

# Осаждение Ti-Ni-Zr-Mo-Al-C композиционных покрытий на сплав Ti6Al4V электроискровой обработкой в среде гранул

А. А. Бурков\*, Е. Р. Зайкова, М. И. Дворник

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки*

*Институт материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения РАН,  
ул. Тихоокеанская, 153, г. Хабаровск, 680042, Россия, \*e-mail [burkovalex@mail.ru](mailto:burkovalex@mail.ru)*

Представлен процесс осаждения Ti-Ni-Zr-Mo-Al-C композиционных покрытий на сплав Ti6Al4V электроискровой обработкой в среде гранул из индивидуальных металлов и сплава Ti<sub>3</sub>Al+10%С. Изучен характер массопереноса в процессе осаждения покрытий, и установлено, что коэффициент массопереноса составлял 18%. Толщина осажденных покрытий около 50 мкм. По данным рентгенофазового анализа, состав покрытий представлен интерметаллидами AlNi<sub>2</sub>Ti, MoNi<sub>4</sub> и NiTi. Шероховатость покрытий по критерию Ra около 3 мкм. Микротвердость осажденного слоя в три раза выше, чем титанового сплава Ti6Al4V. Износостойкость Ti-Ni-Zr-Mo-Al-C покрытия к сухому трению скольжения против стали Р6М5 в пять раз выше, чем у сплава Ti6Al4V. Применение Ti-Ni-Zr-Mo-Al-C покрытия на сплаве Ti6Al4V повышает стойкость его поверхности к высокотемпературной газовой коррозии в два раза. Предложенный подход позволяет получать электроискровые композиционные покрытия, не уступающие традиционным ЭИЛ-покрытиям, на основе многокомпонентных сплавов в автоматическом режиме без применения сложного аппаратного и программного обеспечения.

*Ключевые слова: титановый сплав Ti6Al4V, Ti-Ni-Zr-Mo-Al-C композиционные покрытия, электроискровое легирование, электроискровая обработка в гранулах, износостойкость, жаростойкость.*

DOI: 10.5281/zenodo.1051291

УДК 621.762; 537.523.4

## ВВЕДЕНИЕ

Улучшение свойств поверхности деталей с помощью различных технологий нанесения покрытий является целесообразным и эффективным подходом, чтобы полностью раскрыть потенциал материала. Покрытия могут улучшить многие аспекты свойств поверхности материала, оставляя неизменными при этом свойства его основы. Центральной задачей создания покрытий на металлических изделиях является повышение их коррозионной и трибологической устойчивости к действию агрессивных сред и повышенных температур.

Сплав Ti-6Al-4V является наиболее часто используемым в аэрокосмической, автомобильной, биомедицинской и других отраслях промышленности благодаря отличным механическим и физическим свойствам, таким как высокая удельная прочность, коррозионная стойкость и биосовместимость. Однако, несмотря на эти превосходные свойства, он обладает высоким коэффициентом трения и соответственно сильно подвержен износу, что ограничивает его применение в ряде отраслей промышленности. Поэтому усилия множества исследователей были направлены на преодоле-

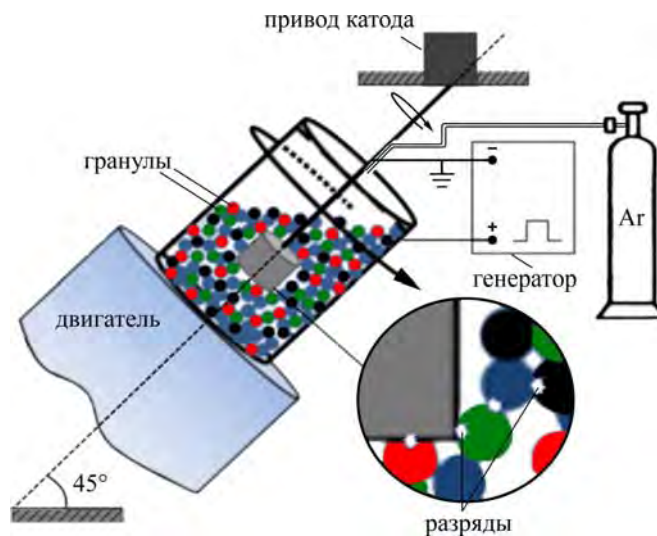
ние отрицательных трибологических свойств титана, чтобы расширить сферу его применения. Одним из наиболее известных методов улучшения трибологического поведения сплава Ti-6Al-4V является нанесение твердых и износостойких покрытий с использованием методов модификации, таких как физическое и химическое осаждение из паровой фазы (PVD / CVD) [1, 2], термическое окисление (ТО) [3], ионная имплантация [4], микродуговое окисление [5], лазерная наплавка [6], газоплазменное напыление [7], электроискровое легирование (ЭИЛ) [8]. Ранее для автоматизации процесса ЭИЛ нами была предложена схема нанесения покрытий в гранулах, которые выполняют функцию рабочего электрода (анода) из осаждаемого материала [9, 10]. Такая схема обеспечивает многоточечный контакт электродного материала со всеми сторонами подложки, и поэтому разряды развиваются равномерно по всей контактирующей с подложкой поверхности. Замена металлического стержня на крупные частицы не меняет физической сущности процессов при электроискровом воздействии, и поэтому модифицированный поверхностный слой на катоде формируется по аналогичному механизму «плавление-перенос-перемешивание-кристаллизация».

**Таблица 1.** Состав смеси гранул и величина их эрозии после 20 мин и за все время приработки

Состав гранул	m, %	Эрозия, %	
		20 мин	400 мин
Ti	42,1	0,95	3,96
Ni	14,2	0,24	3,04
Zr	19,3	0,98	3,53
Mo	15,9	-2,42	-0,76
Al	2,1	1,14	4,43
Ti <sub>3</sub> Al+10%С	6,4	20,20	26,50

**Таблица 2.** Элементный состав смеси гранул

Элемент	Ti	Ni	Zr	Mo	Al	С
Концентрация, ат.%	54	14	13	9	7	3

**Рис. 1.** Схема нанесения покрытий методом электроискрового легирования в среде гранул.

Для защиты титановых сплавов используются покрытия на основе алюминидов титана [11, 12], композиционные покрытия с включениями жаростойких и твердых компонентов, такие как оксиды [13, 14], нитриды [15, 16], карбиды [17] и бориды [18–20]. Однако в последнее время исследователи активно изучают покрытия на основе композиционных полиметаллических систем [21–23], значительно повышающих устойчивость титанового сплава Ti6Al4V к высокотемпературной коррозии и износу.

