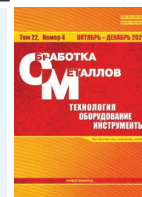




Обработка металлов (технология • оборудование • инструменты)

Сайт журнала: http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov

Многофазные покрытия Cu-Ti, нанесенные плазменным вакуумно-дуговым напылением на Cu-Be сплав C17200

Александр Колубаев^{1, a, *}, Ольга Сизова^{1, b}, Юлия Денисова^{1, 2, c}, Андрей Леонов^{2, d},
Наталья Терюкалова^{1, e}, Алексей Белый^{3, f}

¹ Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, пр. Академический, 2/4, Томск, 634055, Россия² Институт сильноточной электроники СО РАН, пр. Академический, 2/3, г. Томск, 634055, Россия³ Белорусский национальный технический университет, пр. Независимости, 65, г. Минск, 220013, Республика Беларусь^a  <https://orcid.org/0000-0002-2839-5249>,  kav@ispms.tsc.ru, ^b  <https://orcid.org/0000-0001-9177-6602>,  ovs@ispms.tsc.ru,^c  <https://orcid.org/0000-0002-3069-1434>,  yudenisova81@yandex.ru, ^d  <https://orcid.org/0000-0001-6645-3879>,  laa@tpu.ru,^e  <https://orcid.org/0000-0001-6547-7676>,  natali.t.v@ispms.tsc.ru, ^f  <http://orcid.org/0000-0002-2207-3169>,  vmo@tut.by

ИНФОРМАЦИЯ О СТАТЬЕ

УДК691.735:621.793:539.621:620.183

История статьи:

Поступила: 03 сентября 2020

Рецензирование: 18 сентября 2020

Принята к печати: 28 сентября 2020

Доступно онлайн: 15 декабря 2020

Ключевые слова:

Ионно-плазменные покрытия

Медно-бериллиевый сплав

Рентгеноструктурный анализ

Фазы Cu-Ti

Трение скольжения

Износ

Финансирование:

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-58-00048 Бел_а).

Благодарности:

Авторы выражают благодарность В.В. Денисову и А.В. Филиппову за помощь в проведении эксперимента.

АННОТАЦИЯ

Введение. Для улучшения эксплуатационных свойств медно-бериллиевого сплава применяют метод модифицирования поверхности путем нанесения твердых интерметаллических покрытий. Возможность метода ионно-плазменного легирования широко варьировать свойствами поверхностных слоев различных сплавов, в том числе на медной основе, позволяет успешно применять его и для получения износ- и коррозионностойких покрытий на деталях из бериллиевой бронзы, работающих в условиях трения в агрессивных средах. Наиболее перспективными в этом отношении являются многофазные и многокомпонентные функциональные твердые покрытия. **Целью работы** является анализ микроструктуры, фазового состава и трибологических свойств сплавов CuBe, модифицированных плазменно-активированными PVD-покрытиями на основе титана, с последующей разработкой эффективной технологии поверхностного инжиниринга и улучшения механических свойств сплавов CuBe. **Методы.** Методом вакуумно-дугового плазменно-ассистированного осаждения титана и меди на закаленную бронзу BrB₂ (сплав C17200) при температуре 320...330 °C были получены многофазные покрытия, которые по данным рентгенофазового анализа состоят из меди, титана и соединений CuTi, и CuTi₂. Рентгеноструктурный анализ также показал, что в процессе ионно-плазменной обработки происходило старение медно-бериллиевого сплава с образованием частиц CuBe, что обеспечивало повышение твердости сплава. **Результаты и обсуждение.** Была изучена износостойкость бериллиевой бронзы с ионно-плазменными композиционным и градиентным покрытиями TiCu при трении скольжения. Износ образцов с покрытиями характеризовался растрескиванием и постепенным разрушением твердого поверхностного слоя с последующим изнашиванием основного медно-бериллиевого сплава. Износ подложки сопровождался отделением мелких частиц материала основы, в отличие от состаренного медно-бериллиевого сплава без покрытия, который изнашивался по адгезионному механизму с отделением крупных частиц износа. При температуре нанесения покрытий 320...330 °C их микротвердость оказалась достаточно высока и составила 530...540 HV_{0,02}. Однако износостойкость покрытий оказалась невысокой, так как тонкие покрытия (не более 8 мкм) на относительно мягкой основе не выдерживают нагрузку 20 Н при испытаниях.

Для цитирования: Многофазные покрытия Cu-Ti, нанесенные плазменным вакуумно-дуговым напылением на Cu-Be сплав C17200 / А.В. Колубаев, О.В. Сизова, Ю.А. Денисова, А.А. Леонов, Н.В. Терюкалова, А.В. Белый // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2020. – Т. 22, № 4. – С. 137–150. – DOI: 10.17212/1994-6309-2020-22.4-137-150.

Введение

Бериллиевые бронзы (бериллиевая медь), содержащие около 1,8...2,5 % Be, в связи с высокими показателями механических свойств, а также хорошей коррозионной стойкостью и электропроводностью широко применяют в

*Адрес для переписки

Колубаев Александр Викторович, д.ф.-м.н., профессор
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
пр. Академический, 2/4,
634055, г. Томск, Россия
Тел.: +7 (382) 228-69-70, e-mail: kav@ispms.ru

аэрокосмической, нефтехимической и машиностроительной области для производства упругих элементов, зубчатых колес, опор скольжения, диафрагм, электрических контактов и т. д. [1]. В промышленных сплавах системы CuBe, как и в большинстве материалов с эффектом дисперсионного упрочнения, концентрационная область располагается возле границы максимальной растворимости основного легирующего элемента в твердом растворе и соответствует примерно 2 % содержания Be. При дальнейшем увеличении содержания бериллия прочностные свойства повышаются незначительно, а пластичность становится чрезмерно малой. Необходимые эксплуатационные свойства сплава обеспечиваются деформационной и термической обработкой, эффект упрочнения при термической обработке у них максимальный среди всех сплавов на медной основе. Они подвергаются закалке и последующему старению [2].

В зависимости от вида термообработки (закалки или закалки и старения) структура этого сплава может представлять собой как гомогенный твердый раствор бериллия в меди, так и двухфазную структуру, состоящую из обедненного бериллием α -твердого раствора и зон прерывистого распада в виде ультрадисперсных частиц γ' -фазы (CuBe). В результате старения в интервале температур 300...400 °C бериллиевая бронза приобретает наиболее высокие значения твердости и прочности. Бериллиевая бронза (БрБ2) обладает существенно более высокими триботехническими свойствами по сравнению с другими видами бронз (например, кремнистыми бронзами), однако ее износостойкость все-таки недостаточна для работы в узлах трения, где преобладающим механизмом изнашивания является адгезионный износ [3].

С целью улучшения износостойкости этого сплава применяют метод модифицирования поверхности, т. е. получения твердых интерметаллических покрытий за счет диффузии отдельных элементов в поверхностные слои. К числу наиболее широко применяемых твердых покрытий относятся покрытия на основе нитридов металлов [4, 5]. Имеющиеся в литературе данные указывают на способы получения покрытий титана, хрома, железа методом магнетронного распыления [6] с последующим плазменным азотированием или посредством лазерной наплавки [7].

