



# НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ТВЕРДЫХ ГРАДИЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ТИТАНА С ДОБАВКОЙ ХРОМА И ИХ ХАРАКТЕРИСТИКИ

А. Г. Маринский, С. С. Полищук

Представлены результаты исследований процесса нанесения твердых градиентных покрытий на основе карбида титана типа Ni-Co-Cr-Ti-C путем электронно-лучевого испарения и конденсации в вакууме смесей порошков элементов, входящих в состав покрытий, а также их основных характеристик. Полученные конденсаты в твердой области близки по составу к стехиометрическому и имеют высокие значения микротвердости (30...34 ГПа). Покрытия, осажденные таким методом, могут быть использованы для защиты режущего инструмента и ответственных деталей, подверженных активному абразивному износу.

Results of investigations of the process of deposition of hard gradient coatings on the base of titanium carbide of Ni-Co-Cr-Ti-C type by the electron beam evaporation and condensation in vacuum of mixtures of powders of elements included into the coating composition as well as their main characteristics are presented. The condensates produced in a hard region are close in composition to stoichiometric composition and have high values of microhardness (30...34 GPa). Coatings, deposited by this method, can be used for protection of cutting tools and critical components subjected to an active abrasive wear.

**Ключевые слова:** электронно-лучевое испарение; твердое градиентное покрытие; карбид титана; хром; микротвердость

Получение твердых градиентных покрытий путем электронно-лучевого испарения и конденсации в вакууме соответствующих смесей порошков — это относительно новый и малоизученный метод. В работах [1, 2] этот метод был использован для осаждения покрытий на основе карбида хрома и карбида титана. Данная работа является продолжением исследования покрытий на основе карбида титана.

К покрытиям на основе карбида титана можно отнести более сложную систему Ni-Co-Cr-Ti-C, которая получена путем добавки хрома в систему Ni-Co-Ti-C [2]. Эта добавка вносит значительные изменения в свойства покрытий.

Теоретическое обоснование добавки хрома состоит в следующем: добавка хрома приводит к образованию сложного карбида, состоящего из смеси карбида титана и хрома или карбида титана и карбида хрома. Карбид титана способен растворить как хром (до 10 % ат), так и высший карбид хрома  $Cr_3C_2$  (до 40 %), при этом хром при наличии свободного углерода связывает его и встраивается

в решетку TiC [3]. По данным Киффера, добавка хрома может повысить общую микротвердость покрытия до 35...40 ГПа, а так как карбид хрома отличается высокой стойкостью к окислению, то и улучшить свойства всего покрытия, в частности, жаропрочные и окалиностойкие.

Попытки создания сложного карбида на основе смеси карбидов титана и хрома при помощи электронно-лучевой технологии предпринимались и ранее [4], однако не были получены сколько-нибудь приемлемые результаты. Это было связано со сложностями испарения компонентов из различных источников для конденсации на поверхности стехиометрического состава. Используя электронно-лучевую технологию получения твердых градиентных покрытий, стало возможно синтезировать на подложке сложный карбид, состоящий из смеси карбида титана и хрома.

Как показано в работах [5, 6], путем электронно-лучевого испарения многокомпонентных смесей из одного источника с последующей конденсацией паровой фазы на поверхности изделия можно достаточно просто получать покрытия с градиентом состава и свойств по толщине. Так как упругость паров входящих в смесь компонентов при



температуре испарения различна, происходит избирательное испарение смеси: от компонентов с более высокой упругостью пара до компонентов с более низкой. Осаждение на подложке такого неоднородного парового потока сопровождается формированием градиента концентраций компонентов смеси и соответствующего градиента структуры и свойств по толщине конденсата. Указанным способом можно создавать покрытия самого различного состава, в том числе и на основе карбидов.

Отличительная особенность данной технологии состоит в том, что карбидные покрытия получают путем испарения не готовых карбидных соединений, а смеси порошков компонентов покрытия, что в значительной мере упрощает и удешевляет производство защитного покрытия за счет применения более дешевых исходных материалов и исключения целого технологического процесса — приготовления карбидов. Процесс карбидизации происходит непосредственно на подложке при температуре 800... 850 °С.

Однако при производстве твердых градиентных покрытий на основе карбидов необходимо, с одной стороны, получить градиент концентрации элементов по толщине, а с другой, — добиться одновременного осаждения карбидообразующих элементов для синтеза на подложке карбида. Для решения этой задачи была разработана специальная технология испарения.

