

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ ИЗ ТИТАНА НАНЕСЕННОГО ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ ДЕТОНАЦИОННОЙ СТРУЕЙ НА ПОДЛОЖКУ ИЗ СТАЛИ 3

А.Д. Погребняк^{*,**}, Н.В. Свириденко^{**}, С. Курода^{**}, Ю.Н. Тюрин^{****},
Н.К. Ердьбаева^{*****}, О.П. Кульментева^{*}

**Сумской институт модификации поверхности
Украина*

***Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины,
отдел пучковой модификации металлов*

****Национальный институт исследования материалов (Тсукуба)
Япония*

*****Институт электросварки им. Патона НАН Украины*

******Восточно-Казахстанский Государственный технический университет
Казахстан*

Поступила в редакцию 07.02.2006

С помощью Резерфордского обратного рассеяния ионов гелия (ROR) и пучка протонов, растровой электронной микроскопии (РЭМ) с микроанализом (WDS), рентгенофазового анализа (РФА), измерения микротвердости и измерения износа при трении были исследованы порошковые покрытия из титана, толщиной от 80 до 300 мкм. Было обнаружено увеличение микротвердости почти в 3 раза по сравнению с подложкой (650 кг/мм²), при твердости подложки ~ 215 кг/мм². Фазовый анализ проведенный с помощью РФА показал, что в покрытии толщиной около 300 мкм основная фаза – Ti (80%) и TiO и TiO₂ по 10%. В другом случае Ti (60%) и TiO₂ (40%) при толщине покрытия около 80 мкм и фракции порошка ~ 40 мкм. Износостойкость покрытия из Ti в 2,5 – 3 раза выше, чем у подложки из стали 3.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время проявляется интерес к нанесению пленок из титана и на основе титана с помощью магнетронного распыления при низких температурах [1]. Используя ионную бомбардировку и эффект перемешивания, можно контролировать текстуру, размер зерен и шероховатость поверхности наносимых пленок [1]. Однако в развитии кристаллической ориентации были обнаружены разительные отличия при увеличении отрицательного смещения U , у пленок из чистого титана и пленок на основе титана [1]. Пленки из чистого титана были поликристаллические при всех значениях U_s , а в пленках на основе титана формировались не только поликристаллы, но и аморфные и/или нанокристаллические. Их характеризовала полная ширина на полумаксимуме (FWHM) вплоть до 10^0 и очень низкая интенсивность рефлексных линий [1]. Однако для некоторых целей необходимо наносить толстые покрытия из Ti или на его основе. Одним из таких путей решения являются детонаци-

онное напыление и плазмо-детонационное осаждение толстых покрытий толщиной от 60 до 800 мкм [2, 3, 5].

Поэтому в данной работе была использована технология нанесения покрытий с помощью детонационной (сверхскоростной) пушки. Основным отличием которой от плазменно-детонационной технологии является более низкая температура плазменной струи, но достаточно высокая скорость осаждения до 800 мкм в сек [2].

МЕТОДЫ АНАЛИЗА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В исходном состоянии порошок из титана состоял из двух фракций, около 55% α -Ti и около 40% TiO. Покрытия из смеси Ti и TiO наносили в нескольких режимах с разными толщинами покрытия от (60 – 85) мкм; ~150 мкм и (285 – 300) мкм наносили покрытия с помощью детонационной пушки [2], использовали разные фракции порошка ≤ 40 мкм и 63 – 220 мкм.

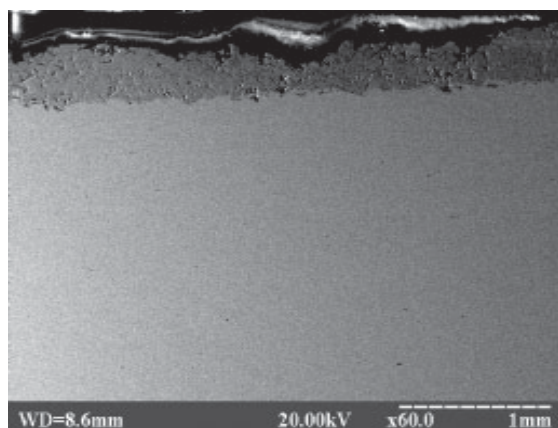
Для исследований были использованы метод Резерфордского обратного рассеяния ионов He^{+4} и He_2^+ (анализ элементного состава покрытия вблизи приповерхностной области) и растровую электронную микроскопию с микроанализом (WDS) на электронном микроскопе РЭММА-102 (Selmi, Sumy). Энергия пучка протонов и ионов гелия составляла около 2,1 МэВ, угол между анализирующим пучком и мишенью 60° , регистрировались ионы под углом 170° , разрешение полупроводникового детектора 20 кэВ.

