверхности [1]. Также покрытия на основе карбонитридов имеют

большую микротвёрдость и более высокий уровень остаточных напряжений сжатия по сравнению с одноэлементными покрытиями TiN, что позволяет им лучше сдерживать процессы образования и развития трещин [2].

Развитие метода механохимического сплавления (МС) также открывает перспективы в получении защитных покрытий и позволяет существенно расширить представления о возможности синтеза различных структурно-фазовых состояний и композиций. Однако в основном работы посвящены деформационному упрочнению поверхности под воздействием ударов шаров. Исследования по применению энергии ударов шаров (метод механического сплавления) для получения защитных покрытий на поверхности металлов и сплавов проводятся в работах [3, 4]. Несмотря на имеющиеся научные достижения в области МС покрытий, полученные экспериментальные данные касаются в основном комбинаций подложка – покрытие металлических систем [5]. Применение метода МС для получения композиционных покрытий на основе керметов мало изучено. Проблема заключается в том, что процесс осаждения покрытий находится в определенном интервале технологических параметров, необходимых для достижения нужной степени деформации сплавляющихся компонентов, которая, как известно, зависит от физико-механических свойств подложки и осаждаемого материала. На основании вышеизложенного в настоящей работе определена задача исследовать формирование композиционных покрытий на основе системы TiCN на поверхности титана, методом МС.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных материалов использовались порошок карбонитрид титана TiCN с размером фракций 40 нм и листовой титан ВТ1-0. Нанесение покрытий методом МС проводилось в вибрационном шаро-

вом механоактиваторе СВУ-2. Из проведенных предварительных экспериментов были определены следующие оптимальные значения параметров МС для нанесения покрытий TiCN: время нанесения – 1 час на каждый последующий слой; частота колебания механовибратора – 80 Гц; количество стальных шаров – 130 шт.; диаметр шаров – 8 мм и соотношение массы шаров к массе порошка – 65:1. Как известно, степень загрязнения при МС зависит от интенсивности помола, природы порошка, весового соотношения шаров и порошка. В нашем случае время помола небольшое, а интенсивность помола высокая. Для уменьшения загрязнений покрытий шары и вибрационная камера (сталь ШХ15) подвергались предварительной обработке порошком титана в течение 15 мин. В результате такой предварительной обработки поверхность шаров и внутренняя поверхность стенок камеры покрывались слоем титана, который в последующем препятствовал проникновению железа в покрытие.

Термическую обработку образцов проводили в вакууме 10^{-4} Па при температурах 600 °С и 900 °С. Время выдержки при каждой температуре составляло 2 ч. Охлаждение образцов происходило вместе с печью.

Исследование фазового состава образцов проводилось на дифрактометре XRD-6000 на $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Анализ фазового состава проведен с использованием баз данных PDF4+. Съемки проводились в следующих режимах: напряжение на трубке $U=40$ кВ; ток трубки $I=30$ мА; время экспозиции 1 с; шаг съемки $0,02^\circ$. Исследование микроструктуры и анализ химического состава образцов проведены на электронно-зондовом микроанализаторе JСХА-733 «Superprobe» с приставкой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy SEM 300. В работе выполнены измерения коэффициента трения для серии образцов покрытий до и после отжига. Измерения проводились на высокотемпературном трибометре ТНТ-S-AX0000. В качестве контртела применялся шарик из ВК6М диаметром 2 мм. Параметры исследований были одинаковы для исследуемых образцов: нагрузка 5 Н, скорость 2 см/с, при комнатной температуре и окружающей атмосфере. Измерение микротвердости методом Виккерса выполнено на полуавтоматическом микротвердометре SHIMADZU. Работа адгезии определена из экспериментальных данных о краевых углах и поверхностном натяжении методом Оунса-Вендта-Рабеля-Кьельбе на приборе DSA-НТ12.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

На рисунке 1 показана морфология поверхности TiCN покрытий до и после отжига 900 °С. Морфология покрытий имеет свойственную структуру для процесса МС.

На поверхности можно наблюдать микроучастки, которые показывают послойное наращивание толщины покрытий на поверхности подложки под воздей-

ствием ударов шаров. В процессе своего развития структура покрытий проходит через следующие стадии: образование ямок, бугорковая структура, слияние бугорков и выравнивание поверхности. Дальнейшее увеличение времени приводит к постепенному выравниванию поверхности. После отжига при 900 °С выравнивается, исчезают четкие границы неровности поверхности. Выравнивание поверхности покрытий возможно связано снятием микронапряжений структуры покрытий после отжига.