В данной работе представлены результаты исследований, выполненных применительно к покрытиям типа Ni-Co-Cr-Ti-C. Покрытия получали путем электронно-лучевого испарения из одного источника таблеток и последующего осаждения паровой фазы в вакууме на подложку. Таблетки представляли собой предварительно спеченные смеси порошков соответствующего состава.

Процесс нанесения покрытия предусматривает электронно-лучевое испарение смеси входящих в его состав компонентов, в данном случае кобальта, никеля, хрома, титана и углерода. Паровой поток осаждали на предварительно нагретую до 800 °С стальную стационарную подложку, на которой располагали образцы размером 35×10×2 мм, изготовленные из Ст.3, стали 45, У8. Расстояние от поверхности испарения до подложки составляло 270 мм. Остаточное давление газов в рабочей камере перед началом процесса конденсации не превышало  $1,33 \cdot 10^{-2}$  Па.

Средняя скорость осаждения покрытия составляла от 6 до 10 мкм/мин, толщина  $\delta$  карбидных конденсатов — около 15 мкм. Химический состав конденсатов определяли на рентгеновском микрозондовом анализаторе CAMEBAX-SX30, микротвердость  $H\mu$  измеряли на поперечных шлифах, а также с поверхности покрытия с использованием микроскопа POLYVAR MET при нагрузке 10 г, структуру исследовали на растровом электронном микроскопе Cam Scan, фазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН 3,0.

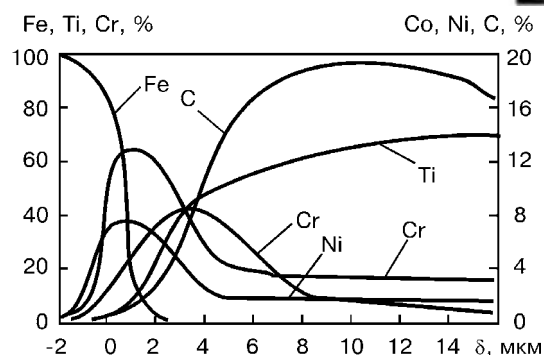


Рис. 1. Распределение элементов по толщине покрытия Ni-Co-Cr-Ti-C

При получении градиентных покрытий путем испарения таблетки из одного источника гарантией попадания в стехиометрический состав есть правильный выбор соотношения исходных компонентов и методики проведения эксперимента.

На рис. 1 показано распределение элементов по толщине покрытия, полученного путем испарения таблетки типа Ni-Co-Cr-Ti-C, а на рис. 2 — его структура.

Никель и кобальт, имея близкие значения давления насыщенных паров, испаряются практически одновременно и обеспечивают адгезию, диффундируя в железную основу покрытия (рис. 1). Пики концентраций никеля и кобальта наблюдаются на поверхности подложки и далее постепенно снижаются по толщине покрытия. Максимальная концентрация кобальта составляет 10... 13 %, никеля — 6... 9 %. По мере испарения таблетки концентрация связки резко падает и при толщине покрытия 5... 6 мкм концентрация кобальта составляет 3... 4 %, никеля — 2... 3 %. Количество связки держится на этом уровне до конца покрытия, т. е. в карбидной области суммарная концентрация никеля и кобальта составляет 5... 6 %.

На рис. 3 показана зона покрытия, непосредственно прилегающая к подложке. Видно четко выраженное изменение структуры покрытия от подложки к началу твердой карбидной области, где постепенно появляются карбидные зерна в большом количестве связки. Далее по толщине покрытия заметен рост карбидных зерен и уменьшение количес-

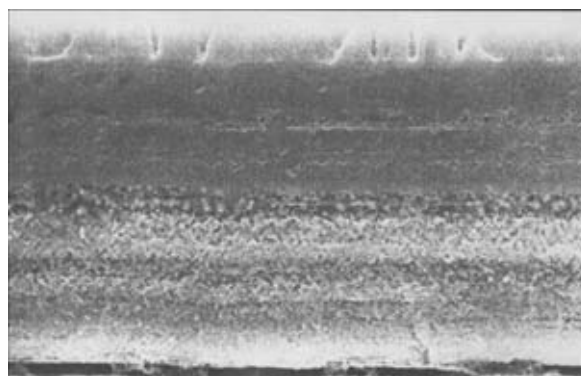


Рис. 2. Структура покрытия Ni-Co-Cr-Ti-C (общий вид)