Для измерения фазового состава покрытия использовались XRD анализ в медном K_α . Измерения на установки ДРОН – 2 (S-Petersburg, Russia), измерения микротвердости проводили на установке ПМТ – 3 (S-Petersburg, Russia). Стойкость к износу по схеме плоскости-цилиндр проводили на установке СМТС – 2 (Украина) в техническом вазелине. Объемный унос измерялся путем микровзвешивания через каждые 500 циклов, общее число циклов (оборотов) составляло 10000. Измерялась длина и ширина площади износа, возникающего при соприкосновении с контртелом тестируемого образца, в

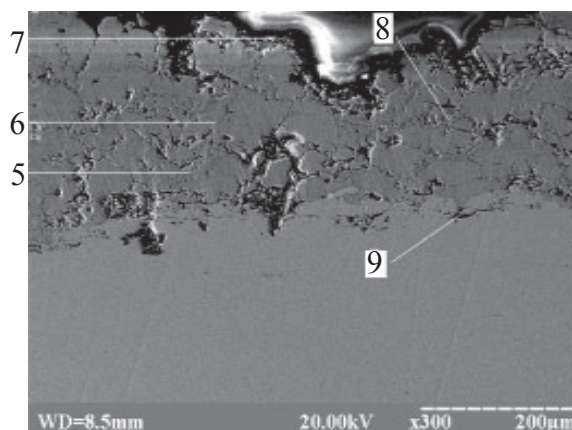
зависимости от числа оборотов контртела. Эксперименты проводились на материале подложки и поверхности покрытия из Ti. Использовались образцы размером $20 \times 50 \times 2$ мм³, на которые после пескоструйной обработки поверхности, были нанесены покрытия различной толщины из порошковой смеси $\alpha\text{-Ti} \approx 50\%$, TiO и $\text{TiO}_2 \approx 50\%$. Из этих образцов были приготовлены шлифы (поперечные и косые, на которых были проведены все исследования). Сначала использовались неразрушающиеся методы анализа (РОР, РЭМ с микроанализом и РФА), а затем на этих же образцах проводили измерения микротвердости и тесты на износостойкость [2, 3].

На рис. 1 с разным разрешением приведено изображение покрытия, подложки и области межфазной границы.

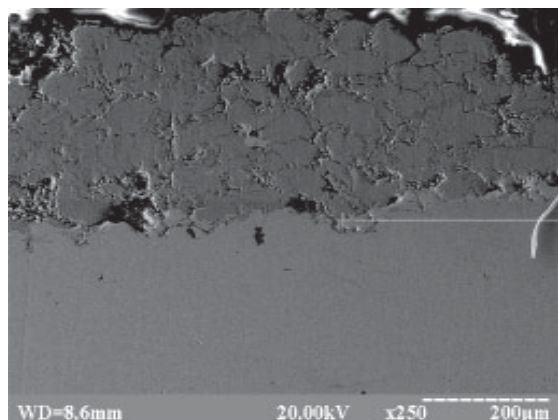
Как видно из представленных результатов, покрытие представляет собой плотный слой с очень малым количеством пор как в глубине самого покрытия, так и на межфазной границе. Микроанализ проведенный с участков вблизи пор показывает наличие TiO и TiO_2 ,



а)



б)



в)

Рис. 1. Изображение структуры покрытия из Ti и межфазной границы “покрытие-подложка” с различным увеличением: а) – 1 мм; б) – 500 мкм; в) – 200 мкм.

кроме Ti. В среде титана имеются небольшие по размеру вкрапления с содержанием таких элементов как Cu и Fe (так называемые не контролируемые примеси).

Рентгенофазовый анализ, проведенный на двух разных по толщине покрытиях из титана показал (см. табл. 1, 2), что в покрытии при-

существует α -Ti ~ 80%, TiO и TiO₂ по 10% для толстого покрытия толщиной около 300 мкм. И немного меньше α -Ti ~ 60%; 40% ~ TiO в случае тонкого покрытия всего один проход (около 80 мкм).

