

УДК 691.793,669-138

ТОНКАЯ СТРУКТУРА МНОГОСЛОЙНОГО НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ ТРИБОТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

канд. техн. наук, доц. **В.М. КОНСТАНТИНОВ, А.Н. ЛУКАШОК, П.В. ТИХОНОВ**
(Полоцкий государственный университет)

Изучено кристаллографическое состояние, фазовый состав и тонкая структура комбинированного нанокристаллического покрытия, полученного электроискровой наплавкой и последующей финишной антифрикционной безабразивной обработкой. В покрытии обнаружены метастабильные фазы Fe_3B и Fe_8B , участки рентгеноаморфной фазы, а также впервые обнаружен интерметаллид Fe_4Si_3 в слое, полученном финишной антифрикционной безабразивной обработкой.

Введение. Износ рабочих поверхностей высокоточных стальных деталей может быть уменьшен за счёт рационального подбора материалов покрытий. Представляет интерес комбинированный способ восстановления, заключающийся в создании на поверхности детали многослойного покрытия - восстановительного слоя, нанесенного с помощью электроискровой наплавки (ЭИН), и тонкого антифрикционного слоя, полученного финишной антифрикционной безабразивной обработкой (ФАБО).

Электроискровой наплавкой достигается восстановление размеров детали. При электроискровой наплавке происходит закалка поверхностного слоя до твердости свыше 8 ГПа. Износостойкость деталей после упрочнения ЭИН повышается в 3...8 раз. Покрытие имеет прочную связь с основой, так как его образование сопровождается химическими и диффузионными процессами. Глубина термического влияния на материал детали не превышает 1,0 мм [1].

Финишная антифрикционная безабразивная обработка одной из деталей пары трения приводит к образованию в процессе работы на контактирующих поверхностях тонкой (1...4 мкм) не окисляющейся пленки с низким сопротивлением сдвигу. Сервоитная плёнка способствует снижению коэффициента трения ($f = 0,01 \dots 0,001$) и интенсивности изнашивания контактирующих деталей. В паре трения образуется самоорганизующаяся система, регулирующая процессы износа и регенерации трущихся поверхностей. Покрытие продолжает оказывать положительное влияние даже после его фактического истирания. ФАБО-покрытия особенно эффективны при пусках - остановках агрегатов или при нарушении масляной плёнки при перегрузках [2].

В результате выполненных работ разработано многослойное покрытие, состоящее из износостойкого слоя, полученного электроискровой наплавкой, и наружного антифрикционного слоя, полученного финишной антифрикционной безабразивной обработкой (рис. 1) [3, 4]. ЭИН-слоем обеспечивается высокая твердость и износостойкость поверхности, а ФАБО-слой - высокие антифрикционные свойства, что в сумме повышает долговечность пары трения. Результаты лабораторных триботехнических испытаний и производственных испытаний прецизионных деталей с этим покрытием (золотники гидрораспределителя, нажимные диски коробки перемены передач) свидетельствуют о высокой эффективности разработанного покрытия. Так, задиростойкость деталей возросла на 30 % при увеличении критического давления с 1,7 МПа до 2,27 МПа. Однако причины обнаруженного повышения долговечности требуют дополнительного анализа, так как не изучена тонкая структура покрытия и ее влияние на эксплуатационные свойства покрытия.

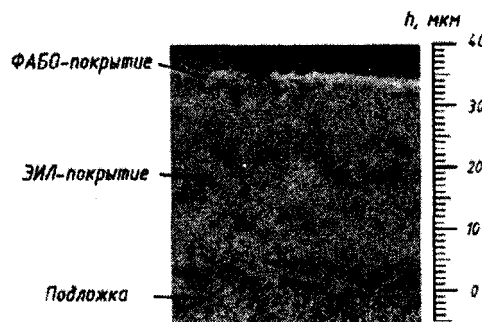


Рис. 1. Микроструктура многослойного покрытия, полученного электроискровой наплавкой и финишной антифрикционной безабразивной обработкой, $\times 1000$

Цель работы. Изучение кристаллографического состояния и фазового состава многослойного нанокристаллического покрытия.

Материалы и методики исследования. Многослойное покрытие получали последовательным нанесением электроискровой наплавкой слоя из борированного стального электрода на модернизированной установке UR-121 и последующим нанесением ФАБО-слоя из специального медного сплава (см. рис. 1).