Данная работа посвящена изучению электроискрового осаждения Ti-Ni-Zr-Mo-Al-C покрытий в среде гранул из чистых металлов и сплавов на титановый сплав Ti6Al4V и исследованию его устойчивости к сухому трению скольжения, абразивному износу и высокотемпературной газовой коррозии.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Была приготовлена смесь гранул из чистых металлов и сплавов (табл. 1) с исходной концентрацией элементов, представленных в табл. 2. В качестве источника углерода использовался

сплав Ti<sub>3</sub>Al+10%С, приготовленный методом порошковой металлургии из химически чистых порошков титана, алюминия и графита. Из полученного сплава и чистых металлов вырезались гранулы в виде куба с ребром 4±1 мм. Схема установки для осаждения покрытий в гранулах изображена на рис. 1. Подложка из сплава Ti6Al4V в форме цилиндра диаметром 12 мм и высотой 10 мм помещалась в цилиндрический контейнер из стали 35 высотой 50 мм, внутренним диаметром 35 мм, заполненный гранулами. Контейнер устанавливался под углом 45° к горизонтальной плоскости и подсоединялся к двигателю для обеспечения вращения. Частота вращения контейнера с гранулами составляла 40 мин<sup>-1</sup>. Подложка подсоединялась к отрицательному выводу генератора импульсов, размещалась в центре контейнера и подключалась к двигателю, вращающему ее в противоположную контейнеру сторону с частотой 20 мин<sup>-1</sup>. Положительный вывод генератора подсоединялся к внешним стенкам контейнера через медные щетки. Генератор разрядных импульсов IMES-40 вырабатывал импульсы тока амплитудой 110 А, длительностью 100 мкс и частотой 100 Гц при

напряжении 30 В. Для предотвращения окислительных процессов в рабочий объем контейнера подавался защитный газ аргон со скоростью 7 л/мин. Питание на генератор импульсов, двигателя контейнера и подложки, газовый электроклапан подавалось через электротаймер, после запуска которого стартовал процесс обработки в автоматическом режиме. После приготовления смесь гранул прирабатывалась в течение 120, 220 и 300 мин соответственно, после чего наносилось покрытие на новый катод. Приработка – это процесс электроискровой обработки гранул с целью выравнивания состава их поверхности. Она осуществлялась с использованием одного и того же катода. Каждые 10 мин процесс прерывался, и масса смеси гранул измерялась на электронных весах ShinkoHTR-220 CE с точностью 0,1 мг.

Фазовый состав полученных покрытий изучали с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 в  $\text{Cu-K}\alpha$  излучении. В целях идентификации линий рентгенограмм применялся программный пакет PDWin (НПП «Буревестник»). Были измерены диаметры одиночных разрядов с применением оптического микроскопа МИМ-10. Размеры зерен структуры рассчитывались по уравнению Шеррера с применением в качестве эталона  $\text{LaB}_6$ . Структура покрытий исследовалась при помощи растрового электронного микроскопа EVO 40HV (Carl Zeiss, Германия) и оптического микроскопа Altamі. Твердость образцов измерялась на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 0,5 Н по методу Виккерса.

Для исследования фазовых превращений при нагреве образцы последовательно отжигались в вакуумной печи Carbolite STF при температурах 500, 600, 700, 800, 900 1000°C в течение 1 часа при давлении 1,3 Па. Испытания на жаростойкость проводили в печи при 900°C на воздухе. Общее время тестирования составляло 27 часов. Образцы выдерживали при заданной температуре в течение нескольких часов, затем удаляли и охлаждали на воздухе до комнатной температуры. Во время испытания на окисление образцы помещались в корундовый тигель, чтобы отслоившиеся оксиды собирались и их масса учитывалась. Изменение массы образцов измеряли с помощью лабораторных весов с чувствительностью 0,1 мг. Износостойкость покрытий согласно стандарту ASTM G99 – 04 исследовалась при сухом трении скольжения с применением контртел в виде дисков из быстрорежущей стали Р6М5 на скорости 12 м/с при нагрузке 25 Н. Стойкость покрытий к абразивному износу изучалась при скорости трения 0,15 м/с при нагрузке 2,2 Н с использованием абразивных дисков на основе

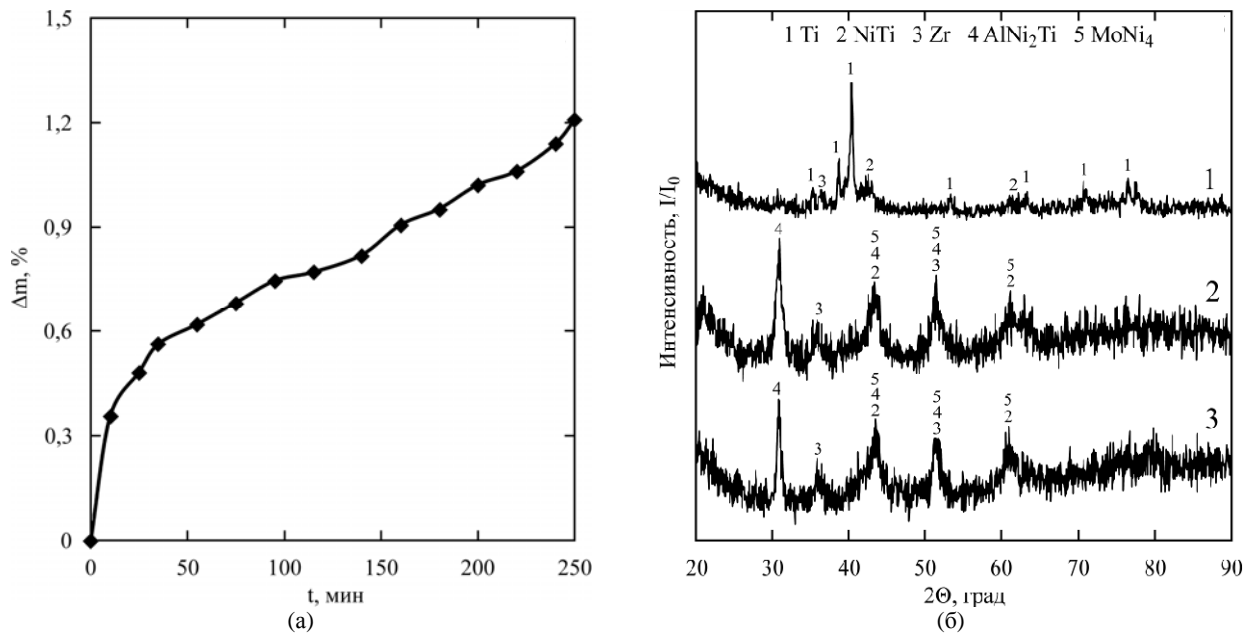
карбида кремния со средним размером зерна 0,2 мм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

