

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АДДИТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ**Е. В. Овчинников¹, А. И. Веремейчик²,
В. М. Хвйсевиц³, Г. А. Костюкович⁴, А. В. Попрыкайло⁵**¹ Д. т. н., доцент, доцент кафедры логистики и методов управления

Гродненского государственного университета им. Я. Купальи, г. Гродно, Республика Беларусь, e-mail: ovchin_1967@mail.ru

² К. ф.-м. н., доцент, старший научный сотрудник испытательного центра

Брестского государственного технического университета, г. Брест, Республика Беларусь, e-mail: vai_mrtm@bstu.by

³ К. т. н., доцент, профессор кафедры прикладной механики

Брестского государственного технического университета, г. Брест, Республика Беларусь, e-mail: vmhvisevich@bstu.by

⁴ К. т. н., профессор кафедры материаловедения и ресурсосберегающих технологий

Гродненского государственного университета им. Я. Купальи, заместитель директора по техническому развитию ОАО «Белкард», г. Гродно, Республика Беларусь, e-mail: info@belcard-grodno.com

⁵ Аспирант кафедры материаловедения и ресурсосберегающих технологий

Гродненского государственного университета им. Я. Купальи, г. Гродно, Республика Беларусь, e-mail: kaf_mirt@grsu.by

Реферат

В статье представлены результаты исследования физико-механических характеристик аддитивных покрытий, полученных сочетанием методов электрофизической наплавки и электроискрового легирования. Рассмотрены вопросы структурных трансформаций при создании покрытий методом аддитивных технологий. Установлено, что основополагающее влияние на прочностные и триботехнические характеристики покрытий оказывает химический состав используемых электродов. Наблюдается образование как сверхтвердых фаз в получаемых гибридных покрытиях, так и фаз со слоистой структурой характеризующимися высокими триботехническими характеристиками. Состав покрытий, технологические режимы их получения оказывают существенное влияние на значения удельной поверхностной энергии. При использовании предлагаемой технологии получения покрытий возможно формирование наноструктур в матрице аддитивных покрытий. Использование данного технологического метода позволяет существенно улучшить физико-механические характеристики сверхтвердых покрытий.

Ключевые слова: электроискровое легирование, дуговой разряд, наплавка, покрытия, физико-механические свойства.

PHYSICAL AND MECHANICAL CHARACTERISTICS OF ADDITIVE COATINGS**Y. V. Auchynnikau, A. I. Verameichyk, V. M. Khvisevich, G. A. Costykovich, A. V. Poprykailo****Abstract**

The article presents the results of a study of the physical and mechanical characteristics of additive coatings obtained by a combination of methods of electrophysical surfacing and electrospark alloying. The issues of structural transformations during the creation of coatings by the method of additive technologies are considered. It has been established that the chemical composition of the electrodes used has a fundamental influence on the strength and tribotechnical characteristics of the coatings. The formation of both superhard phases in the resulting hybrid coatings and phases with a layered structure characterized by high tribotechnical characteristics is observed. The composition of the coatings, the technological modes of their production have a significant impact on the values of the specific surface energy. When using the proposed technology for obtaining coatings, it is possible to form nanostructures in the matrix of additive coatings. The use of this technological method can significantly improve the physical and mechanical characteristics of superhard coatings.

Keywords: electrospark alloying, arc discharge, surfacing, coatings, physical and mechanical properties.