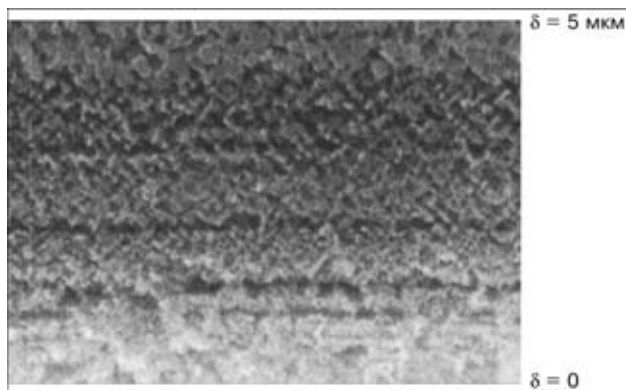


Рис. 3. Структура покрытия на участке, непосредственно прилегающем к подложке

тва связи. Микротвердость начальных слоев плавно увеличивается, что напрямую связано с плавным повышением концентрации углерода. И если у поверхности подложки микротвердость составляет около 10... 12 ГПа (рис. 4), то на участке толщиной 3... 4 мкм выходит на уровень 25... 28 ГПа. Причем изменение микротвердости на этом участке имеет практически прямолинейный характер.

Добавка хрома вносит значительные изменения в распределение элементов и свойств покрытия по толщине. Прежде всего, это касается приповерхностной и переходной зон покрытия. Пик концентрации хрома в покрытии наступает несколько позже, несмотря на то, что давление насыщенных паров у хрома выше при температуре испарения, чем у никеля и кобальта. Вероятно, это обусловлено тем, что хром в таблетке частично связан в сложном карбидном соединении, образующемся после вакуумного отжига, и начинает активно испаряться после разложения этого соединения.

Максимум концентрации хрома (35... 40 %) лежит в переходной области на участке покрытия толщиной 3... 5 мкм, где суммарная концентрация никелькобальтовой связи снижается, а концентрации титана и углерода только начинают возрастать, но еще не достигли своих максимальных значений. В этой области подобно начальной структура покрытия также плавно изменяется по толщине (рис 5). С увеличением толщины наблюдается рост карбидного зерна и уменьшение связующего элемента, чем обеспечивается постепенный переход к области покрытия, состоящей в основном из карбида титана.

Происходит плавный рост микротвердости. Несмотря на незначительное содержание титана и угле-

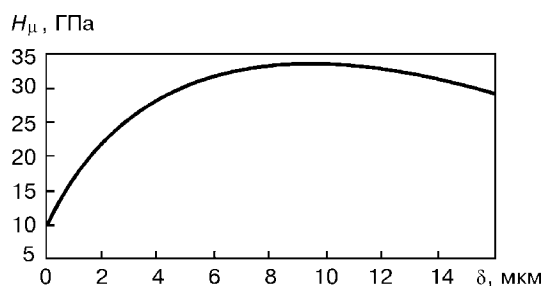


Рис. 4. Микротвердость по толщине покрытия Ni-Co-Cr-Ti-C

рода, микротвердость на участке покрытия толщиной от 3 до 6 мкм имеет достаточно высокие значения (25... 30 ГПа). Относительно высокая твердость на данном участке при невысоких концентрациях титана и углерода можно объяснить образованием сложного карбидного соединения Cr-Ti-C с большим содержанием хрома.

Постепенно возрастают концентрации титана и углерода, концентрация хрома при этом падает. На участке покрытия толщиной 7... 8 мкм концентрация хрома составляет 15... 20 %. Также уменьшается темп роста концентраций титана и углерода. Усредненная концентрация титана на заключительном отрезке покрытия составляет около 65... 70 %, углерода — 16... 19 %. Концентрация хрома снижается с 15... 20 до 5... 6 % в конце покрытия. Здесь можно говорить не о смеси карбидов или сложном карбиде с большим содержанием хрома, а о карбиде титана, растворившем малое количество хрома или карбида хрома.