Металлографические исследования проводили на шлифах, изготовленных в соответствии с ГОСТ 9.302. Использовали микроскопы МИМ-7, «Unimet Union 7321» (США), структурный анализатор «Omnimet Union» (США). МикродюрOMETрический анализ покрытия осуществляли по методике ГОСТ 9450 с помощью прибора ПМТ-3 при нагрузках 0,48 и 0,98 Н. Также измерение микротвердости структурных составляющих проводили на микротвердомере «Micromet-II» (Швейцария) фирмы «Buehler».

Фазовый рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3.0. Рентгеновскую съемку производили непрерывно с угловой скоростью поворота образца 0,5 град/мин в медном излучении, монохроматизированном графитовым монохроматором в диапазоне углов $2\theta = 40^{\circ}40' \dots 148^{\circ}20'$. Результаты обрабатывали с помощью программы разделения линий Split Line пакета программ Gog по методике, изложенной в работе [5]. Полученные на дифрактограммах линии сопоставляли с данными всемирной картотеки JCPDS [6]. Использовали также пакет прикладных программ ARS ANAL в следующей последовательности [7]:

- 1) обмер опытного снимка (измерение углов дифракции «©» и интенсивностей дифракционных линий);
- 2) запись результатов обмера и создание поискового файла;
- 3) качественный и количественный фазовый анализ, контроль достоверности расшифровки фазового состава. Сценарии расшифровки фазового состава вырабатывались в следующей последовательности:
 - используя термодинамические и металлографические данные, вырабатывали граф взаимодействий элементов для исследуемой многокомпонентной системы и составляли мотивированную последовательность поиска одно- и двухкомпонентных фаз;
 - используя вышеизложенную последовательность и рентгенокристаллохимические данные об идентифицируемых фазах, формировали минимальный исходный сценарий анализа на, безусловно, достоверные фазы;
 - если данные расшифровки после этого содержали большое количество неопознанных линий (не менее 20...25 % суммарной интенсивности), производили добавление в сценарий менее достоверных фаз при условии - после ввода каждой фазы интенсивность нерасшифрованной части должна существенно снижаться;
- 4) индивидуальный повторный поиск фаз и запись в файлы результатов совпадений линий эталонов с линиями опытных снимков для каждого образца;
- 5) расчет параметров кристаллических решеток идентифицированных фаз методами экстраполяции и усреднения, запись результатов в файлы;
- 6) полуколичественный (по правилу Вегарда) расчет приближенного химического состава фаз.

Исследование слоя, полученного электроискровой наплавкой борированными электродами.

Металлографический анализ ЭИН-слоя (рис. 2) показал, что в покрытии наблюдаются три характерные зоны: белый слой, диффузионный слой и переходный слой. Белый слой является слоем взаимной кристаллизации, в состав которого входят электродный материал (анод) и подложка (катод) [3]. Твёрдость основного материала составила 2140...2210 МПа, твёрдость белого слоя - 6830...7540 МПа. Общая толщина ЭИН-слоя достигает 0,6...0,9 мм.

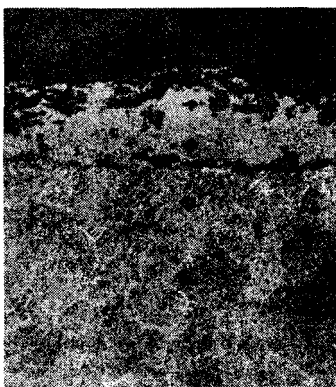


Рис. 2. Микроструктура ЭИН-покрытия, полученного борированной проволокой Св-08, x400

Анализ данных рентгеноструктурного анализа (таблица) свидетельствует о наличии в покрытии нанокристаллической и аморфной фаз. Наряду с кристаллическими фазами железа, Fe_α, Fe_γ, обнаружена рентгеноаморфная фаза с размером области когерентного рассеяния $2,7 \pm 0,487$ нм. Следует отметить

также наличие нанокристаллической Fe γ -фазы с размером области когерентного рассеяния $9,7 \pm 0,488$ нм. Отмечено отсутствие в покрытии традиционных боридов FeB, Fe $_2$ B и наличие метастабильных боридов Fe $_3$ B и Fe $_8$ B. Это свидетельствует о том, что процесс структурообразования электронского покрытия из ДЛ-электродов протекает в крайне неравновесных условиях.

Параметры тонкой структуры ЭИН-слоя из борированных электродов

Фаза	(hkl)	Положение максимумов линий, угол 2θ , град	Положение центра тяжести линий, угол 2θ , град	Межплоскостное расстояние, d , Å	Интегральная ширина линии, $\beta_{1/2}$, рад	Размер области когерентного рассеяния, $D_{эф}$, нм
Fe α	(110) k	44,6996	44,70	2,0256	0,1209	$45,5 \pm 0,484$
	(110) nk	44,6686	44,67	2,0269	0,7017	$9,7 \pm 0,488$
	(110) galo	43,9872	44,06	2,0535	1,6834	$2,7 \pm 0,487$
Fe γ	(111) k	43,3151	43,33	2,0864	0,1738	$38,3 \pm 0,482$

Вышеуказанные факторы обусловили высокую износостойкость ЭИН-покрытия.