В результате такой обработки на поверхности сплава образуются твердые многофазные слои, обеспечивающие заметное повышение триботехнических свойств бериллиевой бронзы и других медных сплавов. К этому следует добавить, что высокая износостойкость интерметаллических соединений обусловлена химическим поглощением атмосферных газов на поверхности скольжения, особенно во время процесса изнашивания [8]. Химическое поглощение молекул кислорода в области контакта вызывает образование тонкой оксидной пленки на поверхности скольжения, что обеспечивает повышение износостойкости покрытия. Вместе с тем существуют ограничения использования твердых покрытий, формируемых на относительно мягких подложках. Это обусловлено действием высоких микронапряжений на границе раздела «покрытие – металл», вызывающих отслоение покрытия при значительных внешних воздействиях [9]. Проблема совместимости твердых покрытий с пластичным металлом обычно решается путем предварительного упрочнения поверхности металла. Например, авторы работы [10] добились повышения механических и триботехнических свойств многофазных покрытий CrN / CrTiAlSiN / WCrTiAlN, нанесенных на сталь AISI 4140 после предварительной нитроцементации стальной подложки, обеспечившей отрицательный градиент твердости диффузионного карбонитридного слоя.

Сравнительные исследования процесса трения покрытий TiN и TiAlN, нанесенных на медь, быстрорежущую сталь и твердый сплав, выявили зависимость характера изнашивания от модуля упругости покрытий и твердости подложки [11]. Данные покрытия на подложках из меди и быстрорежущей стали растрескиваются при трении и отслаиваются, что может быть вызвано контактными растягивающими напряжениями и пластической деформацией подложки. При нанесении этих покрытий на подложку из твердого сплава трещины при трении не наблюдались, что указывает на положительное влияние более твердой подложки на характеристики износа ионно-плазменных покрытий. Подтверждают данный вывод результаты исследований адгезии и разрушения покрытия CrN на различных видах подложек [12], которые свидетельствуют о более высокой адгезии и несущей способно-

сти данного покрытия на подложках с большим модулем упругости. Следует отметить, что при трибологическом назначении покрытий, в том числе и покрытия TiN, адгезия является наиболее важным свойством и тесно связана со сроком службы деталей, работающих в тяжелых условиях эксплуатации.

Эффективным способом снижения остаточных напряжений и повышения адгезии покрытия к подложке является создание многослойных покрытий с чередующимися слоями металла и его соединений. Так, образование промежуточного слоя Ti на медной подложке улучшает адгезионные свойства TiN, поскольку промежуточный слой Ti имеет хорошую адгезию с оксидами между подложкой и TiN [13]. Кроме того, роль промежуточного слоя титана заключается в растворении оксидного слоя, оставшегося на поверхности подложки, а также в снятии напряжения сдвига на границе раздела.

При изучении процессов трения и изнашивания твердых покрытий на сплавах меди прежде всего обращают внимание на обеспечение несущей способности покрытий. Как было отмечено выше, деформирование медной основы при трении приводит к растрескиванию и отслаиванию покрытий. Для исключения подобных негативных эффектов необходимо обеспечить повышение твердости пластичной медной подложки, что труднодостижимо в отличие от сплавов на основе железа или твердых сплавов. В работе [14] для повышения трибологических свойств бериллиевой бронзы (C17200) на поверхность образцов наносили пленку титана методом магнетронного распыления с последующей термообработкой в водородной плазме. В результате формировалось износостойкое покрытие, состоящее из соединений Cu_4Ti , Cu_3Ti_2 и CuTi , твердость которого оказалась значительно выше твердости исходного сплава, а коэффициент трения снизился с 0,65 для подложки без покрытия до 0,3 для подложки с покрытием. Значительное улучшение антифрикционных и триботехнических свойств бронзы C17200 было также достигнуто в результате предварительного плазменного легирования поверхности бронзы титаном с последующим плазменным азотированием [15]. Модифицированный слой состоял, таким образом, из внешнего слоя $\text{TiN/Ti}_2\text{N}$ и внутреннего диффузионного слоя TiCuBe , образовавшегося в

результате взаимной диффузии атомов покрытия и подложки. Заметное повышение адгезионной прочности полученного композитного слоя обусловлено в данном случае образованием градиентного диффузионного слоя CuTi между верхним нитридным слоем и подложкой. Подобные трибологические свойства и структура были получены при магнетронном напылении пленки CuTi с использованием мишени из меди и титана с последующей обработкой плазменным азотированием [4]. Наличие твердого многофазного покрытия обеспечило смену механизма изнашивания – от адгезионного к абразивному.

Для улучшения механических свойств медно-алюминиевого сплава C61900 авторами работы [16] было получено многофазное покрытие, содержащее интерметаллиды на основе TiCuAl и нитрид титана (Ti_2N), путем нанесения пленки Ti и последующего плазменного азотирования. В результате твердость поверхности с покрытием была увеличена до 630 HV_{0,01}, а твердость в поперечном сечении постепенно снижалась до твердости исходного сплава. Кроме того, скорость износа образца с покрытием снизилась на 95 % по сравнению с необработанным сплавом CuAl. Применение такой же технологии формирования многофазного покрытия на поверхности медно-бериллиевого сплава C17200 привело к значительному увеличению твердости. Так, плазменное азотирование при 650 °C обеспечило повышение твердости поверхности до 983 HV из-за присутствия фазы Ti_2N [5].

Наряду с комбинированным упрочнением поверхности медно-бериллиевого сплава методом нанесения тонкой металлической пленки с последующим азотированием применяют покрытия, содержащие карбиды металлов. В работе [17] композитное покрытие TaC/Ta было получено в два этапа: плазменное легирование танталом поверхности при 800 °C в течение 2 ч с последующим CVD-науглероживанием при 670 °C в течение 0,5 ч. В результате были улучшены абразивная и коррозионная стойкость сплава C17200.

Таким образом, метод ионно-плазменного легирования дает возможность широко варьировать свойствами поверхностных слоев различных сплавов, в том числе на медной основе, а также позволяет успешно применять его и для получения износо- и коррозионностойких по-

крытий на деталях из бериллиевой бронзы, работающих в условиях трения в агрессивных средах. Наиболее перспективными в этом отношении являются многофазные и многокомпонентные функциональные покрытия на основе нитридов, оксидов и карбидов металлов, представляющие собой комплекс «подложка – модифицированный поверхностный слой» с плавно изменяющимися физико-механическими характеристиками, обеспечивающими эксплуатацию в условиях минимального механохимического износа.

Анализ данных литературы свидетельствует о том, что поиск новых методов упрочнения бериллиевой бронзы и оптимизация существующих технологий являются сегодня одним из главных научных направлений в области комплексных исследований, направленных на решение фундаментальной задачи изучения закономерностей эволюции структуры и физико-механических свойств функциональных материалов с модифицированной поверхностью. Ее решение должно привести к разработке принципов формирования многокомпонентных покрытий на основе переходных металлов при совмещении ионных потоков различной физической и химической природы.

Целью работы является изучение микроструктуры, определение фазового состава и трибологических свойств ионно-плазменных покрытий на основе меди и титана, полученных вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом на бериллиевой бронзе, а также выбор оптимальных режимов технологии осаждения покрытий, обеспечивающих более высокую износостойкость по сравнению с бериллиевой бронзой без покрытий.

