

Electrospark deposition of coatings using Cr_3C_2 powder and their characterization

A. A. Burkov[†], M. A. Kulik

[†]burkovalex@mail.ru

Institute of Materials Science, FEB RAS, 153 Tikhookenskaya St., Khabarovsk, 680042, Russia

A mixture of titanium granules with chromium carbide powder Cr_3C_2 was employed to prepare Ti-C-Cr coatings on Ti6Al4V titanium alloy using electrospark treatment in granules. Three mixtures of granules with a chromium carbide content of 2.7; 5.1 and 7.4 vol.% were prepared. According to X-ray analysis, it was found that titanium carbide, αTi , chromium and carbide Cr_7C_3 were observed in the composition of coatings. Titanium carbide was formed as a result of decarburization of Cr_3C_2 when interacting with molten titanium under the action of electric discharges. The average thickness of the coatings increased from 18 to 34 μm with an increase in the content of Cr_3C_2 powder in the mixture of granules. Grains of titanium carbide with a dendritic structure, surrounded by a Ti-Cr binder, were observed in the microstructure of the coatings. According to the EDS data, the concentrations of chromium and carbon decreased when scanning from the surface layers of the coating to the substrate. With an increase in the concentration of Cr_3C_2 powder in the mixture of granules from 2.7 to 5.1 vol.% hardness of coatings increased from 5.2 to 10.6 GPa. This is 1.7–3.5 times higher than that of the Ti6Al4V alloy. Dry sliding wear tests showed that the Ti-C-Cr coatings had a wear rate ranging from 0.41 to $2.38 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$. Thus, these can improve the wear resistance of the Ti6Al4V alloy from 18 to 107 times. Testing of the samples for resistance to high-temperature gas corrosion at 900°C for 100 hours showed that the technology of electric spark treatment in a mixture of titanium granules with 7.4 vol.% of chromium carbide powder allows increasing the oxidation resistance of the alloy Ti6Al4V three times.

Keywords: Ti6Al4V alloy, electrospark granules deposition, titanium carbide, wear, oxidation resistance.

УДК: 621.762; 537.523.4

Электроискровое осаждение покрытий с использованием порошка Cr_3C_2 и их характеристика

Бурков А. А.[†], Кулик М. А.

Институт материаловедения Хабаровского НЦ ДВО РАН, ул. Тихоокеанская, 153, Хабаровск, 680042, Россия

Смесь титановых гранул с порошком карбида хрома Cr_3C_2 была использована для приготовления Ti-C-Cr покрытий на титановом сплаве Ti6Al4V методом электроискровой обработки в гранулах. Были приготовлены три смеси гранул с содержанием карбида хрома 2.7; 5.1 и 7.4 об.%. По данным рентгенофазового анализа установлено, что в составе покрытий наблюдались карбид титана, αTi , хром и карбид Cr_7C_3 . Карбид титана образовался в результате декарбидизации Cr_3C_2 при его взаимодействии с расплавленным титаном в условиях воздействия электрических разрядов. С увеличением содержания порошка Cr_3C_2 в смеси гранул средняя толщина покрытий возрастала от 18 до 34 мкм. В микроструктуре покрытий наблюдались зерна карбида титана с дендритной структурой, окруженные Ti-Cr связкой. Согласно данным микрорентгеноспектрального анализа концентрации хрома и углерода снижались при сканировании от поверхностных слоев покрытия к подложке. С увеличением концентрации порошка Cr_3C_2 в смеси гранул от 2.7 до 5.1 об.% возрастала микротвердость покрытий с 5.2 до 10.6 ГПа. Это выше, чем у сплава Ti6Al4V в 1.7–3.5 раза. Средние значения коэффициентов трения покрытий находились в пределах 0.57–0.58, что на 20% ниже, чем у сплава Ti6Al4V. Испытания на износ в режиме сухого трения, показали, что Ti-C-Cr покрытия имели интенсивность изнашивания в пределах от 0.41×10^{-6} до $2.38 \times 10^{-6} \text{ мм}^3/\text{Nm}$. Таким образом, они могут повысить износостойкость сплава Ti6Al4V от 18 до 107 раз. Тестирование образцов на стойкость к высокотемпературной газовой коррозии при температуре 900°C в течение 100 часов показало, что технология электроискровой обработки в смеси титановых гранул с 7.4 об.% порошка карбида хрома позволяет улучшить жаростойкость сплава Ti6Al4V в 3 раза.