Таблица 1

Результаты рентгенофазового анализа покрытия из Ti, нанесенного на подложку из стали для порошка толщиной 285 ÷ 300 мкм

2 θ _{рентг}	sin O	d, Å	Фаза	HKL
25,21	0,21812	3,534254	TiO ₂ (анатаз)	101
35,31	0,303136	2,543051	α -Ti	100
37,41	0,320539	2,404981	TiO	031 211
38,71	0,331259	2,327154	α -Ti	002
40,41	0,345212	2,233089	α -Ti	101
43,31	0,368839	2,090046	TiO	240
53,21	0,447627	1,722172	α -Ti	102
62,41	0,517865	1,488591	TiO	060
63,21	0,523822	1,471664	α -Ti	110
70,91	0,579808	1,329561	α -Ti	103
76,61	0,619582	1,244211	α -Ti	112
77,61	0,626404	1,230659	α -Ti	201
82,61	0,659793	1,168382	α -Ti	004

Таблица 2

Толщина покрытия 60 – 83 мкм

2 θ _{рентг}	sin O	d, Å	Фаза	HKL
35,41	0,303967	2,536098	α -Ti	100
37,31	0,319713	2,411197	TiO	031 211
38,71	0,331259	2,327154	α -Ti	002
40,41	0,345212	2,233089	α -Ti	101
43,41	0,369649	2,085463	TiO	240
52,91	0,445285	1,731227	α -Ti	102
62,71	0,520102	1,48219	TiO	222
63,11	0,523079	1,473755	α -Ti	110
63,41	0,525307	1,467503	TiO	242
70,91	0,579808	1,329561	α -Ti	103
76,41	0,618211	1,246968	α -Ti	112
92,91	0,72455	1,063957	α -Ti	104

На рис. 2 представлены объемные доли фаз в покрытии, полученные с помощью XRD в объемных долях, для этих двух толщин покрытий из Ti.

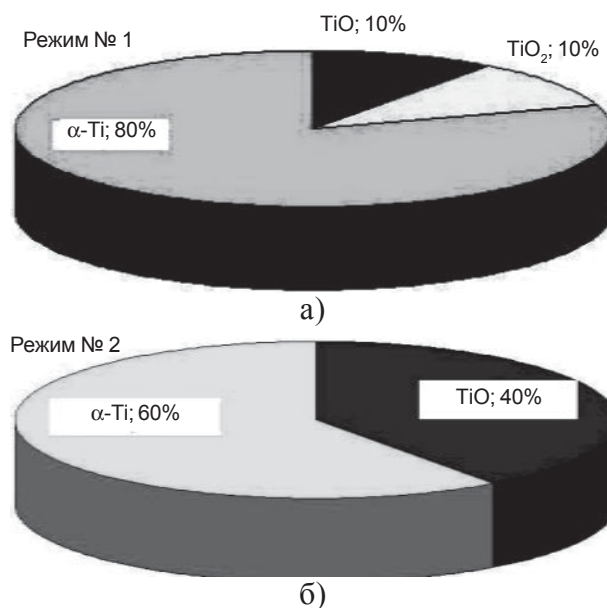


Рис. 2. Представлена объемная доля фаз, содержащаяся в покрытии из Ti: а) – толщина 80 мкм, б) – толщина 300 мкм.

Измерения микротвердости проводили по косому шлифу и на поверхности эти измерения показали, что в случае толстого покрытия толщиной до 300 мкм среднее значение микротвердости составляет около 475 ± 17 кг/мм², при твердости подложки около 253 ± 8,5 кг/мм².

В тоже время в покрытии имеются участки с очень высокой твердостью до 1100 ± 85 кг/мм². Для покрытий с меньшей толщиной (около 150 мкм) среднее значение микротвердости выше 650 ± 35 кг/мм², при максимальном значении твердости на отдельных участках до 960 ± 55 кг/мм², а значение микротвердости подложки не меняется и составляет по-прежнему 250 ± 9 кг/мм².

Можно предположить, что максимальная твердость участков покрытия связана с образованием областей TiO, TiO₂ и TiC (концентрация которого меньше предела чувствительности XRD-анализа, т.е. меньше 5%) [4 – 6].

На рис. 3 представлены зависимости износа от числа оборотов или длины пути при трении в техническом вазелине.

Как видно из рис. 3 износ меньше в случае покрытия из Ti по сравнению с подложкой. При этом вид зависимости двух участков указывает на то, что в начальный момент сказывается влияние оксидов Ti, который имеет

более низкий коэффициент трения, чем подложка или самого Ti. Кроме того, на поверхности имеются O, C, которые также влияют на уменьшение износа.