Методика исследований

Процессы осаждения покрытий вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом проводились на установке «КВАДРО», входящей в состав Комплекса уникальных электрофизических установок «УНИКУУМ» ИСЭ СО РАН (URL: <http://www.hcei.tsc.ru/ru/cat/unu/unikum/unikum.html>). В эксперименте для генерации потоков металлической плазмы использовались два дуговых испарителя с цилиндрическими катодами диаметром 80 мм из титана марки ВТ1-0 и

меди марки М1, а также источник газовой плазмы с накаливаемым и полым катодом «ПИНК» [18]. Источник газовой плазмы использовался для предварительной очистки поверхности изделий от оставшихся диэлектрических, в том числе оксидных, пленок путем ионного травления ионами аргона, нагрева подложки, а также дополнительной ионизации газа и ассистирования при напылении покрытий. Для получения требуемого элементного состава покрытия TiCu подбирались соотношения токов разряда дуговых испарителей.

Перед напылением вакуумная камера с размерами около 650×650×650 мм откачивалась турбомолекулярным насосом до предельного давления 10^{-2} Па. Через плазменный источник «ПИНК» рабочее давление было установлено на уровне 0,3 Па. Образцы бериллиевой бронзы, предварительно закаленные, размером Ø5×10 мм размещались в центре камеры на держателе на уровне выходных апертур источников плазмы. При зажигании газового разряда с током около 40 А и приложении напряжения смещения величиной –600 В на держателе с образцами осуществлялась очистка и нагрев образцов до температуры 320...330 °С, соответствующей температуре старения бериллиевой бронзы, что подтвердил рентгеноструктурный анализ. В процессе очистки и нагрева поверхности образцов ионами аргона осуществлялась ее химическая активация, обеспечивающая высокую адгезию покрытия к подложке. После достижения требуемой температуры производилось зажигание разрядов в дуговых испарителях и напыление покрытия.

Осаждение композиций из титана и меди производилось в атмосфере аргона в двух режимах. В первом случае композит (Ti+Cu) напылялся при одновременной работе двух дуговых испарителей и источника газовой плазмы с токами, приведенными в табл. 1. Образцы вращались на держателе в центре камеры со скоростью, обеспечивающей последовательное осаждение слоев титана и меди толщиной до нескольких нанометров, что приводило к их перемешиванию и взаимной диффузии. Во втором режиме производили напыление композита (Ti+Cu) по следующей схеме: в начале процесса ток испарителя 1 с титановым катодом устанавливали равным 30 А и через каждые 20 мин увеличивали на 5 А

Параметры режимов напыления на CuBe-подложку
Parameters of the modes of deposition on a CuBe substrate

Режим напыления	Ток испарителя 1 (Ti)	Ток испарителя 2 (Cu)	Ток источника газовой плазмы	Напряжения смещения в процессе напыления	Температура обработки	Рабочий газ	Время осаждения
	I_1, A	I_2, A	I_{GAS}, A	$U_{см}, B$	$T, ^\circ C$		$t, мин$
№ 1 (композит Ti+Cu)	90	90	≈ 40	100	320...330	Ar	120
№ 2 (композит Ti+Cu)	(30...90)*	90	≈ 30	100	320...330	Ar	240

* начальный ток 30 А и каждые 20 мин добавляли по 5 А до достижения 90 А.

до достижения значения, равного 90 А. Ток испарителя 2 с медным катодом в течение всего процесса был равен 90 А. Такой режим должен был обеспечить градиент концентрации титана в композиционном покрытии.

Структуру покрытий изучали на лазерном конфокальном микроскопе LEXT OLS4000 в оптическом и лазерном режимах, а также на сканирующем электронном микроскопе Philips SEM 515 с энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором Genesis в Томском региональном центре коллективного пользования научным оборудованием при Томском государственном университете. Структурный анализ металла образцов был выполнен на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.0 с использованием излучения CuK_α . Фазовый состав состаренной бериллиевой бронзы определяли на стороне образца, противоположной покрытию, которая не подвергалась воздействию ионов. Для определения фазового состава покрытий использовали программу PowderCell.

Трибологические испытания образцов проводили на триботестере фирмы TRIBOtechnic (Франция) при нагрузке $P = 20$ Н и скорости скольжения $V = 0,1$ м/с в течение 4 ч. Скольжение осуществляли в воздушной среде при комнатной температуре без смазки по схеме «палец – диск», контртелом служил закаленный высокохромистый сплав 95X18 (AISI 440B) твердостью 50 HRC. Потерю массы образца Δm (г) определяли с помощью электронных весов с точностью 0,1 мг. Скорость изнашивания рассчитывали по формуле

$$I = \Delta m/t, \quad (1)$$

где Δm – потеря массы образца, г; t – время испытаний, ч. Износостойкость W определяли как обратную величину скорости изнашивания

$$W = 1/I. \quad (2)$$

Измерение микротвердости покрытий осуществляли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 20 г. Относительная ошибка при измерении микротвердости не превышала ± 5 %.

Результаты и их обсуждение

Микроструктура и элементный состав покрытий на основе CuTi

Вид поперечного сечения образцов бериллиевой бронзы с покрытиями и элементный состав покрытий после нанесения композиций из титана и меди показан на рис. 1 и 2.

Толщина композиционного покрытия, полученного по первому режиму, составила 5...7 мкм (рис. 1). Послойный микроанализ показал примерно одинаковое распределение элементов Ti и Cu по сечению покрытия. Это обусловлено последовательным осаждением титана и меди толщиной до нескольких нанометров в процессе вращения образцов в камере, их перемешиванием и взаимной диффузией. Элементный микроанализ состава сплава под покрытием указал на присутствие в материале основы титана, который обладает определенной растворимостью в бронзе и способен диффундировать вглубь во

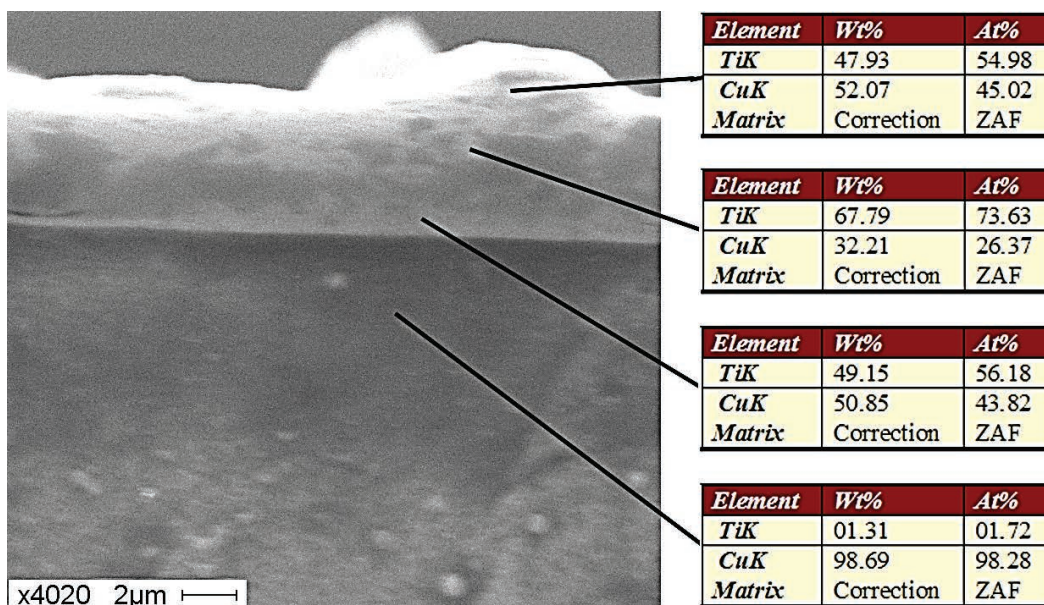


Рис. 1. Поперечное сечение бериллиевой бронзы с CuTi покрытием, полученным по первому режиму