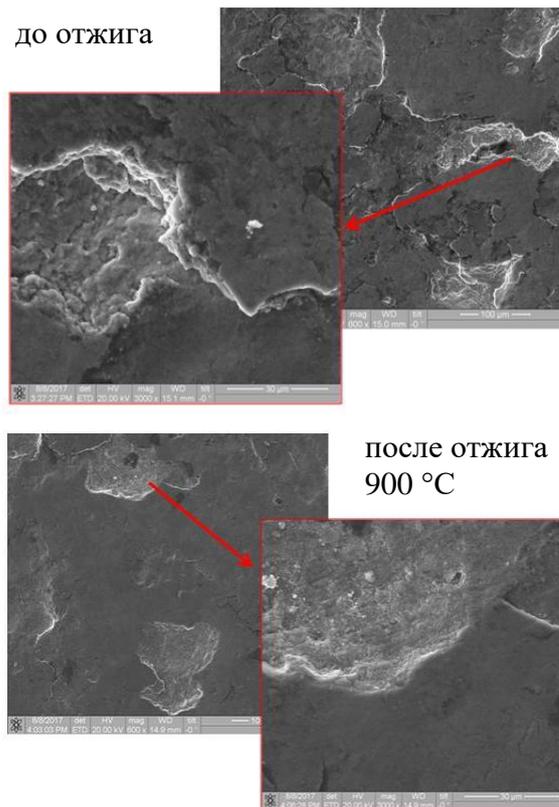


Рисунок 1. Морфология TiCN покрытий на поверхности титана и детальное изображение поверхности покрытий

На рисунке 2 показаны дифрактограммы TiCN покрытий до и после отжига. На дифрактограмме до отжига наблюдается уширение пика Ti за счет напряжений, индуцированных под воздействием ударов шаров.

Различные изменения дифракционных линий образца после МС свидетельствуют о наличии дефектных структурных состояний. Эти состояния являются источниками высоких локальных внутренних напряжений, и играют существенную роль в явлениях увеличения реакционной способности компонентов обрабатываемых материалов, аномально высокого массопереноса и твердофазного механохимического сплавления. После отжигов 600 °С и 900 °С фазовый состав покрытий соответствует исходному составу покрытий до отжига.

**СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ TiCN ПОКРЫТИЙ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ
МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СПЛАВЛЕНИЯ ДО И ПОСЛЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ**

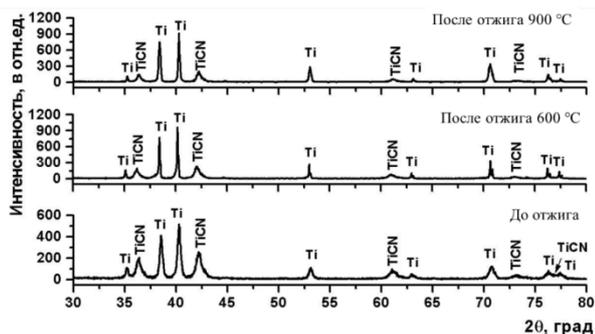


Рисунок 2. Дифрактограмма TiCN покрытий до и после отжига

На рисунке 3 показаны результаты трибологических испытаний TiCN покрытий до и после отжига. Коэффициент трения TiCN покрытий до отжига составлял 0,48–0,53.