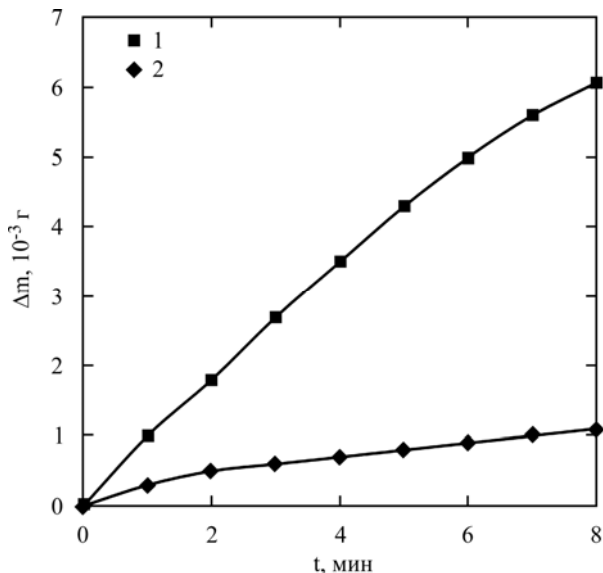
### 1. Особенности процесса нанесения покрытий в гранулах

Метод электроискрового осаждения покрытий основан на явлении электрической эрозии материала электродов, сопровождаемой взаимным обменом и преимущественным полярным переносом анодного материала на поверхность катода в процессе протекания электрических разрядов в газовой среде [24]. Благодаря взаимному обмену электродов веществом и его конвективному перемешиванию в ходе протекания многократных электрических разрядов происходит выравнивание состава поверхности гранул разного состава и поверхности катода до момента наступления равновесия. Для достижения равновесия осуществлялась электроискровая обработка смеси гранул с незаменимым катодом, так называемая приработка. Каждые 10 мин процесс прерывался и гранулы взвешивались отдельно от электроэрозионного порошка. На рис. 2а показана потеря массы смеси гранул в процессе приработки. Из рисунка следует, что скорость эрозии была максимальна в течение первых 20 мин приработки, а затем снижалась вследствие замедления полярного переноса материала по мере выравнивания состава поверхности электродов. Каждые 100 мин погружался новый катод и обрабатывался в течение 8 мин, а затем исследовался методом рентгенофазового анализа для определения времени наступления равновесия. Рис. 2б показывает изменение фазового состава поверхности подложки в зависимости от времени приработки. Так, после 210 мин приработки состав покрытий не изменялся, что свидетельствовало о наступлении равновесия (рис. 2б, спектры 2, 3).

После первых 20 мин приработки была измерена потеря массы гранул каждого состава. Из табл. 1 видно, что интенсивнее всего подвергался эрозии сплав  $\text{Ti}_3\text{Al}+10\%\text{C}$  по причине его низкой прочности. Масса гранул данного сплава уменьшилась на 20% от первоначальной. Остальные компоненты потеряли в массе незначительно –  $\leq 1\%$ . А гранулы молибдена на 2,4% увеличили свою первоначальную массу, видимо, за счет фиксации на их поверхности материала  $\text{Ti}_3\text{Al}+10\%\text{C}$  сплава. После 400 мин использования гранул сплав  $\text{Ti}_3\text{Al}+10\%\text{C}$  потерял в массе еще 6%, что объясняется упрочнением его поверхности за счет формирования электроэрозионного слоя. В целом за 250 мин приработки



**Рис. 2.** Электроискровая эрозия смеси гранул Ti-Al-V-Mo-Ni-C-B-Co-W-Zr в процессе приработки (а). Рентгенофазовый анализ покрытий, полученных при электроискровой обработке в среде гранул при различном времени приработки гранул: 1 – 120; 2 – 220; 3 – 300 мин (б).

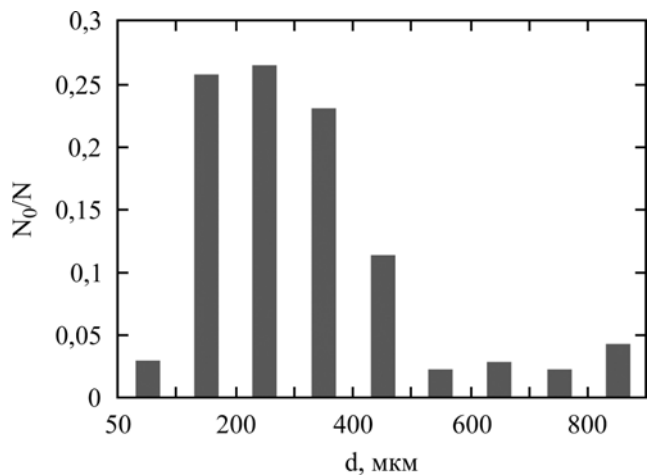


**Рис. 3.** Изменение массы электродов в процессе электроискровой обработки в среде гранул Ti-Ni-Zr-Mo-Al-C после 300 мин приработки. 1 – гранулы; 2 – подложка.