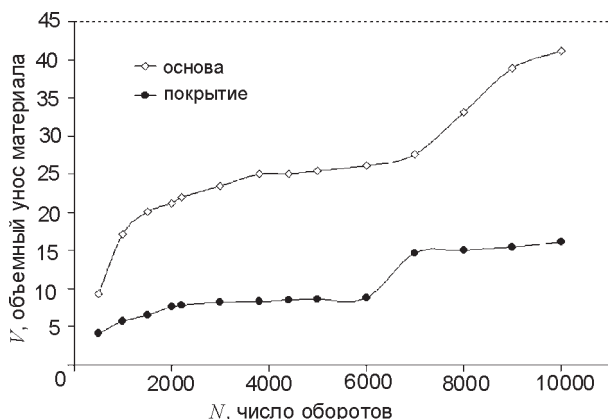


Рис. 3. Зависимость износа по схеме “плоскость-цилиндр” измеренные для (светлые кружочки) – основы, для покрытия Ti (темные кружочки).

На рис. 4 представлены спектры обратного рассеяния ионов с энергией $E = 2,035$ МэВ, измеренного для покрытия из Ti, нанесенного на подложку из стали. Обращает на себя внимание то, что толщина покрытия всего около 4 мкм, в спектре присутствует наряду с Ti; Cu около 3%, Fe $\approx 2,5\%$ и кислород. Можно отметить, что O₂ имеет полочку также как и Ti, что указывает на то, что Ti и O, могут образовывать соединения TiO и TiO₂.

В табл. 3 представлены результаты по элементному составу покрытия полученные из энергетических спектров POP, по глубине покрытия, с использованием стандартной программы SINMRA.

Как видно из таблицы, действительно, глубина покрытия составляет около 4 мкм и состав соответствует приведенным выше значениям.

В то же время из XRD анализа трудно определить концентрации таких элементов как Fe; Cu, так как их концентрация заметно меньше предела обнаружения XRD-анализа.

Таким образом, в сообщении показано, что использование порошка из смеси фаз α -Ti, TiO и TiO₂ в соотношении 50% и 50%, а для нанесения покрытия на сталь 3 с помощью детонационной пушки, можно получать покрытия с α -Ti до 80%, остальные 20% приходится на TiO и TiO₂. Наряду с

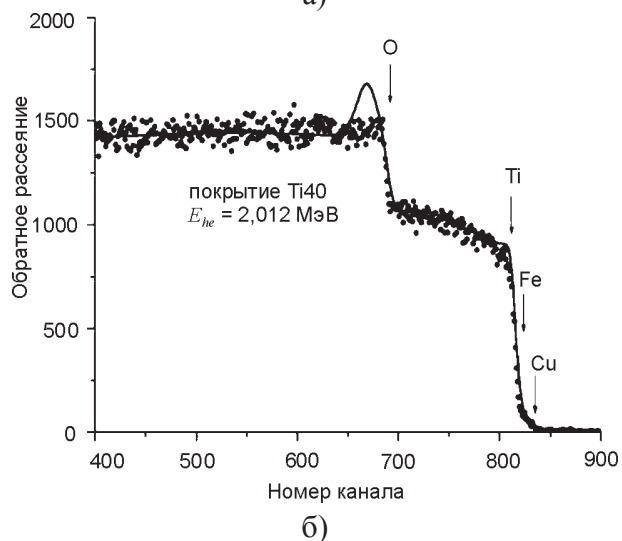
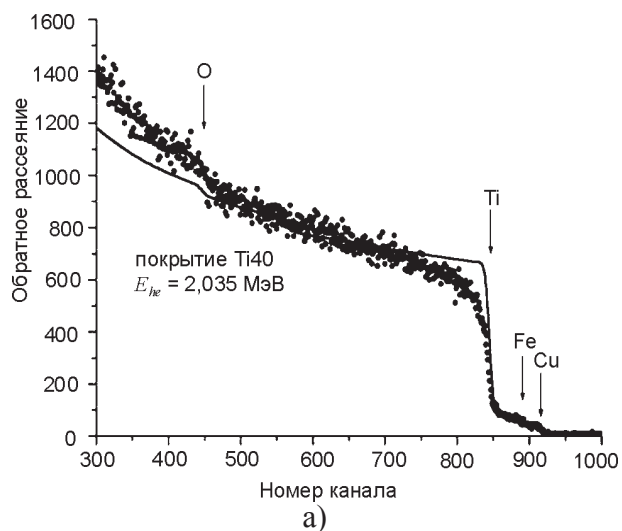


Рис. 4. Энергетические спектры Резерфордского обратного рассеяния ионов: а) – протонов, б) – ионов гелия, полученные на покрытии из Ti (с фракцией порошка ≤ 40 мкм).