По износостойкости ЭИН-слой из борированного электрода сопоставим со слоем из твёрдого сплава ВК-6.

Исследование ФАБО-слоя в многослойном покрытии. Анализ микроструктур ФАБО-слоев (рис. 3) свидетельствует, что покрытие имеет ярко выраженную фрагментированную структуру. Поперечные микротрещины делят покрытие на блоки средними размерами (1,0... 1,5) x (2,0...4,0) мкм. В ряде случаев покрытие является двухслойным. Как показал рентгеноструктурный анализ (рис. 4), нижний слой представляет собой интерметаллид Fe $_4$ Cu $_3$, не встречавшийся ранее при анализе ФАБО-покрытий [8].

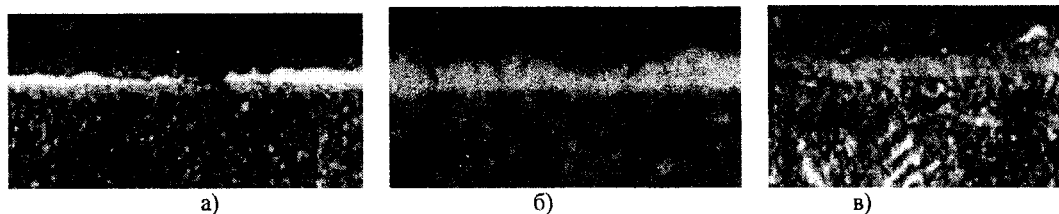


Рис. 3. Микроструктура антифрикционного покрытия, полученного финишной антифрикционной безабразивной обработкой:
а – двухслойное покрытие Cu + Fe $_4$ Cu $_3$, $\times 1000$
б – однослойное покрытие Cu с поперечными микротрещинами, $\times 1500$
в – однослойное покрытие Fe $_4$ Cu $_3$, $\times 1500$

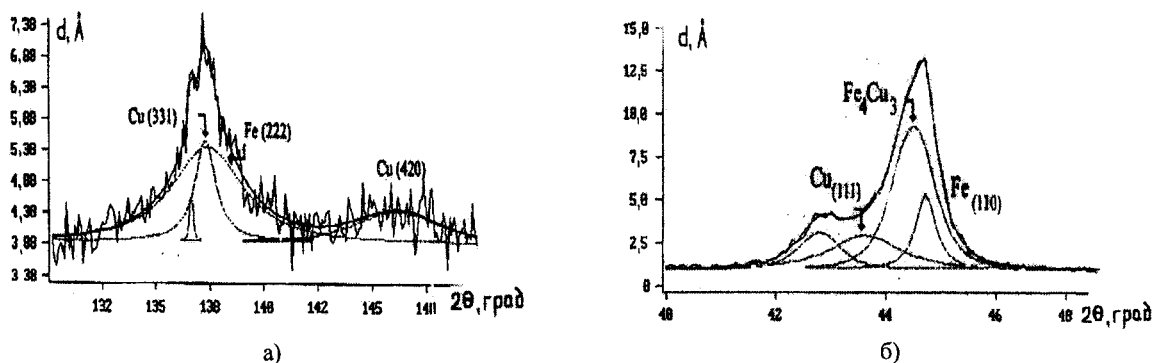


Рис. 4. Рентгенограммы ФАБО-покрытия после обработки по программе разделения линий Spirit Line:
а – по задним линиям; б – по передним линиям

На исследуемом образце наблюдается смещение линий Cu (331), (420) и Fe (222) в сторону уменьшения параметров решётки, по сравнению с данными всемирной картотеки JCPDS [6]. Одновременно можно отметить наличие значительного уширения этих линий. По данным карточек всемирной картотеки JCPDS по передним линиям (для CuK α i $\lambda = 1,5405$):

$$\begin{aligned} \text{Cu (111)} - 2\theta 43, 295; d = 2,088 \text{ \AA} \\ \text{Fe (110)} - 2\theta 44, 671; d = 2,0268 \text{ \AA} \end{aligned}$$

По данным карточек всемирной картотеки JCPDS по задним линиям:

Cu (331) – 2θ 136,49; $d = 0,8293 \text{ \AA}$

Cu (420) – 2θ 144,70; $d = 0,8083 \text{ \AA}$

Уширение дифракционных отражений обусловлено малым размером зёрен и микродеформациями кристаллической решётки; форма и интенсивность зависят от величины атомных смещений, смещение отражений свидетельствует об изменении параметров решётки. Объемное содержание фазы Fe_4Cu_3 находится в диапазоне от 1,5 % до 5,2 %. Ожидаемая рентгеноаморфная фаза в покрытии отсутствует, однако обнаружено наличие значительных микродеформаций решетки и существенное уменьшение размеров зерен до наноуровня.