Fig. 1. Cross section of beryllium bronze with CuTi coating obtained by the first mode

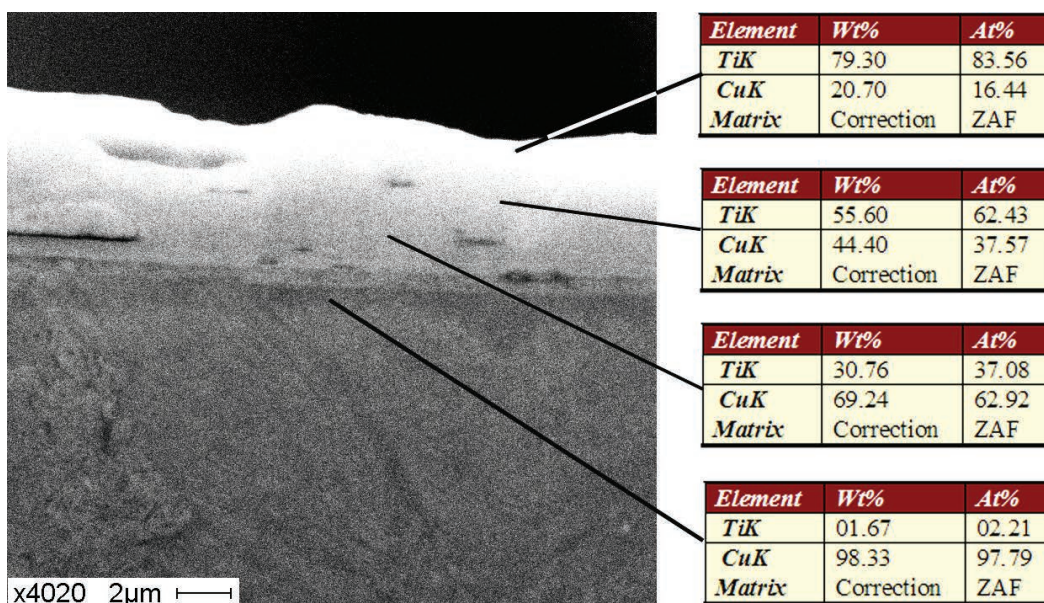


Рис. 2. Поперечное сечение бериллиевой бронзы с CuTi покрытием, полученным по второму режиму

Fig. 2. Cross section of beryllium bronze with CuTi coating obtained by the second mode

время процесса нанесения покрытия. В материале основы видны частицы CuBe, которые выделяются в процессе старения бронзы. Максимальный размер частиц составил 300 нм.

Покрытие, полученное по второму режиму, представлено на рис. 2.

Толщина композиционного покрытия, полученного по второму режиму, составила

6...8 мкм. В отличие от предыдущего случая здесь наблюдается градиентное распределение элементов по сечению покрытия, что обусловлено условиями распыления титана. В материале основы вблизи границы раздела так же, как и в первом случае, присутствует титан, который, вероятнее всего, образует твердый раствор титана в меди.

Фазовый анализ покрытий на основе CuTi

Рентгенограммы покрытий и бериллиевой бронзы после старения в вакуумной камере при температуре 320...330 °С показаны на рис. 3. На рентгенограмме состаренной бронзы присутствуют рефлексы меди и соединения CuBe. Параметр решетки меди в сплаве меньше, чем у чистой меди, и составляет 3,586 Å по сравнению с величиной 3,615 Å у меди. Такое различие обусловлено незначительным растворением бериллия в решетке меди и образованием твердого раствора бериллия в меди.

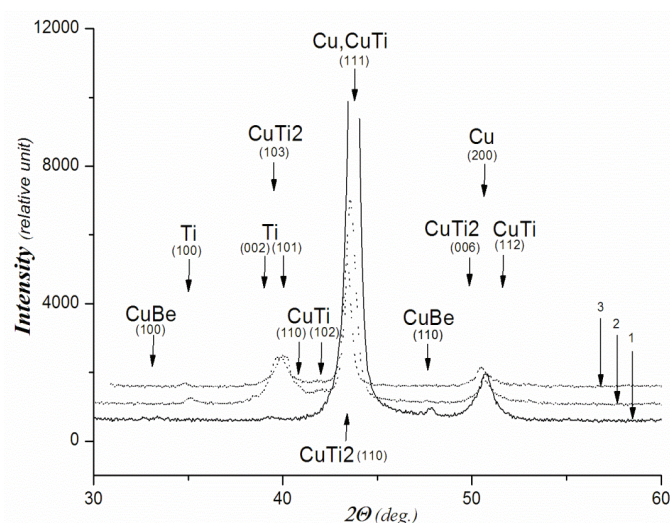


Рис. 3. Рентгенограммы CuBe сплава:

1 – состаренная бериллиевая бронза; 2 – композиционное покрытие, полученное по первому режиму; 3 – градиентное покрытие, полученное по второму режиму

Fig. 3. X-ray patterns of CuBe alloy:

1 – aged beryllium bronze; 2 – composite coating obtained by the first mode; 3 – gradient coating obtained by the second mode

Отсутствие рефлексов соединения CuBe на образцах с покрытием обусловлено малым содержанием данного соединения в бронзе и наличием покрытия, которое снижает интенсивность рентгеновского излучения.

По результатам рентгеноструктурного анализа покрытий установлено, что осаждаемые элементы формируют композиционный слой на поверхности сплава, состоящий из меди, титана и соединений CuTi, и CuTi₂. Следует отметить, что из-за небольшой толщины покрытий рефлекс меди может состоять как из отражений подложки, так из чистой меди, содержащейся в покрытии.

Для определения фазового состава покрытий была использована база данных PCPDF-WIN, а также программа анализа рентгенограмм POWDER CELL. В табл. 2 приведены результаты выполненных исследований. На рентгенограмме композиционного покрытия (2), полученного по первому режиму, присутствует большее количество меди, чем на рентгенограмме градиентного покрытия (3). Причиной этого может служить отражение от поверхности подложки из-за небольшой толщины покрытия. Градиентное покрытие имеет толщину на 1...2 мкм больше, что и обуславливает снижение отражения от подложки.

Подтверждением данного результата может служить элементный анализ поверхности градиентного покрытия, нанесенного на подложку из твердого сплава ВК8, когда образцы из бериллиевой бронзы и твердого сплава размещали в камере совместно (рис. 4).