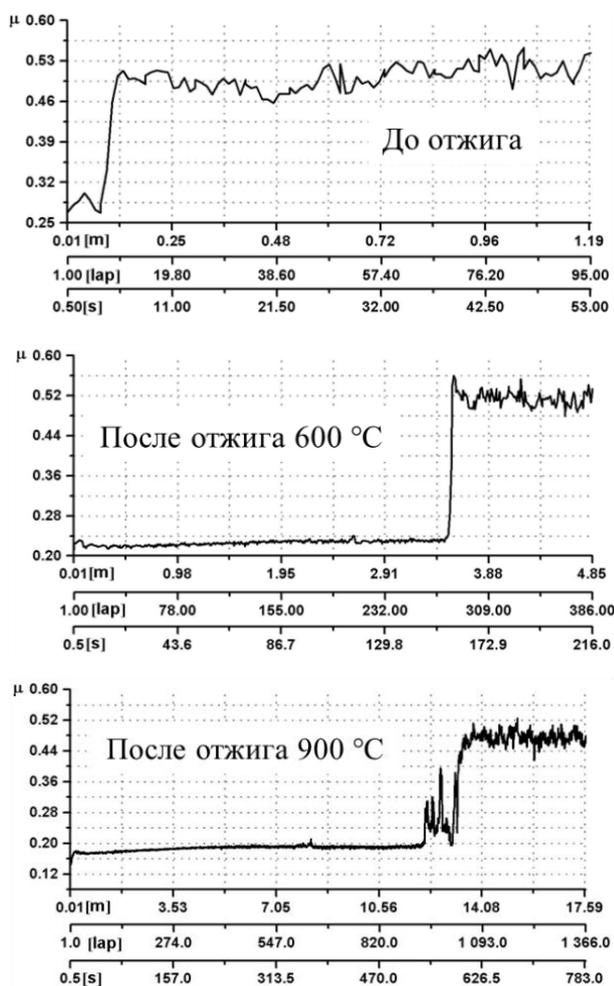


Рисунок 3. Результаты трибологических испытаний TiCN покрытий на поверхности титановой подложки до и после отжига

Результаты трибологических испытаний показывают, что самый низкий коэффициент трения 0,15–0,18 обладает TiCN покрытие после отжига 900 °C. Уменьшение коэффициента трения объясняется по-

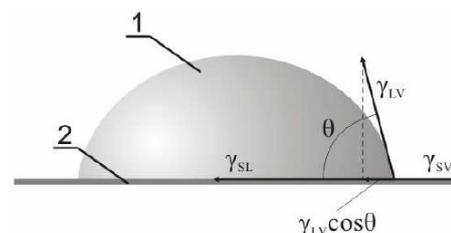
вышением износостойкости поверхности образца. После отжига при 600 °C коэффициент трения TiCN покрытий составляет 0,21–0,22.

Микротвердость, наряду с износостойкостью, является одной из наиболее широко используемых механических характеристик модифицированных поверхностей. В таблице 1 показаны значения микротвердости полученных керамических покрытий на титановой подложке, а также образца Ti без покрытия. Как видно из таблицы, микротвердость TiCN покрытий выше по сравнению с исходным образцом Ti без покрытия.

Таблица. Микротвердость TiCN покрытий на поверхности титана

Исследуемые образцы	Микротвердость, HV _{0,1}
Ti без покрытия	256 ± 14
Ti с покрытием TiCN	436 ± 25
Ti с покрытием TiCN после отжига 900 °C	533 ± 15

Для оценки адгезии TiCN покрытий на поверхности титана до и после отжига использовался метод измерения краевого угла смачивания поверхности различными тестовыми жидкостями, рисунок 4.



1 – капля жидкости; 2 – исследуемый материал; γ_{SL} – поверхностное натяжение на границе тело/жидкость; γ_{LV} – поверхностное натяжение на границе жидкость/газ; γ_{SV} – поверхностное натяжение на границе твердое тело/газ

Рисунок 4. Краевой угол смачивания в системе «твердое тело – жидкость – газ» (графическая интерпретация уравнения Юнга)

Была проведена попытка применения метода Оунса-Вендта-Рабеля-Кьельбе, который основан на измерении краевого угла смачивания поверхности тестовыми жидкостями, для оценки адгезионных свойств TiCN покрытий до и после отжига. Для этого поверхность покрытия была отполирована до $R_a=0,2$ мкм. Основными характеристиками адгезии являются: работа адгезии, прочность сцепления и сила адгезии. Работа адгезии является мерой взаимодействия частиц на границе раздела двух фаз или тел. Работа адгезии определяется суммой вкладов индивидуальных взаимодействий. Если химическая реакция не оказывает существенного влияния на величину поверхностного натяжения жидкости, можно рассчитать работу адгезии из экспериментальных данных о краевых углах и поверхностном натяжении. Метод Оунса-Вендта-Рабеля-Кьельбе рассматривает поверхностное натяжение с точки зрения полярной и дисперсионной составляющих. Дисперсионная со-

ставляющая включает силы Ван-дер-Ваальса и другие неспецифические взаимодействия, полярная составляющая – сильные взаимодействия и водородные связи. В этом методе поверхностное натяжение на границе твердое тело-жидкость имеет следующий вид:

$$\gamma_{S,L} = \gamma_S + \gamma_L - 2(\gamma_{Sd}\gamma_{Ld})^{0,5} - 2(\gamma_{Sp}\gamma_{Lp})^{0,5},$$

где, γ_S – свободная энергия поверхности (СЭП) исследуемого материала; γ_L – СЭП жидкости измерения; γ_{Sp} и γ_{Sd} – полярные и дисперсионные составляющие СЭП исследуемого материала; γ_{Lp} и γ_{Ld} – полярные и дисперсионные составляющие СЭП жидкости.