масса гранул уменьшилась всего на 1,2% (рис. 2а).

Покрытие наносилось после приработки смеси гранул в течение 300 мин. На рис. 3 показано изменение массы катода при нанесении покрытия, то есть максимальный привес катода составил 1,1 мг за 8 мин обработки. При дальнейшем осаждении масса катода начала уменьшаться, что вызвано наступлением порога хрупкого разрушения электроискрового покрытия.

На рис. 4 показана гистограмма распределения эрозионных кратеров на поверхности катода. Из нее следует, что диаметры эрозионных кратеров находятся в широком диапазоне – от 70 до 830 мкм, что соответствует энергии разрядов



**Рис. 4.** Гистограмма распределения эрозионных лунок на катоде по диаметру.

~ 1,1 и 325 мДж, тогда как энергия импульсов, выдаваемых генератором, составляла 330 мДж. Следовательно, доля разрядов с максимальной энергией, возникающих на границе гранула-катод, не превышает 5% от общего их числа. При этом наибольшее число кратеров находится в диапазоне от 100 до 400 мкм, что соответствует энергии разряда от ~ 5 до 130 мДж. Средний диаметр эрозионного следа на катоде составил 313 мкм, что соответствует энергии разряда 73 мДж. Разряды с диаметрами выше 400 мкм наблюдаются в меньшей степени. Такое снижение энергии разрядов на катоде вызвано дроблением разрядных импульсов по пути от токопровода (стенка контейнера) к подложке за счет возникновения разрядов на границах токопро-

вод-гранула и гранула-гранула. Несмотря на это, при традиционном ЭИЛ энергия разрядов также значительно варьируется, что может быть вызвано асинхронностью фаз колебаний вибратора и импульсов генератора, шероховатостью поверхности, сопротивлением электродов и т.д. Несмотря на значительное уменьшение энергии разрядов, возникающих на катоде при электроискровой обработке в среде гранул, коэффициент массопереноса за 8 мин осаждения составил 18%, что ниже, чем при традиционном ЭИЛ [25].

## 2. Структура покрытий

Изменение фазового состава поверхности катода при различном времени приработки гранул показано на рис. 2б. При недостаточном времени приработки (120 мин) в составе поверхности катода преобладает титан, а также присутствует интерметаллид NiTi. С ростом времени приработки гранул увеличивается полуширина рефлексов, что свидетельствует об уменьшении размеров кристаллических фаз в осаждаемых покрытиях. В составе покрытий после полной приработки гранул – 220 мин – наблюдались фазы интерметаллидов AlNi<sub>2</sub>Ti, MoNi<sub>4</sub> и NiTi. Кроме того, рефлекс на дифрактограмме имели низкую интенсивность относительно фона ( $I_{\max} < 100$  имп/с) и высокую ширину, что говорит о формировании наноаморфной структуры с размерами областей когерентного рассеяния  $9 \pm 8$  нм. Вероятнее всего, аморфная фаза является связующим в виде матрикса неоднородного состава и при отжиге подвергается кристаллизации, как показано на рис. 5. Первые следы перекристаллизации начинают проявляться при температуре выше 700°C с появления на рентгенограммах фаз титана и интерметаллида Ni<sub>11</sub>Zr<sub>9</sub>, однако только после 900°C на рентгеновской дифрактограмме покрытия наблюдается кардинальное изменение ее структуры (рис. 5). В составе исходного покрытия преобладали кристаллические фазы интерметаллидов AlNi<sub>2</sub>Ti, NiTi, MoNi и Zr, а после отжига при 1000°C – фазы Mo<sub>2</sub>C, Mo<sub>2</sub>Zr, NiTi, AlTi<sub>3</sub>, Ni<sub>11</sub>Zr<sub>9</sub> и Al<sub>5</sub>Mo, из чего следует, что только фаза NiTi остается в неизменном виде, а углерод вообще не наблюдался перед отжигом, то есть он находился в составе аморфной фазы, помимо которого много циркония, титана и молибдена. Также при отжиге фаза AlNi<sub>2</sub>Ti, реагируя с титаном и молибденом, из аморфной фазы распалась на NiTi, AlTi<sub>3</sub> и Al<sub>5</sub>Mo. Из результатов отжига покрытия можно сделать предположение, что аморфная фаза состояла из углерода, титана, циркония и молибдена, которые кристаллизовались с поглощением фаз AlNi<sub>2</sub>Ti, NiTi, MoNi и Zr в карбид молибдена и интерметаллиды Mo<sub>2</sub>Zr,

NiTi, AlTi<sub>3</sub>, Al<sub>5</sub>Mo. Из этого следует, что Ni меньше всего участвовал в составе аморфной фазы из-за высокой энтальпии образования его интерметаллидов с титаном.

На рис. 6 показаны SEM-изображения структуры покрытия в обратно отраженных электронах. Покрытие представлено слоем толщиной  $52 \pm 24$  мкм (табл. 3) с отчетливо наблюдаемой границей прилегания осажденного материала к подложке из сплава Ti6Al4V. В структуре слоя наблюдаются поры, характерные для ЭИЛ покрытий [25]. На темных участках покрытия преобладают легкие элементы, а в светлых – более тяжелые. Как следует из рис. 6а, покрытие состоит из набора гомогенных областей с четкими границами раздела между ними (рис. 6б). Внешний слой покрытия представлен в виде овальных включений размером около 10 мкм, образовавшихся при переносе капель материала отдельных гранул в финальный момент обработки при прохождении разрядов малой энергии. Состав гомогенной области представлен аморфным матриксом с равномерно распределенными включениями разного состава, не имеющими четких границ с матрицей, диаметром от десятков до сотен нанометров, что согласуется с результатами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов.