Ключевые слова: сплав Ti6Al4V, электроискровая обработка в гранулах, карбид титана, износ, жаростойкость.

1. Введение

Титан и его сплавы широко используются в аэрокосмической, автомобильной, биомедицинской и морской промышленности благодаря своим превосходным свойствам, таким как низкая плотность, стойкость к электрохимической коррозии и биосовместимость. Однако низкая твердость [1–2], плохие трибологические свойства [3–4] и низкая жаростойкость при температуре выше 500°C [5] являются характерными недостатками этих материалов. Для их преодоления предложены и доказаны эффективные способы улучшения поверхностных свойств сплава Ti6Al4V путем формирования композиционных металло-керамических покрытий [6–7]. Для получения металлокерамических покрытий на титановом сплаве используют лазерную наплавку, газоплазменное напыление, электроискровое легирование (ЭИЛ) и др. [8–10]. Технология ЭИЛ основана на явлении полярного переноса материала с анода на катод при импульсном воздействии электрических разрядов (ЭР) и обеспечивает высокую адгезию за счет взаимного сплавления материалов покрытия и подложки [11]. В наших более ранних работах был предложен способ осаждения электроискровых покрытий в среде гранул из осаждаемого материала, выполняющих функцию анода, который позволяет автоматизировать процесс осаждения покрытий [12]. Также была показана возможность одностадийного формирования многокомпонентных аморфных покрытий данным методом, используя гранулы, состоящие из разного набора элементов [13]. При осаждении металлокерамических покрытий традиционным ЭИЛ существуют ограничения по концентрации керамического компонента, вызванные высоким электрическим сопротивлением и низкой прочностью электродных материалов с высокой объемной долей керамики. Для преодоления данного недостатка была предложена методика электроискрового осаждения порошковых материалов, основанная на пропускании электрических разрядов через слой керамического порошка [14–15]. В этом методе диэлектрический порошок сплавляется с металлом электродов в ходе ЭР и формирование металлокерамического покрытия происходит непосредственно в процессе осаждения. В данной работе с целью формирования Ti-C-Cr покрытий применяли титановые гранулы, формирующие металлическую связку и порошок Cr₃C₂. Карбид хрома был выбран по причине высокой коррозионной стойкости хрома [16]. Целью настоящей работы является изучение условий формирования и свойств Ti-C-Cr покрытий на титановом сплаве Ti6Al4V одностадийной

электроискровой обработкой в среде титановых гранул с добавлением порошка карбида хрома Cr₃C₂.

2. Материалы и методы исследования

В качестве осаждаемого материала использовались гранулы из титанового сплава VT1-00 (Табл. 1) в смеси с порошком карбида хрома (Табл. 2). Порошок карбида хрома Cr₃C₂ (ТУ 6-09-03-10-75) имел средний размер частиц 8 мкм. Схема установки для осаждения покрытий в среде гранул показана на Рис. 1а. Гранулы изготавливались путем разрезания титановой проволоки марки VT1-00 диаметром 4±0.5 мм на кусочки длиной 4±1 мм. Были приготовлены три смеси из гранул титанового сплава VT1-00 и порошка карбида хрома в различных соотношениях (Табл. 2). Гранулы из сплава VT1-00 (1) и порошок Cr₃C₂ (2) засыпались в контейнер (3) из стали 35 высотой 45 мм и диаметром 45 мм. Подложка (катод) (4) из сплава Ti6Al4V (Табл. 1), в форме цилиндра диаметром 12 мм и высотой 10 мм, размещалась в центре контейнера. Контейнер устанавливался под углом 45° и подсоединялся к двигателю (5). Частота вращения контейнера с гранулами составляла 60 об·мин⁻¹. Катод закреплялся на стальной стержень, подключенный к отрицательному выводу генератора импульсов (6), и подсоединялся к двигателю (7), вращающему образец в противоположную относительно контейнера сторону с частотой 60 об·мин⁻¹. Положительный вывод генератора подсоединялся к контейнеру, и гранулы выступали в качестве анода. Генератор разрядных импульсов IMES-40 вырабатывал импульсы тока прямоугольной формы амплитудой 110 А при напряжении 30 В, длительностью (τ) 100 мкс с частотой 1000 Гц. В рабочий объем контейнера подавался защитный газ — аргон со скоростью 10 л·мин⁻¹ для предотвращения окисления и азотирования поверхности образцов.