Таблица 4

Содержание элементов в покрытии по глубине

Глубина, мкм	Концентрация элементов (ат. %)			
	Cu	Fe	Ti	O
728,2	2,98	2,54	69,58	24,89
1443,3	2,95	2,47	77,15	17,43
2493,5	2,99	2,51	85,60	8,90
3624,4	3,04	2,50	87,92	6,53
14233,9	2,98	97,02	0,00	0,00

этимися фазами в покрытии присутствует в небольшой концентрации Fe и Cu до 7 ат. % (результаты POP анализа). Нанесение такого покрытия приводит к увеличению твердости до 650 кг/мм², а также к увеличению стойкости к износу при трении “плоскость-

цилиндр” в 2,5 раза. Можно также предположить, что если использовать порошок из α -Ti, то в покрытии не будут присутствовать окислы титана.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа частично финансировалась по проекту № 3078 УНТЦ. Авторы признательны А.П. Кобзеву (ОИЯИ, Дубна, Московская обл.), В.С. Кшнякину и Ю.А. Кравченко (Сумской институт модификации поверхности) за помощь в проведении экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Musil J., Bell A.J., Vicek J., Hurkmans T. Formation of high temperature phases in sputter deposited Ti – based films below 100° C //J. Vac. Sci. Technol. – 1996. – А (14) 4. – P. 2247-2250.
2. Погребняк А.Д., Тюрин Ю.Н. Модификация свойств материалов и осаждение покрытий с

помощью плазменных струй// УФН. – 2005. – Т. 165, № 5. – С. 487- 514.

3. Pogrebnjak A.D., Vasilyuk V.V., Alontseva D.L. et.al. The Effect of Electron Beam Fusion on the Structure and Properties of Plasma Jet Sprayed Nickel Alloy Coatings //Tech. Phys. Lett. – 2004. – Vol. 30, № 2. – P. 164-167
4. Погребняк А.Д., Рузимов Ш.М., Кульментьева О.П. и др. Характеристики и свойства покрытий на основе Ni-Cr и Co-Cr после обработки концентрированными потоками энергии//Физическая инженерия поверхности (ФИП). – 2005. – Т. 3, № 3-4. – С. 158-189.
5. Noli P., Misaelides P., Pogrebnjak A.D. et. al. Investigation of the characteristics and corrosion resistance of Al₂O₃/TiN coatings//Appl. Surf. Science. – 2005. – Vol. 172. – P. 242- 248.
6. Кадыржанов К.К., Комаров Ф.Ф., Погребняк А.Д. и др. Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов, 2003. – М.: МГУ. – 640 с.

СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ ТИТАНУ, НАНЕСЕНИХ ВИСОКОШВИДКІСНИМ ДЕТОНАЦІЙНИМ ПОТОКОМ НА ПІДКЛАДИНКУ ІЗ СТАЛІ 3

О.Д. Погребняк, М.В. Свириденко,
С. Курода, Ю.М. Тюрін,
Н.К. Єрдибасва, О.П. Кульментєва

Методами Резерфордівського зворотного розсіяння іонів гелію (РЗР) та пучка протонів, растрової електронної мікроскопії (РЕМ) з мікроаналізом (WDS), рентгенофазового аналізу (РФА), вимірювання мікротвердості та зносу при терті були досліджені порошкові покриття товщиною 80 ÷ 300 мкм на основі титану. Спостерігалось збільшення мікротвердості майже в 3 рази (650 кг/мм³) порівняно з підкладкою (твердість підкладки ~215 кг/мм²). Фазовий аналіз покриттів товщиною 300 мкм показав, що основна фаза – Ti (80%) та TiO і TiO₂ (по 10%). При товщині покриттів близько 80 мкм і розміру фракції порошку ~40 мкм їх фазовий склад Ti (60%) і TiO₂(40%).

STRUCTURE AND PROPERTIES OF TITANIUM COATINGS DEPOSITED BY DETONATION JET ON TO SUBSTRATE OF STEEL 3

A.D. Pogrebnjak, N.V. Sviridenko,
S. Kuroda, Yu.N. Tyurin, N.K. Erdybaeva,
O.P. Kul'ment'eva

Using high-rate plasma-detonation jets, Ti coatings of 40 to 300mm thickness were deposited to the substrate of tool steel. It was demonstrated that a grain dimension varied from several mm to 10 to 30nm depending on the treatment regime. For analysis we applied the following methods: the Rutherford back scattering of ions (RBS), the XRD analysis, SEM with EDS and WDS microanalysis. We measured nano- and microhardness, as well as friction wear resistance while fretting a finger over disc. In its initial state the powder was a mixture of phases: β -Ti – about 40%, TiO₂ – 30% and TiO – about 30%. After coating deposition a phase composition was the following: β -Ti about 80%, TiO and TiO₂ – 10%, an initial powder fraction being lower than 40 mm.