Введение

В настоящее время используется достаточно большое количество технологических приемов для синтеза неорганических и органических покрытий в вакууме путем конденсации или парофазной реакции на поверхности подложек различной природы. Данные технологии не включают операции термической или термохимической диффузии, происходящие фактически в воздушной среде, но включают ионную имплантацию, т. е. данный процесс модифицирования поверхности происходит в вакууме. Согласно классическим представлениям, общие ограничения почти всех методов физического осаждения из паровой фазы (PVD) заключаются в следующем: создание достаточно тонких (10^{-7} – 10^{-4} м) слоев. Химическое осаждение из газовой фазы (CVD) применяется как для тонких слоев, так и для слоев с толщиной более 1 мм [1–3]. Благодаря своей стойкости к изнашиванию и коррозии, такие покрытия очень удобны для модифицирования технологических изделий и конструкций, что очень важно для использования в различных инженерных приложениях. Кроме того, данные покрытия находят широкую область применения в электронных и оптических устройствах, при изготовлении украшений и в дизайнерских решениях, применяемых в архитектуре. Большое сочетание методов PVD и CVD подразумевает, что их полное разделение и различие затруднено. Однако выше перечисленные физические и химические методы получения покрытий требуют специализированного дорогостоящего оборудования. Существует достаточно простые в технологическом и аппаратном исполнении физические

методы осаждения защитных высокотвердых слоев. Так, метод электродуговой наплавки позволяет упрочнять и восстанавливать различные конструкционные изделия двигателей автомобиля, в частности коленчатые и распределительные валы, шестерни и т. п. Данная технология позволяет существенно снизить себестоимость проводимого ремонта различных узлов автотракторной техники. Существует несколько способов наплавки: газовая наплавка, дуговая наплавка, наплавка под флюсом, электрошлаковая наплавка, дуговая наплавка с вольфрамовым электродом в защитной атмосфере инертного газа, аргодуговая сварка вольфрамовым электродом с присадочным прутком (GTA), газовая дуговая сварка металлическим электродом (GMA), наплавка с использованием самозащитных порошковых проволок (SSA), плазменная наплавка (PTA), лазерная наплавка и другие методы [4–10]. Качество наплавочного материала также зависит от скорости его кристаллизации – как правило, чем быстрее происходит кристаллизация, тем выше качество наплавочного шва. Эти процессы зависят от скорости движения манипулятора, мощности дуги и способности системы отводить тепло в процессе наплавки. Для придания дополнительных физико-механических характеристик наплавочным материалам возможно использование других электрофизических методов формирования покрытий. В частности, в данном случае подходит технология электроискрового легирования (ЭИЛ). Электроискровое легирование – стандартная технология модифицирования проводящих поверхностей твердых тел, которая характеризуется высокой плотностью энергии и низким тепловыделением

в процессе нанесения покрытия. Данный метод нашел широкое применение для создания упрочненных поверхностей изделий путем формирования модифицированных упрочняющих покрытий [4–5]. Применение импульсного разряда высокой энергии между вибрирующим электродом и металлической подложкой позволяет инициировать микрометаллургические процессы, что обеспечивает высокую адгезионную прочность между покрытием и подложкой.

Методика эксперимента

В ходе проведенных исследований для формирования покрытий необходимой толщины применялись следующие методы электрофизического воздействия: дуговая наплавка (I), дуговая наплавка с неплавящимся электродом в защитной атмосфере защитного газа (в качестве защитного газа использовали CO₂) (II), аргонодуговая наплавка с неплавящимся электродом (III). В качестве легирующих материалов применялась электродная проволока ОЗС-12 для метода (I), проволока Св-08Г2С для метода (II), проволока СВ-08А для метода (III). Химический состав применяемых проволок приведен в таблицах 1–3.

Особенности строения граничных слоев в композиционных материалах функционального назначения исследовался с привлечением современных методов: растровой электронной, атомно-силовой микроскопии, рентгеноструктурного анализа (ДРОН-3.0) по стандартным методикам. Рентгеноструктурный анализ применялся для определения структуры тонкослойных вакуумных покрытий. Рентнограммы были получены на рентгеновском дифрактометре общего назначения марки ДРОН-3.0, используя излучение линии K_α от трубки с медным антикатодом, фильтрованное на длине волны λ = 1,541 Å.