Из рис. 4 видно, что содержание меди на поверхности покрытия меньше, чем титана. То же самое наблюдали и при анализе состава гради-

Таблица 2

Table 2

Фазовый состав CuTi покрытий на бериллиевой бронзе Phase composition of CuTi coatings on beryllium bronze

Образец	Состав, мас. %				
	Cu	Ti	CuBe	CuTi	CuTi ₂
БрБ2	95,8	—	4,2	—	—
Покрытие (режим 1)	35,0	9,3	—	19,4	36,3
Покрытие (режим 2)	3,1	11,9	—	14,4	70,6

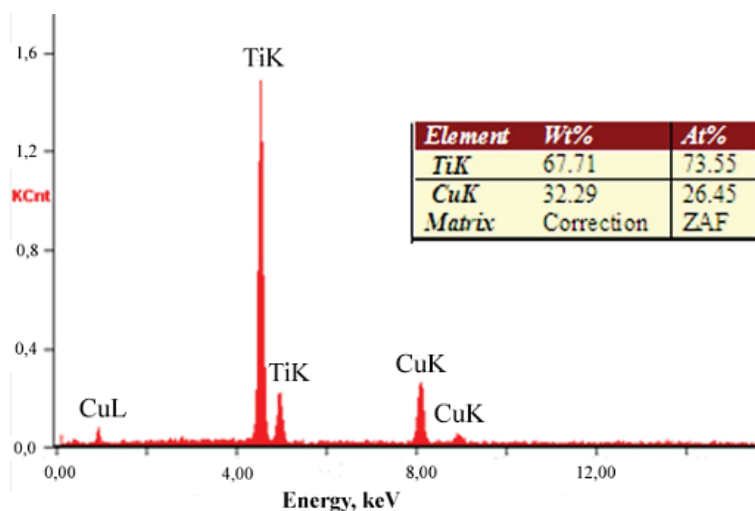


Рис. 4. Результаты микрорентгеноспектрального анализа композиционного покрытия CuTi на подложке из твердого сплава

Fig. 4. Results of X-ray microanalysis of CuTi composite coating on a hard alloy substrate

ентного покрытия на подложке ВК8. Очевидно, что при рентгеноструктурном анализе композиционного покрытия на бронзовой подложке имеет место совместное отражение меди с поверхности материала подложки и чистой меди, присутствующей в покрытии. Это и обуславливает высокую концентрацию меди при фазовом анализе композиционного покрытия.

Еще один факт, на который следует обратить внимание при анализе результатов нанесения покрытий, – это меньшее содержание меди на поверхности покрытий, полученных на бронзе по второму режиму, и композиционном покрытии на твердом сплаве. В обоих случаях ток испарителей на конечной стадии процесса был одинаков. В работе [19] дается объяснение этому факту. При попадании на подложку атом обменивается энергией с ранее осажденными атомами, теряет ее и образует прочные связи с атомами подложки. Если этого не происходит, то он испаряется с поверхности, чему способствует энергетическое воздействие ионов распыляемых металлов и аргона. Так как удельная теплота испарения меди (304,6 кДж/моль) меньше, чем удельная теплота испарения титана (422,6 кДж/моль), то испаряется с подложки преимущественно медь.

Измерения микротвердости

Значения микротвердости поверхностей состаренного медно-бериллиевого сплава без покрытия, с композиционным и градиентным по-

крытиями составляют 350, 540 и 530 HV_{0,02} соответственно. Более высокая твердость образцов с покрытиями обусловлена образованием твердых соединений CuTi и CuTi₂. Поскольку толщина покрытий всего несколько микрометров, то измеренная твердость не отражает истинную твердость покрытий, так как индентор продавливает покрытие.

Трибологическое поведение образцов с покрытиями CuTi

Зависимость коэффициентов трения бериллиевой бронзы с покрытиями от времени испытаний показана на рис. 5. Коэффициенты трения покрытий резко возрастают в течение 20 мин, что отражает время приработки. Затем коэффициенты трения ведут себя неодинаково. Коэффициент трения композиционного покрытия в течение 15 мин остается равным ~0,27, по истечении этого времени быстро достигает значения 0,4, далее постепенно возрастает до 0,46 и колеблется около этого значения до конца испытаний. Коэффициент трения градиентного покрытия растет от значения 0,27 до 0,46 в течение полутора часов.

Зависимость коэффициента трения от времени указывает на различную интенсивность разрушения исследованных покрытий. Так, по сравнению с композиционным покрытием градиентное покрытие показало более высокую стойкость. Оно разрушилось через 100 мин, тогда как композиционное покрытие разрушилось через 40 мин испытаний. Несмотря на более высокую твердость, являющуюся эффективным показателем износостойкости, эксплуатационные свойства покрытий при выбранной нагрузке 20 Н оказались невысокими из-за их малой толщины.

После разрушения покрытий коэффициент трения становится равным коэффициенту трения состаренной бериллиевой бронзы, который, как было показано в работе [20], равен ~0,46. Сравнение износостойкости состаренной бронзы и образцов с покрытиями, рассчитанной по формуле (2), показал, что состаренная бронза и бронза с композиционным покрытием имеют примерно одинаковую износостойкость – 86 ч/г. Износостойкость градиентного покрытия ока-

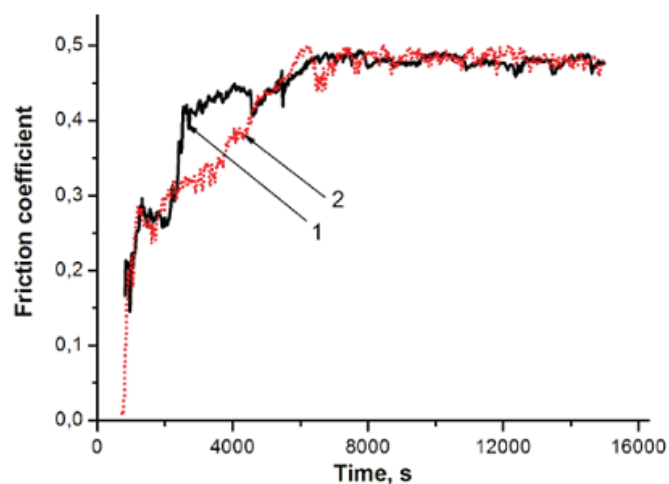


Рис. 5. Коэффициенты трения, измеренные во время испытания на износ образцов с покрытиями:

1 – композиционное покрытие; 2 – градиентное покрытие

Fig. 5. The coefficients of friction measured during the wear test on the specimens with coatings:

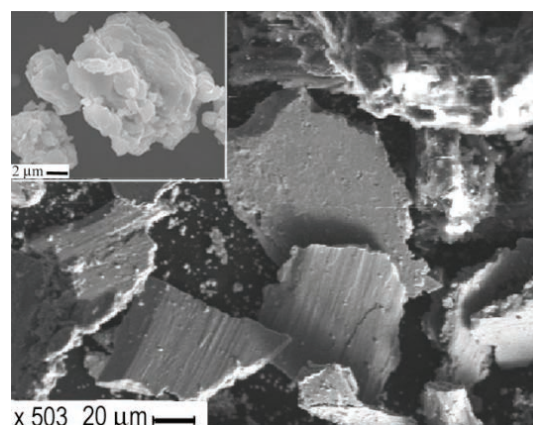
1 – composite coating; 2 – gradient coating

залась значительно выше и составила 134 ч/г. Этого следовало ожидать, так как композиционное покрытие разрушилось значительно раньше, чем градиентное.