Фазовый состав и структура покрытий исследовались с применением рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 в Cu-K_α излучении и растрового электронного микроскопа (СЭМ) Sigma 300 VP, оснащенного микро-

Табл. 2. Обозначение образцов, содержание карбида хрома в смеси гранул и толщина покрытий.

Table 2. Designation of samples, the in the mixture of granules and the thickness of the coatings.

| Обозначение образцов Designation of samples | Концентрация порошка Cr ₃ C ₂ , об.% Powder content, vol.% | Средняя толщина покрытий Average thickness of coatings |
|--|---|---|
| Ti-C-Cr2.7 | 2.7 | 17.9±2.2 |
| Ti-C-Cr5.1 | 5.1 | 24.2±7.1 |
| Ti-C-Cr7.4 | 7.4 | 33.8±10.4 |

Табл. 1. Состав сплавов.

Table 1. Composition of alloys.

| Сплав Alloy | Химический состав, вес.% / Chemical composition, wt.% | | | | | | | | |
|----------------|---|-------|------|------|------|-----|-------|---|------|
| | Al | Ti | Fe | C | N | O | H | V | Si |
| VT1-00 | – | 99.5 | 0.15 | 0.05 | 0.04 | 0.1 | 0.08 | – | 0.08 |
| Ti6Al4V | 6.125 | 90.13 | 0.4 | 0.08 | 0.05 | 0.2 | 0.015 | 3 | – |

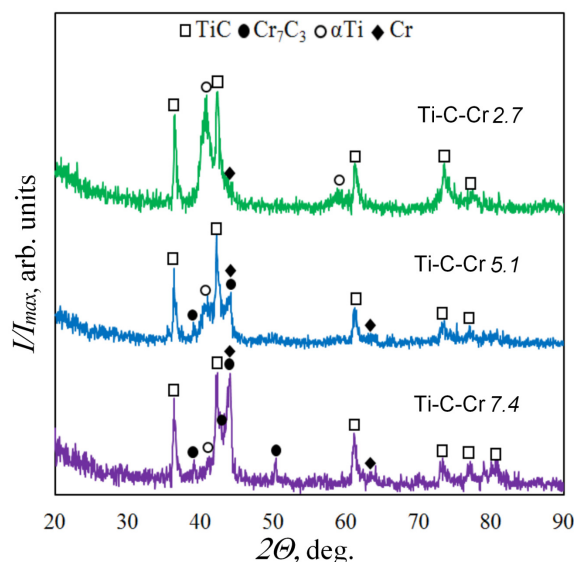
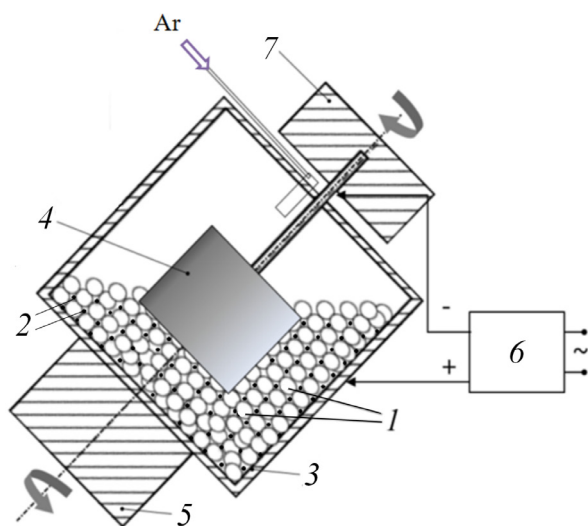


Рис. 1. Схема осаждения электроискровых покрытий в смеси гранул (а) и рентгеновские дифрактограммы Ti-C-Cr покрытий на титановом сплаве Ti6Al4V (б).