Для оценки химического состава формирующихся покрытий на стальной подложке из стали 45 применялся метод рентгеновской флуоресцентной спектроскопии. Исследования проведены на приборе МАКС-G. Наплавленные образцы подвергались предварительной обработке путем шлифования до 9–10 класса чистоты.

Результаты исследований

Результаты исследований по определению химического состава наплавленных покрытий приведены на рисунке 1.

Таблица 1 – Химический состав электродной проволоки ОЗС-12

C, %	Mn, %	Si, %	S, %	P, %
не более 0,12	0,45–0,8	0,1–0,25	0,03	не более 0,025

Таблица 2 – Химический состав электродной проволоки Св-08Г2С

C, %	Mn, %	Si, %	S, %	P, %	Cr, %	Mo, %	Ni, %	V, %	Ti, %	Al, %	Cu, %	N, %	As, %
0,05–0,11	1,8–2,1	0,7–0,95	<0,025	<0,03	<0,2	<0,15	<0,25	0,05	<0,04	<0,05	<0,25	<0,01	<0,08

Таблица 3 – Химический состав электродной проволоки Св-08А

C, %	Mn, %	Si, %	S, %	P, %	Cr, %	Ni, %	Al, %	Cu, %
<0,1	0,35–0,6	<0,03	<0,04	<0,04	<0,15	<0,3	<0,01	<0,25

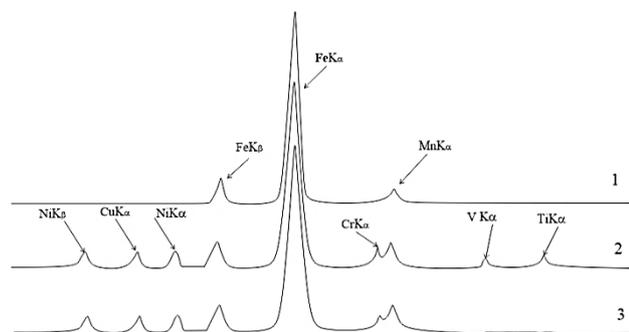
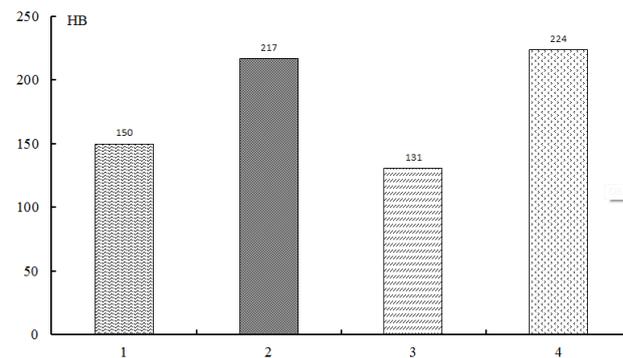


Рисунок 1 – Спектры РФА металлических покрытий, сформированных на стали 45 методом электродугуговой наплавки

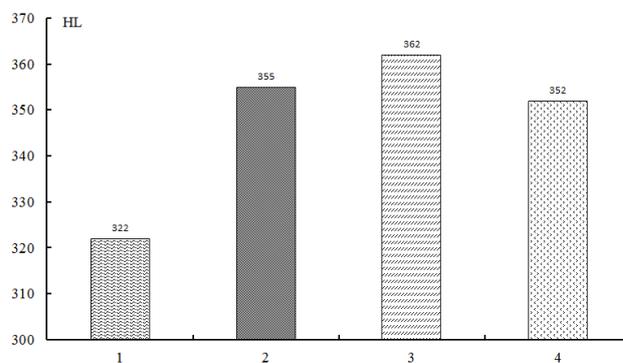
Согласно полученным данным, химический состав осаждаемых покрытий фактически не отличается от химического состава электродных проволок, применяемых для формирования защитных слоев. В связи с этим возможно предположить, что механические характеристики восстановленных металлических поверхностей будут соответствовать

свойствам материалов, применяемых для напыления (рисунок 2, 3). Твердость наплавленных образцов определялась методами Либа (динамическое индентирование) и Бринелля (статическое индентирование). Результаты исследований приведены на рисунках 2, 3.