Для упрощения уравнения Юнга, полученного из условия равновесия силы и считая, что

$$\gamma_S = \gamma_{S,L} + \gamma_L \cos\theta,$$

получим:

$$\frac{\gamma_L(1 + \cos\theta)}{2} = (\gamma_{Sd}\gamma_{Ld})^{0,5} + (\gamma_{Sp}\gamma_{Lp})^{0,5}$$

Для определения СЭП исследуемого материала γ_S должны быть экспериментально измерены полярные и дисперсионные составляющие:

$$\gamma_S = \gamma_{Sd} + \gamma_{Sp}.$$

Зависимость может быть использована для определения работы адгезии ($W_{a,b}$) различных пар материалов [6]:

$$W_{a,b} = 2(\gamma_{a,d}\gamma_{b,d})^{0,5} + 2(\gamma_{a,p}\gamma_{b,p})^{0,5}, \quad (*)$$

где

$$W_{a,b} = \gamma_{a,b}(1 + \cos\theta).$$

Используя формулу (*) были изучены работы адгезии Ti-TiCN покрытий до и после отжига 600 °C и 900 °C. Результаты оценки работы адгезии показали: до отжига 0,81 Дж/м²; после отжига 600 °C – 0,75 Дж/м²; 900 °C – 0,76 Дж/м². В связи с тем, что не принят во внимание целый ряд физико-химических процессов, эти результаты следует рассматривать как сравнительный анализ. Работа адгезии тем больше, чем больше поверхностные натяжения исходных компонентов и чем меньше конечное межфазное натяжение. В то же время чем больше работа адгезии, т.е. межфазное взаимодействие, тем меньше межфазное натяжение. Межфазное натяжение станет равным нулю, когда исчезнет межфазная поверхность, что происходит при полном растворении фаз или отслоении покрытий. В данном эксперименте термический отжиг TiCN покрытий приводит к уменьшению работы адгезии, увеличивается межфазное натяже-

ние, тем самым увеличивается адгезионная прочность покрытий после отжига 900 °C.

Таким образом, на основе проведенных механико-трибологических и фазово-структурных исследований можно сказать, что TiCN покрытий на поверхности титана являются термическими стабильными до 900 °C. Отслоение покрытий от подложки и изменение фазового состава покрытий до 900 °C не наблюдаются.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено экспериментальное исследование изменений структурно-фазовых состояний TiCN покрытий, полученных методом MC с последующей термической обработкой. По результатам работ можно сделать следующие выводы:

– установлено, что механизм формирования TiCN покрытий обусловлен механическим холодным свариванием за счет деформационного уплотнения частиц порошка на поверхности титана под воздействием ударов шаров;

– выявлено улучшение механических свойств TiCN покрытий при вакуумном отжиге. После отжига при 900 °C износостойкость и микротвердость относительно исходной возрастает в два раза, не ухудшается при этом адгезионная прочность покрытий.

На основании проведенных исследований можно сказать, что в дальнейшем в целях улучшения адгезионной прочности покрытий целесообразно усовершенствовать технологию нанесения керметов методом MC. Для образования химических связей на границах раздела ведущую роль играет диффузия, ускоренная за счет сверхравновесных вакансий (генерируемых при деформации), потоков вещества по ядру дислокаций и по границам зерна (измельченного большим сдвигом). Для этого необходимо большая энергонапряженность (т.е. большое количество энергии, которое рабочее тело передает обрабатываемому материалу по ходу механической обработки), достичь которую на лабораторном вибрационном стенде СВУ2 с учетом технических характеристик данной установки нельзя. Следует отметить, что для достижения требуемой адгезионной прочности покрытий можно использовать термическую обработку после нанесения покрытий для ускорения диффузионных процессов в системе покрытие-подложка.

В статье использованы результаты, полученные при поддержке программы целевого финансирования МОН РК, грант BR052236748.