Фазовый состав многокомпонентных сплавов (MC) может быть предсказан с использованием некоторых термодинамических параметров, таких как разность размеров атомов ( $\delta$ ), энтальпия смешения ( $\Delta H_{\text{mix}}$ ), энтропия смешения ( $\Delta S_{\text{mix}}$ ) и концентрация валентных электронов (VEC) (табл. 4):

$$\Delta S_{\text{mix}} = -k \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i,$$

$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^n c_i c_j 4\Delta H^{ij},$$

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{r}\right)^2},$$

$$\Omega = \frac{\Delta S_{\text{mix}} T_m}{|\Delta H_{\text{mix}}|},$$

$$\text{VEC} = \sum_{i=1}^n c_i (\text{VEC})_i,$$

$$r_i = \sqrt[3]{V_{0i}}; \bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i,$$

где  $T_m$  – эффективная температура плавления;  $c_i$  и  $c_j$  – атомные доли  $i$ -й и  $j$ -й компонент соответственно;  $\Delta H^{ij}$  – энтальпия пары  $i$ -й и  $j$ -й компонент;  $V_{0i}$  – атомный объем  $i$ -й компоненты при  $T = 273$  К;  $(\text{VEC})_i$  – концентрация валентных электронов  $i$ -й компоненты.

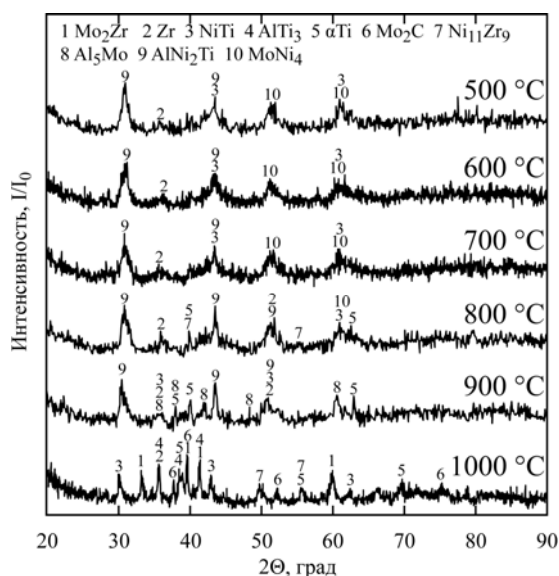


Рис. 5. Рентгенофазовый анализ полученных покрытий при различной температуре отжига в течение 1 часа в вакууме 1,3 Па.

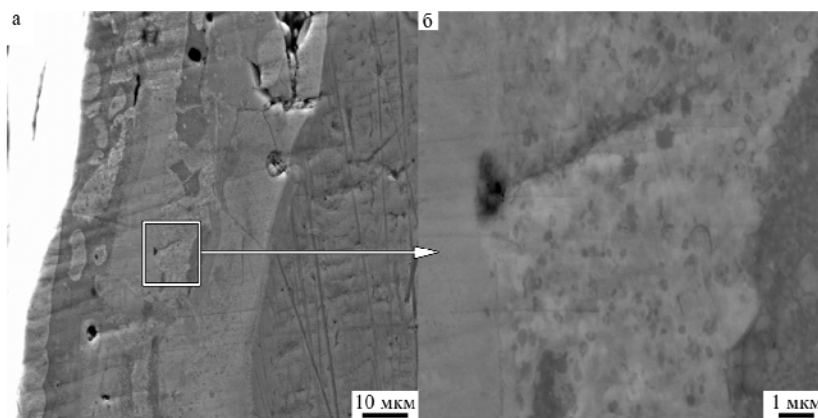


Рис. 6. SEM -изображения структуры Ti-Ni-Zr-Mo-Al-C покрытия при увеличениях (а)×1300; (б)×10000.

Таблица 3. Характеристики покрытия

Характеристика	Значение
Микротвердость по Виккерсу, ГПа	$7,5 \pm 1,1$
Шероховатость $R_a$	$3,1 \pm 0,4$
Толщина, мкм	$52 \pm 24$
Микротвердость сплава Ti6Al4V – 2,3 ГПа	

Таблица 4. Термодинамические параметры многокомпонентного сплава, соответствующего составу, указанному в табл. 2

$\Delta S_{\text{mix}}$ , $\text{Jk}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ,	$T_m$ , К,	$\Delta G$ , $\text{kJ mol}^{-1}$ ,	$\Delta H_{\text{mix}}$ , $\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H_{\text{el}}$ , $\text{kJ mol}^{-1}$	$\delta$	$\Omega$	VEC
12,18	1990	18,22	-30,08	24,06	0,072	0,81	5,02

Согласно классификации МС, в соответствии с энтропией смешения можно выделить высокоэнтропийные сплавы ( $\Delta S_{\text{mix}} \geq 1,5R$ ,  $R = 8,314 \text{ ДжК}^{-1} \text{ моль}^{-1}$ ), среднеэнтропийные ( $1,0R \leq \Delta S_{\text{mix}} \leq 1,5R$ ) и низкоэнтропийные сплавы ( $\Delta S_{\text{mix}} \leq 1,0R$ ). Таким образом, осаждаемый на титановую подложку состав соответствует среднеэнтропийному сплаву.

Разупорядоченные твердые растворы могут образовываться в МС только при условии, что

$\Omega \geq 1,1$  и  $\delta \leq 6,6\%$ . По существу, параметр  $\Omega$  отражает конкуренцию между энтропией смешения и энтальпией смешения в МС. Когда энтропийный эффект смешения превосходит эффект энтальпии смешения (а именно  $\Omega \geq 1,1$ ), это способствует образованию твердого раствора в МС. Как показано в табл. 4, состав смеси гранул (табл. 2) не соответствует условию  $\Omega \geq 1,1$  и  $\delta \leq 6,6\%$ . Это означает, что покрытие имеет тенденцию образовывать интерметаллиды, а не

твердые растворы, что согласуется с рис. 2б. Однако, учитывая высокие скорости охлаждения материала в области воздействия разрядов порядка  $10^5 \sim 10^6$  К/с, диффузия атомов металла в покрытии не успевает сбалансировать систему, что приводит к возникновению структуры неупорядоченного твердого раствора. В работе [26] было предложено, что МС при более высокой VEC ( $\geq 8,0$ ) могут формировать гранецентрированные кубические (ГЦК) фазы, а при более низком VEC ( $< 6,87$ ) – объемно центрированные кубические (ОЦК) фазы. ОЦК- и ГЦК-фазы одновременно могут существовать в диапазоне VEC от 6,87 до 8,0. Величина VEC составляла 5,02, следовательно, в рассматриваемой нами системе могут образовываться твердые растворы ОЦК структуры (табл. 4).