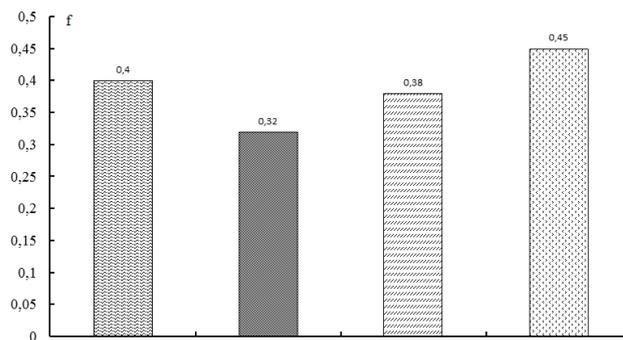
1 – покрытие, полученное по методу I; 2 – по методу II; 3 – по методу III; 4 – исходная сталь 45

Рисунок 2 – Твердость по Бринеллю металлических покрытий, сформированных на стали 45 методом электродугуговой наплавки



1 – покрытие, полученное по методу I; 2 – по методу II; 3 – по методу III; 4 – исходная сталь 45

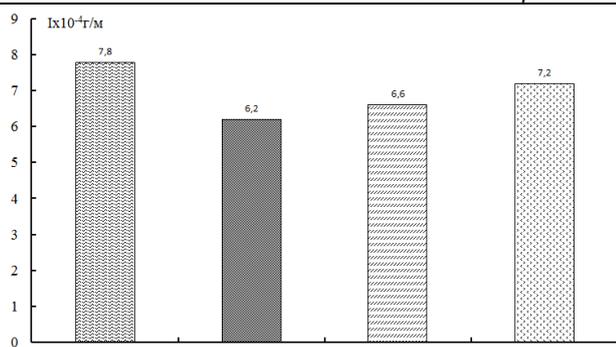
Рисунок 3 – Твердость по Либу металлических покрытий, сформированных на стали 45 методом электродугуговой наплавки



1 – покрытие, полученное по методу I; 2 – по методу II; 3 – по методу III; 4 – исходная сталь 45

Рисунок 4 – Коэффициент трения металлических покрытий, сформированных на стали 45 методом электродугуговой наплавки

Исходя из полученных данных, наблюдается хорошая корреляция между данными динамического и статического индентирования. Данная зависимость прочностных характеристик от метода получения покрытий должна оказывать существенное влияние на триботехнические характеристики сформированных защитных металлических слоев. Согласно полученным данным триботехнических испытаний, проведенных на трибометре FT-2, установлено, что наиболее оптимальными характеристиками обладает покрытие, полученное по методу 2 (рисунки 4, 5).

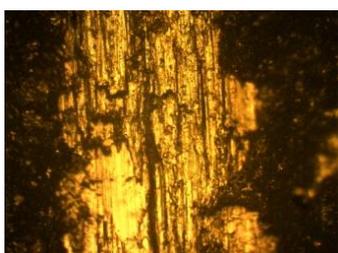


1 – покрытие, полученное по методу I;
2 – по методу II; 3 – по методу III; 4 – исходная сталь 45

Рисунок 5 – Массовая интенсивность изнашивания металлических покрытий, сформированных на стали 45 методом электродуговой наплавки



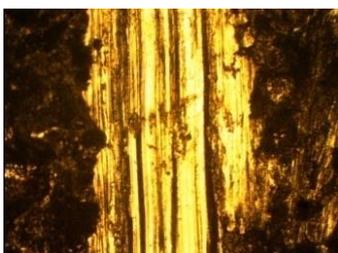
1)



2)