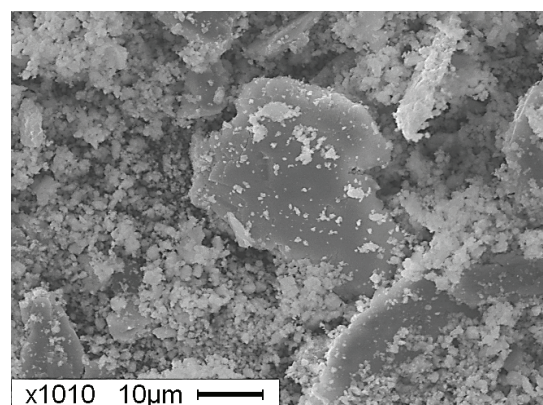
Для определения механизма изнашивания был проведен анализ морфологии частиц износа состаренной бронзы и состаренной бронзы с покрытиями, микрофотографии которых, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, показаны на рис. 6.

Ранее было показано [20], что механизм изнашивания состаренной бронзы является адгезионным. При анализе тонкой структуры частиц износа в них обнаружили следы последовательных сдвигов в микрообластях материала образца, предшествовавших их отделению от поверхности трения, что хорошо видно на вставке рис. 6, а. Изнашивание образца с градиентным покрытием осуществлялось путем разрушения и раскрашивания покрытия вследствие развития пластической деформации под тонким твердым слоем. В результате несовместности деформаций в материале основы и твердом слое происходит образование трещин (рис. 7) и разрушение покрытия, механизм которого был описан в работе [9].

Разрушение композиционного покрытия происходит практически так же, как и градиентного, так как в обоих случаях имеется тонкое твердое покрытие на более пластичной подложке.



а



б

Рис. 6. Частицы износа состаренной бронзы (а) и состаренной бронзы с градиентным покрытием (б)

Fig. 6. Wear particles of aged bronze (a) and aged bronze with gradient coating (b)

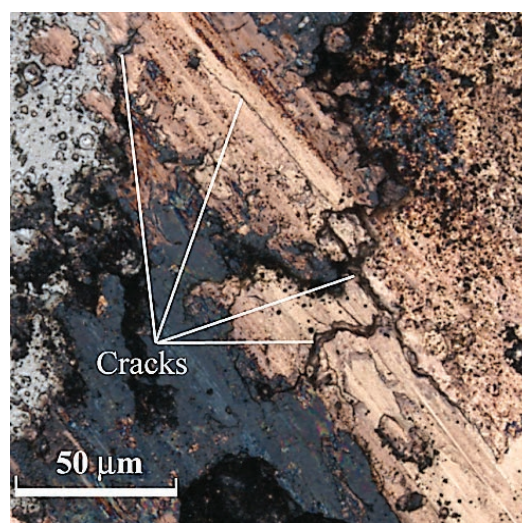


Рис. 7. Образование трещин в покрытии при трении

Fig. 7. Cracks formation in the coating during friction

Микрорентгеноспектральный анализ частиц износа покрытий показал, что крупные частицы содержат титан и медь. Частицы малого размера состоят из медно-бериллиевого сплава с частицами железа, которые отделились от контртела.

Заключение

В результате проведенных исследований было установлено, что покрытия, полученные осаждением меди и титана на медно-бериллиевый сплав (C17200), состоят из меди, титана и соединений CuTi, и CuTi₂. При температуре нанесения покрытий 320...330 °С закаленная бериллиевая бронза становится состаренной. Твердость состаренных образцов заметно превышала твердость образцов после закалки (350 и 80 HV соответственно), что обусловлено упрочнением материала в результате старения α-твердого раствора вследствие выделения твердых частиц CuBe. Твердость поверхности образцов с интерметаллическим покрытием TiCu достигла величины 540 HV_{0,02}, что намного выше, чем у подложки. Триботехнические испытания образцов с покрытиями и анализ морфологии частиц износа показали, что изнашивание покрытий в основном связано с пластической деформацией материала подложки. Деформация материала подложки приводит к образованию трещин и разрушению покрытия вследствие несовместности деформаций в твердом слое и материале основы. При выбранной нагрузке 20 Н износостойкость относительно тонких покрытий (не более 8 мкм) оказалась невысокой. Можно предположить, что при малых нагрузках при работе в условиях граничного трения данные покрытия будут обладать более высокой износостойкостью.

Список литературы

1. Тебякин А.В., Фоканов А.Н., Подуражная В.Ф. Многофункциональные медные сплавы // Труды ВИАМ. – 2016. – № 12 (48). – С. 37–44. – DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-12-5-5.
2. Effects of cold working and heat treatment on microstructure and wear behaviour of Cu-Be alloy C17200 / A. Khodabakhshi, V. Abouei, N. Mortazavi, S.H. Razaavi, H. Hooshyar, M. Esmaily // Tribology – Materials, Surfaces and Interfaces. – 2015. – Vol. 9, iss. 3. – P. 118–127. – DOI: 10.1080/17515831.2015.1107257.
3. Dry sliding wear of Cu-Be alloys / G. Straffellini, L. Maines, M. Pellizzari, P. Scardi // Wear. –

2005. – Vol. 259. – P. 506–511. – DOI: 10.1016/j.wear.2004.11.013.
4. Surface modification of C17200 copper-beryllium alloy by plasma nitriding of Cu-Ti gradient film / Y.D. Zhu, M.F. Yan, Y.X. Zhang, C.S. Zhang // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2018. – Vol. 27, iss. 3. – P. 961–969. – DOI: 10.1007/s11665-018-3190-4.
5. Microstructure and mechanical properties of copper-titanium-nitrogen multiphase layers produced by a duplex treatment on C17200 copper-beryllium alloy / M.F. Yan, Y.D. Zhu, C.S. Zhang, Y.X. Zhang, Y.X. Wang, L. Yang // Materials and Design. – 2015. – Vol. 84. – P. 10–17. – DOI: 10.1016/j.matdes.2015.06.130.
6. High temperature plasma nitriding to modify Ti coated C17200 Cu surface: microstructure and tribological properties / Y.D. Zhu, J.W. Yao, M.F. Yan, Y.X. Zhang, Y.X. Wang, Y. Yang, L. Yang // Vacuum. – 2018. – Vol. 147. – P. 163–171. – DOI: 10.1016/j.vacuum.2017.10.011.
7. Improving wear resistance of pure copper by laser surface modification / M. Li, M. Chao, E. Liang, J. Yu, J. Zhang, D. Li // Applied Surface Science. – 2011. – Vol. 258. – P. 1599–1604. – DOI: 10.1016/j.apusc.2011.10.006.
8. Improving the tribological behavior of copper through novel Ti-Cu intermetallic coatings / M.R. Bateni, F. Ashrafzadeh, J.A. Szpunar, R.A.L. Drew // Wear. – 2002. – Vol. 253. – P. 626–639. – DOI: 10.1016/S0043-1648(02)00143-6.
9. Сдвиговая пластическая деформация и износостойкость ионно-модифицированных материалов с твердыми слоями / А.В. Белый, В.А. Кукареко, В.Е. Рубцов, А.В. Колубаев // Физическая мезомеханика. – 2002. – Т. 5, № 1. – С. 51–57.
10. Microstructure, adhesion and tribological properties of CrN/CrTiAlSiN/WCrTiAlN multilayer coatings deposited on nitrocarburized AISI 4140 steel / Y. Li, Q. Ye, Y. Zhu, L. Zhang, Y. He, S. Zhang, J. Xiu // Surface and Coatings Technology. – 2019. – Vol. 362. – P. 27–34. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2019.01.091.
11. Huang X., Etsion I., Shao T. Effects of elastic modulus mismatch between coating and substrate on the friction and wear properties of TiN and TiAlN coating systems // Wear. – 2015. – Vol. 338–339. – P. 54–61. – DOI: 10.1016/j.wear.2015.05.016.
12. Evaluation of the adhesion and failure mechanism of the hard CrN coatings on different substrates / X. Zhang, X.-B. Tian, Z.-W. Zhao, J.-B. Gao, Y.-W. Zhou, P. Gao, Y.-Y. Guo, Z. Lv // Surface and Coatings Technology. – 2019. – Vol. 364. – P. 135–143. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2019.01.059.
13. Effects of the thickness of Ti buffer layer on the mechanical properties of TiN coatings / G.S. Kim, S.Y. Lee, J.H. Hahn, B.Y. Lee, J.G. Han, J.H. Lee,