### 3. Жаростойкость

Жаростойкость титанового сплава VT20 с электроискровым покрытием при температуре  $900^\circ\text{C}$  в воздухе продемонстрирована на рис. 7. При продолжительном изотермическом нагреве наблюдается непрерывное увеличение массы испытуемых образцов по параболическому закону [27]. Причиной такого приращения массы является образование оксида титана  $\text{TiO}_2$  в модификации рутила [11]. За 27 часов испытаний образец с Ti-Ni-Zr-Mo-Al-C покрытием уменьшил массу в два раза по сравнению с непокрытым сплавом Ti6Al4V. Это особенно эффективно, учитывая высокую шероховатость данного образца (табл. 3), при которой реальная площадь поверхности значительно больше, чем у шлифованного сплава Ti6Al4V. Таким образом, можно утверждать, что Ti-Ni-Zr-Mo-Al-C состав повышает жаростойкость поверхности титанового сплава Ti6Al4V при температуре  $900^\circ\text{C}$ .

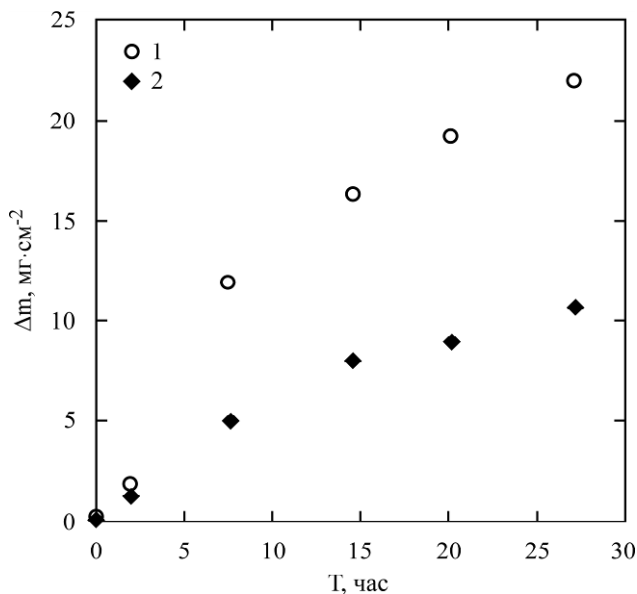


Рис. 7. Жаростойкость покрытия по сравнению с титановым сплавом Ti6Al4V при температуре  $900^\circ\text{C}$ .

### 4. Механические свойства

Микротвердость полученного покрытия составляла 7,5 ГПа, что в три раза выше, чем у непокрытого сплава Ti6Al4V (табл. 3). Размер отпечатка в переходной области больше, чем в покрытии, что объясняется большим содержанием титана в этой области. Это хорошо иллюстрирует фотография отпечатков алмазного индентора в сечении покрытия и титановой подложки (рис. 8).

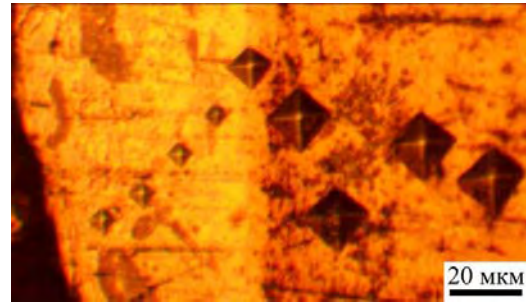


Рис. 8. Оптическое изображение отпечатков алмазного индентора при измерении микротвердости на приборе ПМТ-3: слева – покрытие, справа – подложка.

В ходе испытания образцов при сухом трении-скольжении относительно стали Р6М5 было установлено, что суммарный износ покрытия за 15 км пути трения в семь раз меньше, чем сплава Ti6Al4V (рис. 9а). Скорость его износа на начальном этапе увеличивалась с ростом пути трения, пока не достигла постоянной величины  $\sim 4,5 \cdot 10^{-7}$  г·Нм<sup>-1</sup>, тогда как скорость износа сплава Ti6Al4V снижалась до постоянной величины  $\sim 2,2 \cdot 10^{-6}$  г·Нм<sup>-1</sup> (рис. 9б). Это показывает, что Ti-Ni-Zr-Mo-Al-C покрытие повышает износостойкость титанового сплава Ti6Al4V к безабразивному трению в пять раз. При трении образцов относительно сплава Р6М5 реализуются преимущественно окислительный и адгезионный механизмы износа [28]. При окислительном износе материал поверхности, контактирующей с контртелом, удаляется в виде оксидов. Данные по жаростойкости свидетельствуют о большей устойчивости образцов с покрытиями к окислению (рис. 7), а повышенная твердость (табл. 3) делает поверхность покрытий более устойчивой к адгезионному износу. Высокая вязкость титана обусловила его сильный износ.