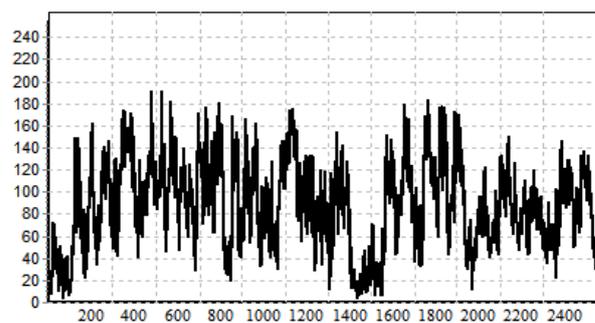
3)



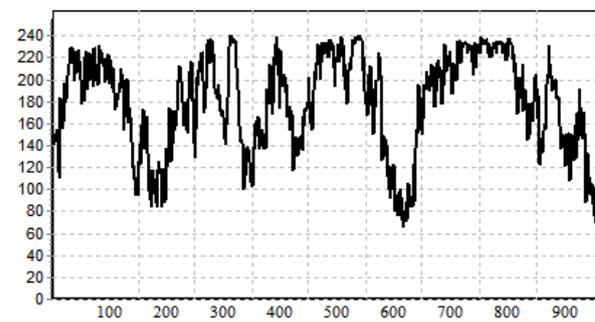
4)

1 – покрытие, полученное по методу I;
2 – по методу II; 3 – по методу III; 4 – исходная сталь 45

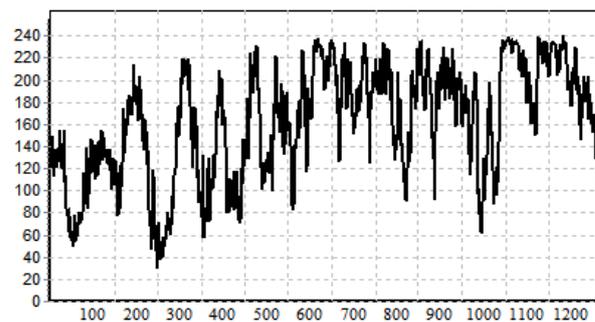
Рисунок 6 – Морфология поверхности трения металлических покрытий, сформированных на стали 45 методом электродуговой наплавки



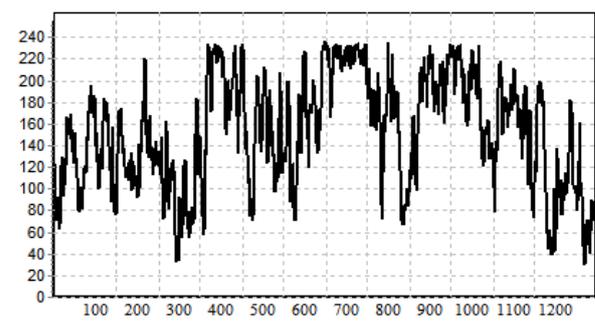
1)



2)



3)



4)

1 – покрытие, полученное по методу I;
2 – по методу II; 3 – по методу III; 4 – исходная сталь 45

Рисунок 7 – Топография поверхности трения металлических покрытий, сформированных на стали 45 методом электродуговой наплавки

Исходя из данных, представленных на рисунках 6 и 7, видно, что наблюдается выглаживание исходного рельефа при трении по стали ШХ15 по наплавленным металлам. Наиболее сглаженный рельеф наблюдается у образца, полученного по методу II. Образование сглаженного рельефа объясняет снижение значений коэффициента трения и интенсивности изнашивания покрытий, получаемых по методу II.

Для повышения эксплуатационных характеристик базовых наплавленных материалов применялся метод электроискрового легирования.

Использовался метод послойного формирования защитных покрытий, что существенно удешевляет процесс формирования защитных слоев. В таблице 4 приведены составы покрытий. Применение различных режимов и составов покрытий обусловлено необходимостью показать общую тенденцию образования сверхтвердых слоев методом ЭИЛ на подслоях, сформированных электродуговой наплавкой на стали 45.