S.Y. Lee // Surface and Coatings Technology. – 2003. – Vol. 171, iss. 1–3. – P. 83–90. – DOI: 10.1016/S0257-8972(03)00243-3.

14. Microstructure and mechanical properties of multiphase layer formed during thermo-diffusing of titanium into the surface of C17200 copper–beryllium alloy / L. Yang, F.Y. Zhang, M.F. Yan, M.L. Zhang // Applied Surface Science – 2014. – Vol. 292. – P. 225–230. – DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.11.121.

15. Wear resistance of TiN(Ti2N)/Ti composite layer formed on C17200 alloy / L. Liu, H.H. Shen, X.Z. Liu, Q. Guo, T.X. Meng, Z.X. Wang, H.J. Yang, X.P. Liu // Applied Surface Science. – 2016. – Vol. 388. – P. 103–108. – DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.03.059.

16. Combining thermo-diffusing titanium and plasma nitriding to modify C61900 Cu–Al alloy / M.F. Yan, Y.D. Zhu, Y.X. Zhang, M.L. Zhang // Vacuum. – 2016. – Vol. 126. – P. 41–44. – DOI: 10.1016/j.vacuum.2016.01.015.

17. Corrosion behavior of TaC/Ta composite coatings on C17200 alloy by plasma surface alloying and CVD

carburizing / W. Xi, W. Ding, S. Yu, N. Lin, T. Meng, Q. Guo, X. Liu, X. Liu // Surface and Coatings Technology. – 2019. – Vol. 359. – P. 426–432. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2018.12.074.

18. Plasma generation in a pulsed mode of a non-self-sustained arc discharge with a hybrid hot-and-hollow cathode / V.V. Denisov, Yu.Kh. Akhmadeev, N.N. Koval, S.S. Kovalskii, N.N. Pedin, V.V. Yakovlev // Russian Physics Journal. – 2019. – Vol. 62. – P. 541–546. – DOI: 10.1007/s11182-019-01743-7.

19. Основы конструирования и технологии производства радиоэлектронных средств. Интегральные схемы: учебник для бакалавриата и магистратуры / под ред. Ю.В. Гуляева. – М.: Юрайт, 2018. – 460 с. – ISBN 978-5-534-03170-6.

20. The effect of microstructure on a beryllium bronze wear / O.V. Sizova, A.V. Kolubaev, A.V. Filippov, N.V. Teryukalova, Yu.A. Denisova // AIP Conference Proceedings. – 2019. – Vol. 2167, iss. 1. – P. 020338-1–020338-4. – DOI: 10.1063/1.5132205.

Конфликт интересов

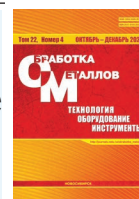
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

© 2020 Авторы. Издательство Новосибирского государственного технического университета. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0>)



Obrabotka metallov - Metal Working and Material Science

Journal homepage: http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov



Multiphase Cu-Ti Coatings coated by Plasma Vacuum-Arc deposition on Cu-Be Alloy C17200

Alexander Kolubaev^{1, a, *}, Olga Sizova^{1, b}, Yuliya Denisova^{1, 2, c}, Andrey Leonov^{2, d},
Natalya Teryukalova^{1, e}, Aleksey Byeli^{3, f}

¹Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 2/4 pr. Akademicheskii, Tomsk, 634055, Russian Federation

²Institute of High Current Electronics of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 2/3, pr. Akademicheskii, Tomsk, 634055, Russian Federation

³Belarusian National Technical University, 65, Nezavisimosty Ave., Minsk, 220013, Republic of Belarus

^a <https://orcid.org/0000-0002-2839-5249>, kav@ispms.tsc.ru, ^b <https://orcid.org/0000-0001-9177-6602>, ovs@ispms.tsc.ru,
^c <https://orcid.org/0000-0002-3069-1434>, yudenisova81@yandex.ru, ^d <https://orcid.org/0000-0001-6645-3879>, laa@tpu.ru,
^e <https://orcid.org/0000-0001-6547-7676>, natali.t.v@ispms.tsc.ru, ^f <http://orcid.org/0000-0002-2207-3169>, vmo@tut.by

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 03 September 2020

Revised: 18 September 2020

Accepted: 28 September 2020

Available online: 15 December 2020

Keywords:

Ion-plasma coatings
Copper-beryllium alloy
X-ray diffraction
Cu-Ti Phases
Sliding friction
Wear

Funding

This work was financially supported by Russian Foundation for Basic Research (project № 20-58-00048 Bel_a).

Acknowledgements

The authors wish to thank V.V. Denisov and A.V. Filippov for his help in conducting the experiment.

ABSTRACT

Introduction. Deposition of hard intermetallic coatings is an efficient technology to improve operating characteristics of Cu-Be alloys. PVD of coatings is widely used for surface engineering of constructive materials, deposition of wear and corrosion resistant surface layers. Multiphase and multicomponent coatings are considered as the most efficient hard coatings for surface engineering. In this research, Ti-Cu coatings are deposited by a vacuum-arc plasma-assisted method on hardened BrB₂ bronze (alloy C17200) at a temperature of 320 – 330 °C. Processing resulted in ageing of Cu-Be alloy and surface hardening of material. **The aim of the research** is to analyze the microstructure, phase composition, and tribological properties of Cu-Be alloys modified with plasma-activated PVD coatings based on titanium, with the subsequent development of an effective technology for surface engineering and improvement of the mechanical properties of Cu-Be alloys. **Results and discussion.** Plasma-assisted PVD of Cu-Ti coatings on the surface of tempered C17200 alloy at 320 – 330 °C resulted in formation of multiphase coatings, consisting of Cu, Ti, CuTi and CuTi₂ components. X-ray analysis revealed development of ageing process in Cu-Be alloy which resulted in formation of CuBe inclusions. Wear resistance of modified blocks is investigated. The main mechanism of modified blocks wearing is cracking of the coating with further formation of fine debris of base Cu-Be material. Wear debris is significantly smaller than debris of C17200 alloy without coating. Surface microhardness of blocks processed at 320 – 330 °C is comparatively high (540 HV_{0.02} – 530 HV_{0.02}). Wear resistance of blocks subjected to surface engineering is comparatively low probably because of small thickness of the coating (< 8 μm) and insufficient hardness of matrix material.