Испытания при сухом абразивном трении против абразивного диска из карбида кремния показали, что скорость износа образца с покрытием за первые 800 метров пути скольжения была выше, чем у сплава Ti6Al4V, но после опустилась до значения  $1,27 \cdot 10^{-5}$  г/Нм, тогда как скорость износа титанового образца на данном отрезке составляла  $1,32 \cdot 10^{-5}$  г/Нм, что в 1,05 раза больше (рис. 10). Высокая скорость износа Ti-Ni-

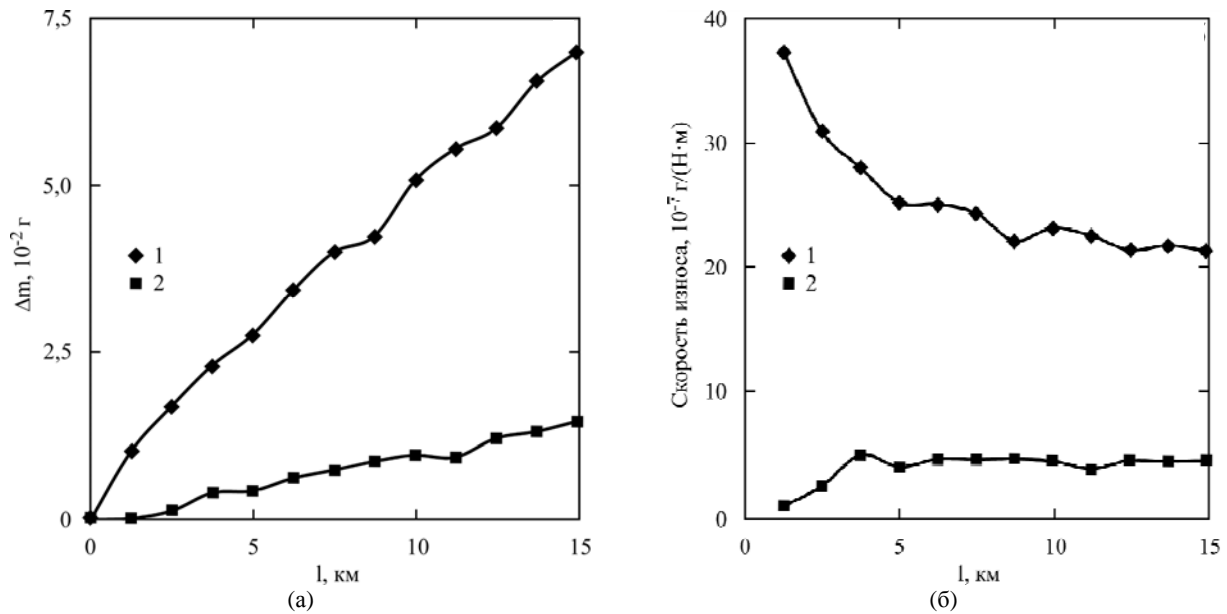


Рис. 9. Зависимость (а) износа и (б) скорости износа сплава Ti6Al4V (1) и Ti-Ni-Zr-Mo-Al-C покрытия (2) от пути сухого скольжения относительно стали P6M5.

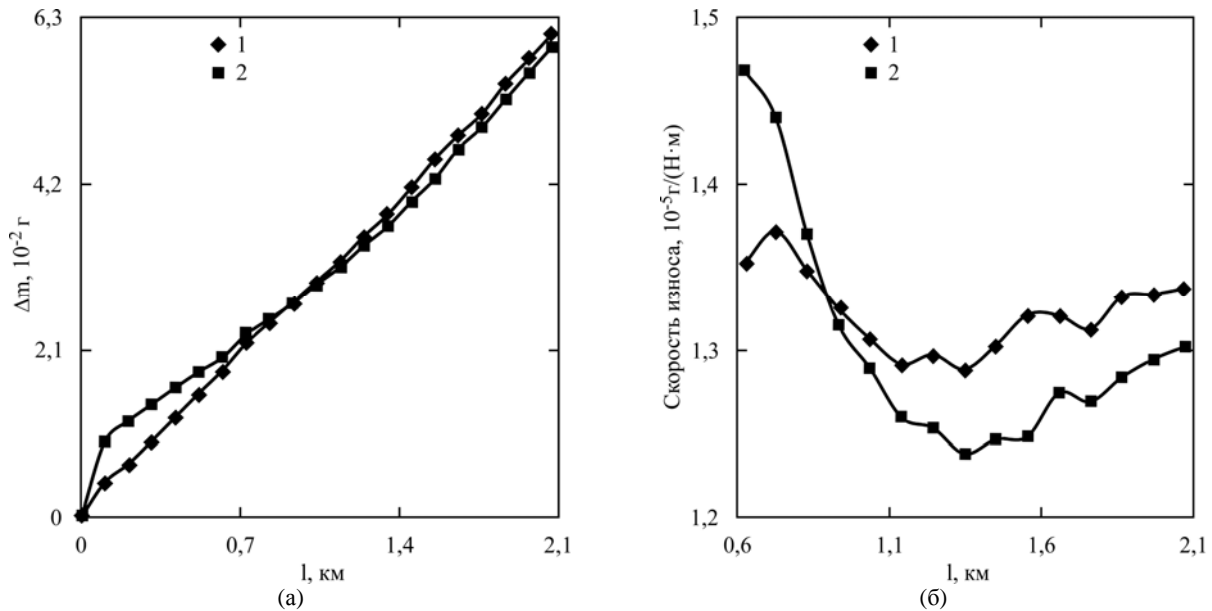


Рис. 10. Зависимость (а) износа и (б) скорости износа сплава Ti6Al4V (1) и Ti-Ni-Zr-Mo-Al-C покрытия (2) от пути сухого трения относительно абразивного диска на основе SiC.

Zr-Mo-Al-C покрытия на начальном этапе трения обусловлена его более высокой шероховатостью (табл. 3). По мере изнашивания выступающих участков площадь истираемой поверхности увеличивалась, а удельная нагрузка износа снижалась.

Из этого следует, что Ti-Ni-Zr-Mo-Al-C покрытие превосходно защищает сплав Ti6Al4V от окислительного и адгезионного износа и в меньшей степени от абразивного износа.

#### ВЫВОДЫ

Получена смесь гранул состава  $Ti_{54}Ni_{14}Zr_{13}Mo_9Al_7C_3$  и нанесены покрытия методом электроискровой обработки с различным временем приработки частиц. При нанесении

покрытий гранулы сильно эродировали в первые 20 мин приработки до 0,35%, а затем скорость их эрозии снижалась, приобретая линейный характер. Исследования состава покрытий показали, что при увеличении времени приработки гранул до 220 мин структура покрытия становилась наноморфной с размером зерна  $9\pm 8$  нм и представлена набором интерметаллидов. Коэффициент массопереноса при использовании полностью приработанных гранул составил 18%. Толщина покрытия составила около 50 мкм.