Fig. 1. Scheme of deposition of electrospark coatings in a mixture of granules (a) and X-ray diffraction patterns of Ti-C-Cr coatings on Ti6Al4V titanium alloy (b).

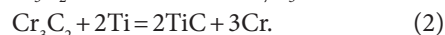
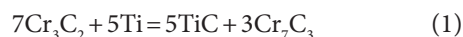
рентгеноспектральным анализатором (МРС) INCA Energy.

Твердость покрытий измерялась на микротвердомере PMT-3М при нагрузке 0.5 Н по методу Виккерса. Износостойкость покрытий исследовались по стандарту ASTM G99 при сухом трении скольжения с применением контртела в виде диска из быстрорежущей стали Р6М5 на скорости 1.9 и 0.47 мс⁻¹ при нагрузках 25 и 70 Н, соответственно. Износ образцов измеряли гравиметрическим способом с точностью 0.1 мг и рассчитывали интенсивность изнашивания по формуле: $W = \Delta m / (\rho P l)$, где Δm — потеря массы образца при истирании; ρ — плотность покрытия, которая принималась равной плотности сплава Ti6Al4V; P — нагрузка и l — длина пути трения. Коэффициент трения был измерен на скорости 0.47 мс⁻¹ при нагрузке 70 Н. Испытания на жаростойкость проводили в печи при температуре 900°C на воздухе. Общее время тестирования составляло 100 часов. Образцы выдерживали при заданной температуре в течение ~6 ч, затем удаляли и охлаждали в эксикаторе до комнатной температуры. Во время испытания образцы помещались в корундовый тигель для учета массы отслоившихся оксидов. Изменение массы всех образцов измеряли с использованием лабораторных весов с чувствительностью 0.1 мг.

3. Результаты и обсуждение

Фазовый анализ полученных покрытий показал, что в их составе преобладает карбид титана (Рис. 1а). Его содержание повышается с увеличением доли карбида хрома в смеси гранул с 2.7 до 5.1 об.%. Формирование карбида титана в процессе электроискровой обработки сплава Ti6Al4V в среде титановых гранул и порошка карбида хрома происходит в результате

обезуглероживания последнего при его взаимодействии с титаном до карбида Cr₇C₃ или свободного хрома, согласно реакциям 1 и 2:



Вычисленный потенциал энергии Гиббса реакций 1 и 2 при температуре 2000 К составил -24.1 и -46.5 кДж/моль, соответственно. Это свидетельствует о высокой реакционной активности титана при его высокотемпературном взаимодействии с карбидом Cr₃C₂. Характерно, что в покрытии Ti-C-Cr 7.4 концентрация карбида Cr₇C₃ была наибольшей. Вероятно, это объясняется насыщением поверхности подложки карбидом титана и снижением концентрации металлического титана, что кинетически сдвигает равновесие в пользу реакции 1.

Средние толщины покрытий возрастали с содержанием карбида хрома в смеси гранул от 18 до 34 мкм (Табл. 2). Изображение поперечного сечения покрытия Ti-C-Cr 7.4 показано на Рис. 2а. В структуре покрытия наблюдаются немногочисленные поры и поперечные трещины, возникновение которых, принято объяснять выделением газов и различием в коэффициентах теплового расширения покрытия и подложки в процессе ЭИЛ, соответственно [17]. Электроискровое покрытие не имеет четкой границы с подложкой и продольных трещин, что может свидетельствовать о хорошей адгезии осажденного слоя с подложкой. Распределение элементов по сечению покрытия Ti-C-Cr 7.4 показано на Рис. 2б. В составе покрытия присутствовали все металлы, содержащиеся в сплавах ВТ1-00 и Ti6Al4V (Табл. 1). Однако концентрация железа в покрытии (0.6 – 2.5 ат.%) была выше, чем в сплавах, что объясняется его переносом из контейнера при электроискровом взаимодействии титановых гранул с материалом

контейнера. При переходе от поверхности покрытия к подложке концентрация титана постепенно возрастала, а хрома и углерода снижалась. На микрофотографии покрытия (Рис. 2с) в режиме обратно отраженных электронов отчетливо видна двухфазная структура из темных зерен и светлого связующего из титана и хрома. По данным МРС анализа темные зерна имеют близкие концентрации углерода и титана, что позволяет заключить о том, что они состоят преимущественно из карбида титана. Большинство зерен карбида титана имеют неправильную округлую форму, но также

наблюдаются зерна с дендритной структурой. Зерна TiC имели диаметр от 0.24 до 1.4 мкм. На некоторых участках покрытия наблюдаются скопления металлического хрома, как показано на Рис. 2е. По данным МРС анализа концентрация хрома в местах скопления достигала 60 ат.% (Рис. 2f).