ЛИТЕРАТУРА

1. Верещака А.С., Верещака А.А. Функциональные покрытия для режущего инструмента. // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2010. – № 6. – С. 28–43.
2. Табаков, В. П. Работоспособность режущего инструмента с износостойкими покрытиями на основе сложных нитридов и карбонитридов титана / В. П. Табаков. – Ульяновск: УлГТУ, 1998. – 123 с.

3. Romankov S., Komarov S.V., Hayashi N., Kasai S.E. Effect of annealing treatment on the structure and properties of the nanograined TiN coatings produced by ultrasonic-based coating process // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – V. 495. – P. 625–628.
4. Романьков С.Е., Сагдолдина Ж.Б., Калошкин С.Д., Каевицер Е.В. Получение композиционных Ti-Al покрытий методом механосинтеза // Физика металлов и металловедение. – 2008. – № 1(106). – С. 70–78.
5. Скаков М.К., Сагдолдина Ж.Б., Виелеба В.К., О методе механического сплавления // Вестник КазННТУ. – 2014. – №4. – С. 428–436.
6. Paszkowski M., Wojciech W., Wroblewski R., Research of the adhesion of steel and plastics in the context of their application in frictional couples // Tribologia (на польском языке). – 2010. – №.5. – P. 95–104.

ТЕРМИЯЛЫҚ ӨНДЕУГЕ ДЕЙІН ЖӘНЕ КЕЙІН МЕХАНИКАЛЫҚ-ХИМИЯЛЫҚ ҚОРЫТПА- ЛАУӘДІСІМЕН СИНТЕЗДЕЛГЕН TiCN ЖАБЫНЫНЫҢ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ-ФАЗАЛЫҚ КҮЙІ

¹⁾ Ж.Б. Сагдолдина, ¹⁾ М.С. Жапарова, ²⁾ Л.Н. Жанузакова, ¹⁾ А.Б. Турганбекова

¹⁾ С. Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан мемлекеттік университеті, Өскемен, Қазақстан

²⁾ Д. Серикбаев атындағы Шығыс Қазақстан мемлекеттік техникалық университеті, Өскемен, Қазақстан

Жұмыс механикалық қорытпа әдісімен синтезделген титан бетіндегі TiCN жабынының құрылымдық-фазалық күйінің өзгерістерін зерттеуге арналған. Жұмыста термиялық өндеудің жабындардың құрылымдық-фазалық күйіне және механикалық-трибологиялық қасиеттеріне әсері зерттелді. TiCN жабынының қалыптасу механизмі шарлар соққысының әсерінен титан бетіндегі ұнтақ бөлшектерінің деформациялық тығыздалуы есебінен механикалық суық дәнекерлеумен байланысты екені анықталды. TiCN жабынының құрылымдық-фазалық жағдайына термиялық өндеудің әсері зерттелді. TiCN жабыны 2 сағ бойы 600 °C және 900 °C температурада термиялық тұрақты екені көрсетілді. Микроиндентірлеу және трибологиялық сынақ әдістерімен жабындардың микроқаттылығы мен тозуға төзімділігі зерттелді. Тозуға төзімділік және микроқаттылық 900 °C кезінде бастапқы күймен салыстырғанда екі есе өседі, бұл ретте жабындардың адгезиялық беріктігі азаймайтындығы анықталды.

STRUCTURAL AND PHASE STATES OF TiCN COATINGS SYNTHESIZED BY MECHANOCHEMICAL ALLOYING BEFORE AND AFTER HEAT TREATMENT

¹⁾ Zh.B. Sagdoldina, ¹⁾ M.S. Zhaparova, ²⁾ L.N. Zhanuzakova, ¹⁾ A.B. Turganbekova

¹⁾ Sarsen Amanzholov East Kazakhstan State University, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan

²⁾ D. Serikbayev East Kazakhstan State Technical University, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan

This work is devoted to the study of changes in the structural and phase states of TiCN coatings on the surface of titanium synthesized by mechanical fusion. In the work influence of heat treatment on the structural-phase states and mechanical-tribological properties of coatings was studied. It is established that the mechanism of formation of TiCN coatings is conditioned mechanical cold welding due to the deformation compaction of powder particles on the surface of titanium under the influence of ball impacts. The influence of heat treatment on the structural and phase states of TiCN coatings is studied. It is shown that at temperatures of 600 °C and 900 °C for 2 h, the TiCN coating is thermally stable. Microhardness and wear resistance of coatings have been studied using methods microindentation and tribological tests. It was found that at 900 °C, the wear resistance and microhardness relative to the initial increases twice, while the adhesive strength of the coatings does not deteriorate.