Испытание образцов на жаростойкость показало, что Ti6Al4V сплав с Ti-Ni-Zr-Mo-Al-C покрытием уменьшил массу в два раза по сравнению с непокрытым сплавом за 27 часов испытаний при температуре  $900^{\circ}C$  в воздушной среде. Микротвердость полученного покрытия оказа-



лась равной 7,54 ГПа, что в три раза выше, чем микротвердость титанового образца. Скорость износа покрытия в пять раз меньше к сухому трению скольжения относительно быстрорежущей стали P6M5 и в 1,05 раза устойчивей к абразивному износу по сравнению со сплавом Ti6Al4V.

Авторы выражают благодарность сотрудникам Дальневосточного центра электронной микроскопии на базе ИБМ ДВО РАН за снимки, полученные на растровом микроскопе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Wang J., Ma J., Huang W., Wang L. et al. *Surf Coat Technol.* 2017, **316**, 22–29.
2. Pawlak W., Kubiak K.J., Wendler B.G., Mathia T.G. *Tribol Int.* 2015, **82** (Part B), 400–406.
3. Wang S., Liao Z., Liu Y., Liu W. *Surf Coat Technol.* 2014, **252**, 64–73.
4. Jelinek M., Kocourek T., Zemek J., Mikšovský J. et al. *Mater Sci Eng C.* 2015, **46**, 381–38.
5. Muhaffel F., Cempura G., Menekse M., Czyska-Filemonowicz A. et al. *Surf Coat Technol.* 2016, **307**, 308–315.
6. Weng F., Yu H., Liu J., Chen C. et al. *Opt Laser Technol.* 2017, **92**, 156–162.
7. Machethe K.E., Popoola, A.P.I., Adebisi D.I., Fayomi O.S.I. *Procedia Manufacturing.* 2017, **7**, 549–555.
8. Liu Y., Wang D., Deng C., Huo L. et al. *Surf Eng.* 2015, **31**, 892–897.
9. Бурков А.А., Пячин С.А., Метлицкая Л.П., Пугачевский М.А. *Упрочняющие технологии и покрытия.* 2013, **5**, 16–21.
10. Burkov A.A., Pyachin S.A. *Mater Design.* 2015, **80**, 109–115.
11. Пячин С.А., Бурков А.А., Ершова Т.Б., Власова Н.М. и др. *Заготовительные производства в машиностроении.* 2016, **8**, 37–44.
12. Пячин С.А., Ершова Т.Б., Бурков А.А., Власова Н.М. и др. *Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2015, **1**, 55–61.
13. Wang R., He X., Gao Y., Yao X. et al. *Mater Sci Eng C.* 2017, **75**, 7–15.
14. Бурков А.А. *Письма о материалах.* 2015, **5**(20), 371–375.
15. Jin J., Duan H., Li X. *Vacuum.* 2017, **136**, 112–120.
16. Liu H., Zhang X., Jiang Y., Zhou R. *J Alloy Compd.* 2016, **670**, 268–274.
17. Lv Y.H., Li J., Tao Y.F., Hu L.F. *Appl Surf Sci.* 2017, **402**, 478–494.
18. Lin Y., Yao J., Lei Y., Fu H. et al. *Opt Laser Eng.* 2016, **86**, 216–227.
19. Bai L.L., Li J., Chen J.L., Shao J.Z. et al. *Opt Laser Technol.* 2016, **76**, 33–45.
20. Kováčik J., Baksa P., Emmer Š. *Acta Metallurgica Slovaca.* 2016, **22**(1), 52–59.
21. Yu P.-C., Liu X.-B., Lu X.-L., Qiao S.-J. et al. *RSC Advances.* 2015, **5**, 76516–76525.
22. Bagdasaryan A.A., Wegierek P., Shakhova I. *Proceedings of the 6th International Conference Nanomaterials: Applications and Properties.* 28 November 2016, Lviv, Ukraine, Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc, 2016. P. 1–3. DOI: 10.1109/NAP.2016.7757224.
23. Zhang T., Sun R. *Heat Treat Met.* 2016, **41**(3), 57–60.
24. Лазаренко Н.И., Лазаренко Б.Р. *ЭОМ.* 1977, (3), 12–16.
25. Верхотуров А.Д. *Формирование поверхностного слоя металлов при электроискровом легировании.* Владивосток: Дальнаука, 1995. 323 с.
26. Guo S., Ng C., Lu J., Liu C.T. *J Appl Phys.* 2011, **109**, 103505.
27. Young D.J. *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals.* London: Elsevier Science S.A., 2008.
28. Burkov A.A., Pyacin S.A., Ermakov M.A., Syuy A.V. *J Mater Eng Perform.* 2017, **26**, 901–908.

Поступила 29.05.17

#### Summary

The work is devoted to the deposition of Ti-Ni-Zr-Mo-Al-C composite coatings on Ti6Al4V alloy by electro-spark treatment in a granules medium consisting of individual metals and Ti<sub>3</sub>Al + 10%C alloy. The character of mass transfer during the deposition of coatings was studied and it was found that the mass transfer coefficient was 18%. The thickness of the deposited coatings was about 50 μm. According to the X-ray analysis, the coating composition consists of intermetallics AlNi<sub>2</sub>Ti, MoNi<sub>4</sub> and NiTi. The coatings roughness (Ra) was about 3 μm. The microhardness of the deposited layer was 3 times higher than that of the titanium alloy Ti6Al4V. The wear resistance of Ti-Ni-Zr-Mo-Al-C coatings with dry sliding friction against P6M5 steel was 5 times higher than that of the Ti6Al4V alloy. The use of Ti-Ni-Zr-Mo-Al-C coating on Ti6Al4V alloy increases its surface resistance to high-temperature gas corrosion by a factor of two. The proposed approach makes it possible to obtain electro-spark composite coatings on the base of multicomponent alloys in the automatic mode without the use of complex hardware and software, not inferior to traditional ESD coatings.

**Keywords:** titanium alloy Ti6Al4V, Ti-Ni-Zr-Mo-Al-C composite coatings, electro-spark deposition, electro-spark granules deposition, wear resistance, oxidation resistance.