Средние значения твердости Ti-C-Cr покрытий находилась в диапазоне от 5.2 до 10.6 ГПа (Рис. 3а). Твердость покрытий Ti-C-Cr5.1 и Ti-C-Cr7.4 была примерно одинаковая (~10 ГПа), с учетом доверительных интервалов. Это в 3 раза выше, чем у сплава

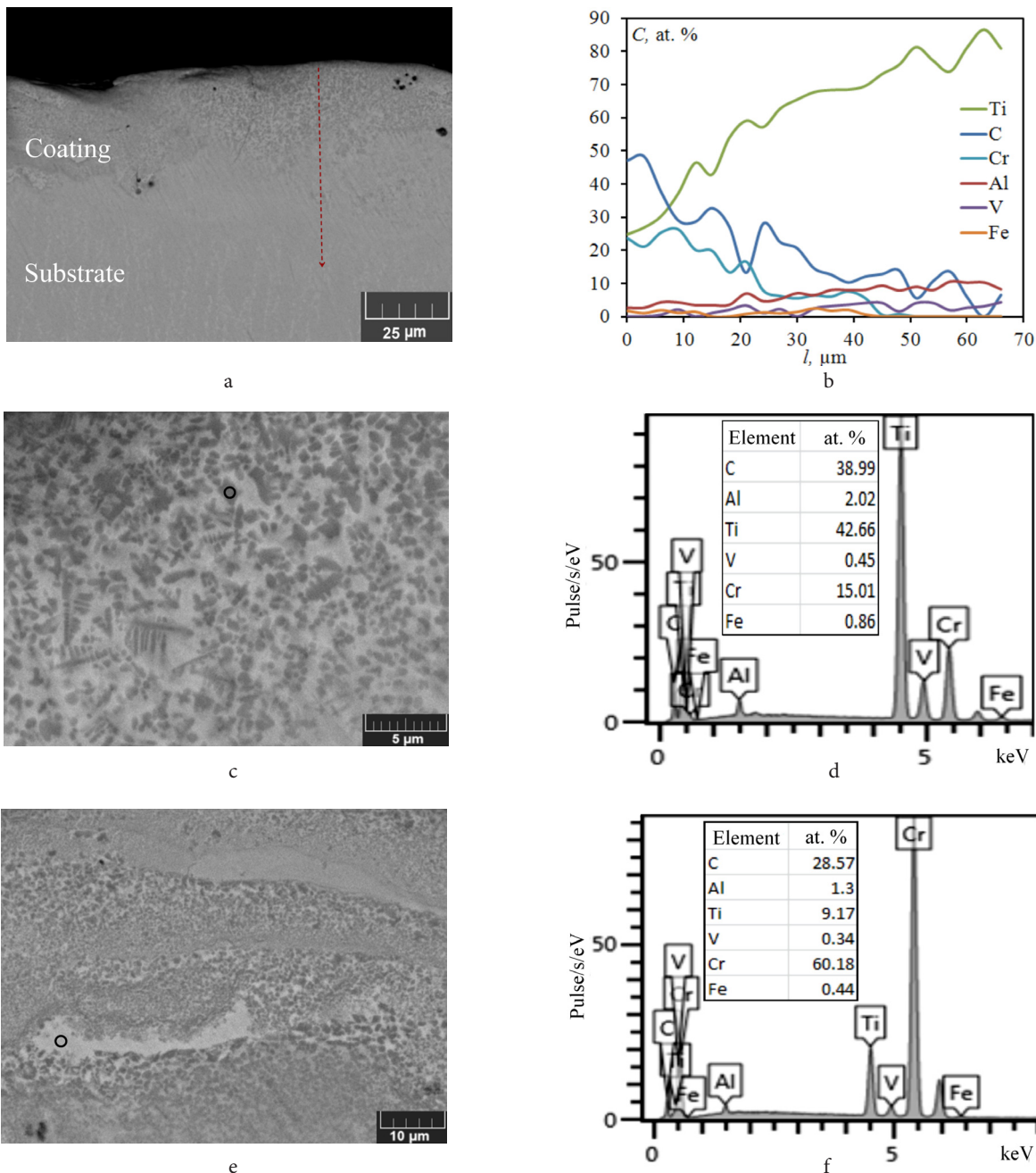


Рис. 2. СЭМ изображения поперечного сечения покрытия Ti-C-Cr 7.4 при увеличениях: 2000× (а); 10000× (с); 8000× (е) и данные МРС анализа: распределение элементов по сечению покрытия (b) (color online); точечное сканирование (d) и (f) элементов микроструктуры на Рис. 2с и е, соответственно. Пунктирная линия обозначает направление сканирования. Область точечного сканирования обозначена знаком ○.

Fig. 2. SEM images of the cross section of the coating Ti-C-Cr 7.4 at magnifications: 2000× (a); 10000× (c); 8000× (e) and EDS data: distribution of elements over the coating section (b) (color online); point scans (d) and (f) of the microstructure elements in Fig. 2 c and e, respectively. The dashed line indicates the scanning direction. The point scan area is indicated by ○.

Ti6Al4V (3.0 ± 0.3 ГПа). Коэффициенты трения покрытий имели близкие значения и находились в диапазоне от 0.49 до 0.65 (Рис. 3b). При этом, средние значения коэффициента трения покрытий (0.57–0.58) были на 20% ниже, чем у сплава Ti6Al4V. Высокий уровень шума в случае сплава Ti6Al4V предполагает периодическое отложение и отслоение переносимого между трущимися поверхностями материала. Результаты испытания Ti-C-Cr покрытий и сплава Ti6Al4V на износ в условиях сухого скольжения показаны на Рис. 3c. Из него следует, что интенсивность изнашивания сплава Ti6Al4V была почти в 2 раза выше при нагрузке 70 Н, по сравнению с 25 Н. При нагрузке 25 Н средние