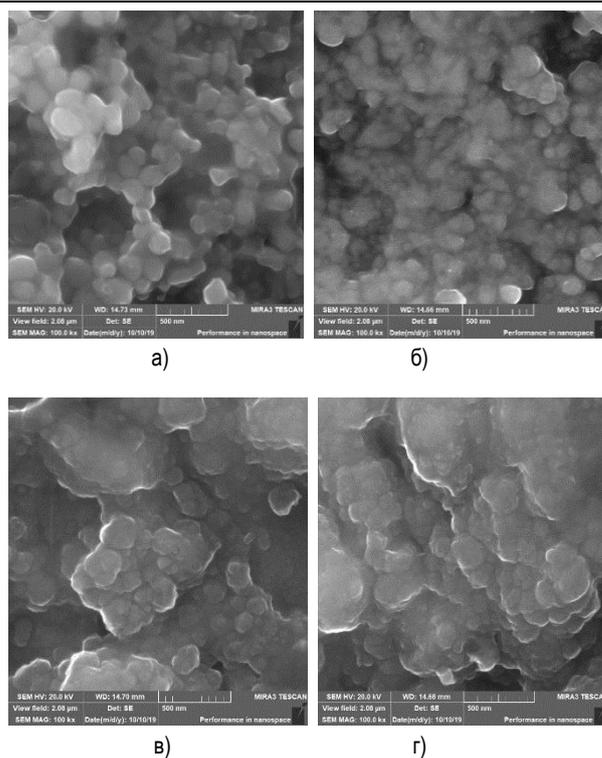
Таблица 4 – Технологические параметры формирования покрытий ЭИЛ и состав электродов

Образец	Параметры формирования покрытий		
	режим формирования покрытия, Дж	Субстрат	состав электрода
№ 1	0,9	покрытие, полученное по методу 1	Ti+Al+C
№ 2	3	покрытие, полученное по методу 2	Ti+Al+C
№ 3	0,9	покрытие, полученное по методу 3	Ti+Si+C
№ 4	3	исходная сталь 45	Ti+Si+C

Структура сформированных ЭИЛ покрытий на металлических наплавленных подслоях изучалась методом рентгеноструктурного анализа. Результаты исследований приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Результаты расчетов межплоскостного расстояния для аддитивных многокомпонентных покрытий, сформированных методом электроискрового легирования

№ Рефлекса	Образец № 1		Образец № 2		Образец № 3		Образец № 4	
	d/n	l	d/n	l	d/n	l	d/n	l
1	4,665	4,9	5,031	5,05	3,76	2,7	3,76	4,86
2	4,352	5,22	4,627	5,49	3,39	4,75	3,39	6,86
3	3,956	3,83	4,344	5,31	3,13	5,14	3,13	8,4
4	3,393	7,24	4,058	4,56	2,51	33,59	2,51	4,13
5	2,831	4,18	3,371	7,47	2,35	7	2,35	54,676
6	2,758	4,23	2,81	5,18	2,31	7,85	2,31	6,13
7	2,487	57,45	2,488	64,84	2,24	19,16	2,24	9,11
8	2,308	34,18	2,332	37,06	2,16	31,45	2,16	18,77
9	2,152	68,71	2,236	8,15	1,92	6,09	1,92	40,16
10	2,029	13,19	2,154	77,11	1,83	2,21	1,83	9,13
11	1,994	10,34	2,027	17,11	1,72	3,1	1,72	4,01
12	1,927	5,6	1,994	11,24	1,63	1,9	1,63	2,82
13	1,72	3,39	1,928	7,07	1,6	1,68	1,6	20,59
14	1,521	32,62	1,725	3,098	1,52	15,86	1,52	2,46
15	1,516	26,13	1,703	3,15	1,47	3,03	1,47	2,18
16	1,432	8,98	1,668	3,44	1,42	2,32	1,42	3,46
17	1,408	5,59	1,521	35,03	1,41	3,02	1,41	3,14
18	1,361	2,98	1,472	3,27	1,37	2,71	1,37	3,31
19	1,331	5,42	1,431	10,34	1,33	5,75	1,33	8,04
20	1,297	15,75	1,405	6,21	1,3	7,42	1,3	10,98
21	1,239	11,06	1,381	2,88	1,26	2,54	1,26	3,72
22	1,222	8,06	1,363	3,37	1,25	7,26	1,25	8,41
23	1,202	5,16	1,329	5,03	1,17	1,66	1,17	2,09
24	1,168	5,06	1,298	18,11	1,15	1,83	1,15	2,04
25	1,148	3,86	1,242	12,06	1,12	1,65	1,12	1,51
26	1,075	4,86	1,223	9,04	1,1	1,91	1,1	2,27
27	1,062	92,98	1,204	5,13	1,09	1,31	1,09	1,81
28			1,171	5,86	1,07	2,18	1,07	3,03
29			1,18	4,13	1,06	1,66	1,06	1,66
30			1,07	4,9	1,04	1,79	1,04	2,93
31			1,06	2,72				