For citation: Kolubaev A.V., Sizova O.V., Denisova Yu.A., Leonov A.A., Teryukalova N.V., Byeli A.V. Multiphase Cu-Ti coatings coated by plasma vacuum-arc deposition on Cu-Be alloy C17200. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty)* = *Metal Working and Material Science*, 2020, vol. 22, no. 4, pp. 137–150. DOI: 10.17212/1994-6309-2020-22.4-137-150. (In Russian).

* Corresponding author

Kolubaev Alexanler V., D.Sc. (Engineering), Professor
 Institute of Strength Physics and Materials Science
 of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
 2/4 pr. Akademicheskii,
 634055, Tomsk, Russian Federation
 Tel.: +7 (382) 228-69-70, e-mail: kav@ispms.ru

References

1. Tebyakin A.V., Fokanov A.N., Podurazhnaya V.F. Mnogofunktsional'nye mednye splavy [Multifunctional copper alloys]. *Trudy VIAM = Proceedings of VIAM*, 2016, vol. 12 (48), pp. 37–44. DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-12-5-5.
2. Khodabakhshi A., Abouei V., Mortazavi N., Razavi S.H., Hooshyar H., Esmaily M. Effects of cold working and heat treatment on microstructure and wear behaviour of Cu-Be alloy C17200. *Tribology – Materials, Surfaces & Interfaces*, 2015, vol. 9, iss. 3, pp. 118–127. DOI: 10.1080/17515831.2015.1107257.
3. Straffelini G., Maines L., Pellizzari M., Scardi P. Dry sliding wear of Cu-Be alloys. *Wear*, 2005, vol. 259, pp. 506–511. DOI: 10.1016/j.wear.2004.11.013.
4. Zhu Y.D., Yan M.F., Zhang Y.X., Zhang C.S. Surface modification of C17200 copper-beryllium alloy by plasma nitriding of Cu-Ti gradient film. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2018, vol. 27, iss. 3, pp. 961–969. DOI: 10.1007/s11665-018-3190-4.
5. Yan M.F., Zhu Y.D., Zhang C.S., Zhang Y.X., Wang Y.X., Yang L. Microstructure and mechanical properties of copper-titanium-nitrogen multiphase layers produced by a duplex treatment on C17200 copper-beryllium alloy. *Materials and Design*, 2015, vol. 84, pp. 10–17. DOI: 10.1016/j.matdes.2015.06.130.
6. Zhu Y.D., Yao J.W., Yan M.F., Zhang Y.X., Wang Y.X., Yang Y., Yang L. High temperature plasma nitriding to modify Ti coated C17200 Cu surface: microstructure and tribological properties. *Vacuum*, 2018, vol. 147, pp. 163–171. DOI: 10.1016/j.vacuum.2017.10.011.
7. Li M., Chao M., Liang E., Yu J., Zhang J., Li D. Improving wear resistance of pure copper by laser surface modification. *Applied Surface Science*, 2011, vol. 258, pp. 1599–1604. DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.10.006.
8. Bateni M.R., Ashrafizadeh F., Szpunar J.A., Drew R.A.L. Improving the tribological behavior of copper through novel Ti-Cu intermetallic coatings. *Wear*, 2002, vol. 253, pp. 626–639. DOI: 10.1016/S0043-1648(02)00143-6.
9. Belyi A.V., Kukareko V.A., Rubtsov V.E., Kolubaev A.V. High-current density ion implantation and its influence on shear deformation and wear resistance of materials. *Fizicheskaya mezomekhanika = Physical Mesomechanics*, 2002, vol. 5, iss. 1, p. 51–57. (In Russian).
10. Li Y., Ye Q., Zhu Y., Zhang L., He Y., Zhang S., Xiu J. Microstructure, adhesion and tribological properties of CrN/CrTiAlSiN/ WCrTiAlN multilayer coatings deposited on nitrocarburized AISI 4140 steel. *Surface and Coatings Technology*, 2019, vol. 362, pp. 27–34. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2019.01.091.
11. Huang X., Etsion I., Shao T. Effects of elastic modulus mismatch between coating and substrate on the friction and wear properties of TiN and TiAlN coating systems. *Wear*, 2015, vol. 338–339, pp. 54–61. DOI: 10.1016/j.wear.2015.05.016.
12. Zhang X., Tian X.-B., Zhao Z.-W., Gao J.-B., Zhou Y.-W., Gao P., Guo Y.-Y., Lv Z. Evaluation of the adhesion and failure mechanism of the hard CrN coatings on different substrates. *Surface and Coatings Technology*, 2019, vol. 364, pp. 135–143. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2019.01.059.
13. Kim G.S., Lee S.Y., Hahn J.H., Lee B.Y., Han J.G., Lee J.H., Lee S.Y. Effects of the thickness of Ti buffer layer on the mechanical properties of TiN coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2003, vol. 171, iss. 1–3, pp. 83–90. DOI: 10.1016/S0257-8972(03)00243-3.
14. Yang L., Zhang F.Y., Yan M.F., Zhang M.L. Microstructure and mechanical properties of multiphase layer formed during thermo-diffusing of titanium into the surface of C17200 copper-beryllium alloy. *Applied Surface Science*, 2014, vol. 292, pp. 225–230. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.11.121.
15. Liu L., Shen H.H., Liu X.Z., Guo Q., Meng T.X., Wang Z.X., Yang H.J., Liu X.P. Wear resistance of TiN(Ti2N)/Ti composite layer formed on C17200 alloy. *Applied Surface Science*, 2016, vol. 388, pp. 103–108. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.03.059.
16. Yan M.F., Zhu Y.D., Zhang Y.X., Zhang M.L. Combining thermo-diffusing titanium and plasma nitriding to modify C61900 Cu-Al alloy. *Vacuum*, 2016, vol. 126, pp. 41–44. DOI: 10.1016/j.vacuum.2016.01.015.
17. Xi W., Ding W., Yu S., Lin N., Meng T., Guo Q., Liu X., Liu X. Corrosion behavior of TaC/Ta composite coatings on C17200 alloy by plasma surface alloying and CVD carburizing. *Surface and Coatings Technology*, 2019, vol. 359, pp. 426–432. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2018.12.074.

18. Denisov V.V., Akhmadeev Yu.Kh., Koval N.N., Kovalskii S.S., Pedin N.N., Yakovlev V.V. Plasma generation in a pulsed mode of a non-self-sustained arc discharge with a hybrid hot-and-hollow cathode. *Russian Physics Journal*, 2019, vol. 62, pp. 541–546. DOI: 10.1007/s11182-019-01743-7.

19. Gulyaev Yu.V., ed. *Osnovy konstruirovaniya i tekhnologii proizvodstva radioelektronnykh sredstv. Integral'nye skhemy* [Fundamentals of design and production technology of radio-electronic devices. Integrated circuits]. Moscow, Yurayt Publ., 2018. 460 p. ISBN 978-5-534-03170-6.

20. Sizova O.V., Kolubaev A.V., Filippov A.V., Teryukalova N.V., Denisova Yu.A. The effect of microstructure on a beryllium bronze wear. *AIP Conference Proceedings*, 2019, vol. 2167, iss. 1, pp. 020338-1–020338-4. DOI: 10.1063/1.5132205.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

© 2020 The Authors. Published by Novosibirsk State Technical University. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>).