Фазовый анализ показал наличие в покрытии карбида титана с кубической гранцентрированной решеткой, имеющей параметр  $a = 0,4310$  нм. Такой параметр решетки может соответствовать карбиду титана  $TiC_{1-x}$  с соотношением C/Ti, равным 0,58 [7]. Этот карбид титана содержит около 13 % мас C, что далеко от верхней границы области гомогенности. Однако, исходя из распределения концентраций компонентов по толщине покрытия, можно видеть, что концентрация углерода составляет около 16... 19 %, что соответствует соотношению C/Ti, равному 0,96. Отсюда можно сделать следующий вывод: так как карбид титана растворяет некоторое количество хрома (как было сказано выше TiC способен растворить до 10 % ат хрома или до 40 % богатого углеродом карбида хрома  $Cr_3C_2$ ), то, вероятно, хром встраивается в решетку TiC и изменяет ее параметры. Таким образом, формируется сложный карбид титана с встроенными в его решетку атомами хрома.

Микротвердость основной твердой области составляет 30... 34 ГПа. Наблюдается тенденция снижения микротвердости к концу покрытия до уровня 25... 30 ГПа, обусловленная постепенным уменьшением концентрации углерода. Чуткое реагирование микротвердости на изменение содер-

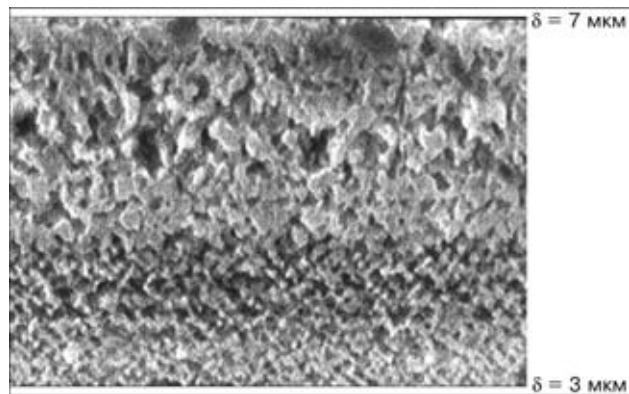


Рис. 5. Структура покрытия на участке толщиной от 3 до 7 мкм



жания углерода наблюдается по всей толщине покрытия. Это еще раз подтверждает необходимость близости к стехиометрическому составу.

Данный тип покрытий имеет ряд неоспоримых преимуществ: за счет большого содержания легколетучих элементов начало роста концентраций титана и углерода смещено относительно начала покрытия. Это дало увеличение переходной зоны, смещение пика микротвердости и более плавный темп ее изменения. Твердая зона составляет 4/5 всего покрытия. Зона с высоким содержанием карбида титана распространяется от половины и до конца покрытия. За счет применения хрома получено твердое покрытие с высокожаропрочными, окалино- и кислотостойкими свойствами. Технология вакуумной конденсации твердых градиентных покрытий на основе карбида титана при электронно-лучевом испарении исходных материалов из одного источника может быть применена для защиты режущего инструмента и ответственных деталей, подверженных активному абразивному износу.

1. *Маринский А. Г., Мовчан Б. А.* Твердые градиентные покрытия на основе карбида хрома, получаемые электронно-лучевым осаждением // Пробл. спец. электрометаллургии. — 2000. — № 2. — С. 40–44.
2. *Маринский А. Г.* Некоторые особенности электронно-лучевой технологии получения твердых градиентных покрытий на основе карбида титана и их характеристики // Там же. — 2000. — № 4. — С. 30–34.
3. *Киффер Р., Бенезовский Ф.* Твердые материалы. — М.: Металлургия, 1968. — 384 с.
4. *Массалитин Э. Ф., Маринский А. Г., Нероденко Л. М.* Структура и свойства конденсированных материалов на основе карбидов титана и хрома // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1999. — № 1. — С. 22–25.
5. *Мовчан Б. А.* Неорганические материалы, осаждаемые из паровой фазы в вакууме // Современное материаловедение XXI век. — Киев: Наук. думка, 1998. — С. 318–333.
6. *Мовчан Б. А., Рудой Ю. Э.* Градиентные теплозащитные покрытия, получаемые электронно-лучевым осаждением паровой фазы в вакууме // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1997. — № 2. — С. 25–32.
7. *Самсонов Г. В., Унадхая Г. Ш., Нештор В. С.* Физическое материаловедение карбидов. — Киев: Наук. думка, 1974. — 456 с.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев

Поступила 16.07.01