а – образец № 1, б – образец № 2, в – образец № 3, г – образец № 4

Рисунок 8 – Морфология электроискровых покрытий (снимки получены методом растровой электронной микроскопии)

Выводы

Исходя из полученных данных, видно, что в результате электроискрового получения покрытий, структура исходных материалов претерпевает существенные изменения. Образуются многокомпонентные покрытия, причем режимы формирования оказывают существенное влияние на структуру получаемых покрытий.

Изучение морфологии электроискровых покрытий методом растровой электронной микроскопии показало наличие нанодисперсных фаз, независимо от режимов и химического состава покрытий (рисунок 8).

Изменения в структуре, морфологии покрытий должны отражаться на физико-механических характеристиках покрытий. Проведенный анализ механических свойств электроискровых слоев, сформированных на стальных подслоях, формируемых электродуговой наплавкой составы с последующим нанесением покрытий методом ЭИЛ различными электродами, показал, что значения микротвердости аддитивных покрытий находятся в области 10–15 ГПа (нагрузка на алмазную пирамиду составляла $m = 50$ гр), в зависимости от условий формирования ЭИЛ покрытия и состава электрода (таблица 1). Значения микротвердости стали 45 и электродуговых подслоев находились в области ~1,9-2,5 ГПа (нагрузка на алмазную пирамиду составляла $m = 50$ гр).

Таким образом, показано, что условия формирования электроискровых покрытий оказывают существенное влияние на структуру получаемых защитных слоев. Структура покрытий также существенно зависит от химического состава электродов. Наблюдается возможность формирования МАХ-фаз в исследуемых покрытиях. Установлено изменение зависимости значений удельной поверхностной энергии от состава покрытия и технологических режимов формирования. Для всех исследуемых типов покрытий наблюдается образование нанодисперсных систем в структуре покрытия. Изменения в структуре, физических параметрах получаемых покрытий положительно сказывается на прочностных характеристиках, что выражается в увеличении значений микротвердости изучаемых покрытий в 1,5–3 раза.