Ранее в работах, посвящённых исследованию ФАБО-покрытий, о наличии интерметаллидного слоя Fe_4Cu_3 не упоминалось [8]. Тем не менее соединение Fe_4Cu_3 , как и другие интерметаллиды, обладает хорошими антикоррозионными и антифрикционными свойствами [9]. При отсутствии медной плёнки на поверхности стальной детали такой слой может защищать поверхность от проникновения водорода и снижать коэффициент трения.

Выводы

1. ЭИН-слой из борированного электрода имеет нанокристаллическое строение с включениями рентгеноморфной фазы с областью когерентного рассеяния $2,7 \pm 0,487 \text{ нм}$. В слое обнаружены метастабильные бориды Fe_3B и Fe_8B при отсутствии традиционно встречающихся боридов FeB , Fe_2B . Метастабильность слоя, наличие нанокристаллического строения и внутренних напряжений обусловили его высокую твёрдость и износостойкость.

2. ФАБО-слой имеет фрагментированную наноструктуру с большим количеством поперечных трещин и подслоем из интерметаллида Fe_4Cu_3 . Обнаруженные в покрытии микротрещины служат в качестве смазочных карманов и имеют большое значение для уменьшения сил трения. Ранее не обнаруженный при изучении ФАБО-покрытий интерметаллидный слой Fe_4Cu_3 обладает высокими упругими свойствами и стойкостью к окислению и способен надёжнее защищать трущиеся поверхности от взаимодействия, в отличие от хрупких, быстроразрушающихся плёнок оксидов меди и железа. Обнаруженное смещение и уширение линий Cu (331), (420) и Fe (222) обусловлено нанокристаллическостью дифракционных отражений слоя и микродеформациями решётки. Анализируемая наноструктура обеспечивает высокий комплекс антифрикционных свойств.

Работа выполнена в рамках задания 5.25 ГПОФИ «Наноматериалы и нанотехнологии» «Теория и технология нанокристаллических тонких покрытий триботехнического назначения из диффузионно-легированных сплавов».

ЛИТЕРАТУРА

1. Электроэрозионные процессы на электродах и микроструктурнофазовый состав легированного слоя / И.И. Сафронов, И.В. Цуркан, В.В. Фатеев, А.В. Семенчук. - Кишинев: Штииница, 1999. - 590 с.
2. Гаркунов Д.Н. Триботехника (конструирование, изготовление и эксплуатация машин). - М.: Изд-во МСХА, 2002. - 632 с.
3. Пат. РБ № 1494, МПК В23Н 11/00. Инструмент-электрод для электроискрового легирования / Константинов В.М., Тихонов П.В., Шимин В.Н. //Афіцыйны бюлетэнь / Дзярж. пат. ведамства Рэсп. Беларусь.
4. Пат. РБ № 1439, МПК С23С 26/00. Устройство для фрикционно-механического нанесения покрытий / Константинов В.М., Лукашок А.Н. //Афіцыйны бюлетэнь / Дзярж. пат. ведамства Рэсп. Беларусь.
5. Протасова Н.А. Рентгенодифрактометрическое исследование тонкой структуры монокристаллических лопаток из никелевых сплавов: Автореф. дис.... канд. техн. наук. - М.: ВИАМ, 1993 - 24 с.
6. База данных PDF-2. Картотека международного центра хранения дифракционных данных (ICPDS). - Программа PCPDFWIN-2.02. 1999.
7. Кардаполова М.А., Суханова Е.В., Девойно О.Г. Разработка пакета программ «Arsanal» для автоматизации рентгеноструктурного анализа // Машиностроение и техносфера XXI века: Сб. тр. междунар. науч.-техн. конф., Севастополь, 13-17 сентября 2004 г. - Донецк: ДонГУ, 2004. Т. 3. - С. 315 - 319.
8. Гаркунов Д.Н. Триботехника. Износ и безызносность. - М.: МСХА, 2001. - 616 с.
9. Гринберг Б.А. Интерметаллиды: фундаментальные аспекты, приложения // Материалы Урало-Сибирской науч.-практ. конф.-2003. Интернет-ресурс www.ifm.narod.ru.