Список цитированных источников

- Costa, M. Y. P. An investigation on sliding wear behavior of PVD coatings / M. Y. P. Costa // Tribol. Int. – 2010. – Vol. 43. – P. 2196–2202.
- Banerjee, D. Synthesis of amorphous carbon nanowalls by DC-PECVD on different substrates and study of its field emission properties / D. Banerjee, S. Mukherjee, K. K. Chattopadhyaya // Applied Surface Science. – 2011. – Vol. 257. – P. 3717–3722.
- An Investigation into the Tribological Performance of Physical Vapour Deposition (PVD) Coatings on High Thermal Conductivity Cu-Alloy Substrates and the Effect of an Intermediate Electroless Ni-P Layer Prior to PVD Treatment / J. C. Avelar-Batista Wilson [et al.] // Thin Solid Films. – 2012. – Vol. 520. – P. 2922–2931.
- 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 износ- и жаростойкость / В. В. Михайлов [и др.] // Электронная обработка материалов. – 2013. – Т. 49. – № 5 – С. 21–44.
- Михайлов, В. В. Особенности электроискрового легирования алюминия и его сплавов / В. В. Михайлов, А. П. Абрамчук // Электронная обработка материалов. – 1986. – № 2. – С. 36–41.
- Структурные особенности нанокomпозиционных покрытий, получаемых методом электроискрового легирования / Е. В. Овчинников [и др.] // Горная механика и машиностроение. – 2020. – № 1. – С. 93–100.
- Wang, R. J. Structural and interfacial analysis of WC92–Co8 coating deposited on titanium alloy by electrospark deposition / R. J. Wang, Y. Y. Qian, J. Liu // Applied Surface Science. – 2004. – Vol. 228 (1). – P. 405–409.
- Electro-spark alloying using graphite electrode on titanium alloy surface for biomedical applications / C. B. Tang [et al.] // Applied Surface Science. – 2011. – Vol. 257 (15). – P. 6364–6371.
- Electric Spark. Allouing of Metal Surfaces / A. E. Gitlevich [et al.]. – Kishinev : Stiintsa, 1985. – 196 p.
- Gitlevich, A. E. Electrode processes during electrospark alloying – transformations at the cathode / A. E. Gitlevich, A. I. Mikhailyuk, V. V. Mikhailov // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 1995. – № 3. – P. 16–32.

References

- Costa, M. Y. P. An investigation on sliding wear behavior of PVD coatings / M. Y. P. Costa // Tribol. Int. – 2010. – Vol. 43. – P. 2196–2202.
- Banerjee, D. Synthesis of amorphous carbon nanowalls by DC-PECVD on different substrates and study of its field emission properties / D. Banerjee, S. Mukherjee, K. K. Chattopadhyaya // Applied Surface Science. – 2011. – Vol. 257. – P. 3717–3722.
- An Investigation into the Tribological Performance of Physical Vapour Deposition (PVD) Coatings on High Thermal Conductivity Cu-Alloy Substrates and the Effect of an Intermediate Electroless Ni-P Layer Prior to PVD Treatment / J. C. Avelar-Batista Wilson [et al.] // Thin Solid Films. – 2012. – Vol. 520. – P. 2922–2931.
- 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 износ- и жаростойкость / В. В. Михайлов [и др.] // Электронная обработка материалов. – 2013. – Т. 49. – № 5 – С. 21–44.
- Михайлов, В. В. Особенности электроискрового легирования алюминия и его сплавов / В. В. Михайлов, А. П. Абрамчук // Электронная обработка материалов. – 1986. – № 2. – С. 36–41.
- Структурные особенности нанокomпозиционных покрытий, получаемых методом электроискрового легирования / Е. В. Овчинников [и др.] // Горная механика и машиностроение. – 2020. – № 1. – С. 93–100.
- Wang, R. J. Structural and interfacial analysis of WC92–Co8 coating deposited on titanium alloy by electrospark deposition / R. J. Wang, Y. Y. Qian, J. Liu // Applied Surface Science. – 2004. – Vol. 228 (1). – P. 405–409.
- Electro-spark alloying using graphite electrode on titanium alloy surface for biomedical applications / C. B. Tang [et al.] // Applied Surface Science. – 2011. – Vol. 257 (15). – P. 6364–6371.
- Electric Spark. Allouing of Metal Surfaces / A. E. Gitlevich [et al.]. – Kishinev : Stiintsa, 1985. – 196 p.
- Gitlevich, A. E. Electrode processes during electrospark alloying – transformations at the cathode / A. E. Gitlevich, A. I. Mikhailyuk, V. V. Mikhailov // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 1995. – № 3. – P. 16–32.

Материал поступил в редакцию 01.04.2022