значения интенсивности изнашивания покрытий снижались с 2.38 до 0.41×10^{-6} мм³/Нм с ростом объемной доли порошка карбида хрома в смеси гранул, и соответствующим ростом количества карбида титана, сформированного на поверхности сплава Ti6Al4V. При нагрузке 70 Н интенсивность изнашивания покрытий, напротив, аномально повышалась с 0.86×10^{-6} до 2.01×10^{-6} мм³/Нм. Такое различие в трибологическом поведении покрытий при разных нагрузках объясняется, по нашему мнению, изменением доминирующих механизмов изнашивания с абразивного на адгезионный. В процессе адгезионного

износа материал контртела периодически откладывается на поверхность покрытий и отслаивается. При этом, в более толстых покрытиях накапливается большее число дефектов, способствующих увлечению вместе с материалом контртела большего количества фрагментов покрытия. Применение Ti-C-Cr покрытий позволяет снизить величину износа титанового сплава Ti6Al4V от 18 до 107 раз.

Оптимальная концентрация карбида хрома в смеси гранул находится в диапазоне от 5.1 до 7.4 об.%, поскольку соответствующие покрытия имели наибольшую твердость, толщину и более низкие значения интенсивности изнашивания при обоих режимах испытаний.

На Рис. 3d показана кинетика изменения массы сплава Ti6Al4V и образца с покрытием Ti-C-Cr 7.4 при температуре 900°C. Привес образцов обусловлен фиксацией кислорода на поверхности образцов в виде оксида титана в модификации рутила. За 100 часов испытаний образец с покрытием в 3 раза меньше подвергся окислению, чем сплав Ti6Al4V, вследствие ограничения контакта кислорода с подложкой. На кривой жаростойкости покрытия после 50 часов экспозиции наблюдается снижение скорости окисления, что можно интерпретировать как время завершения

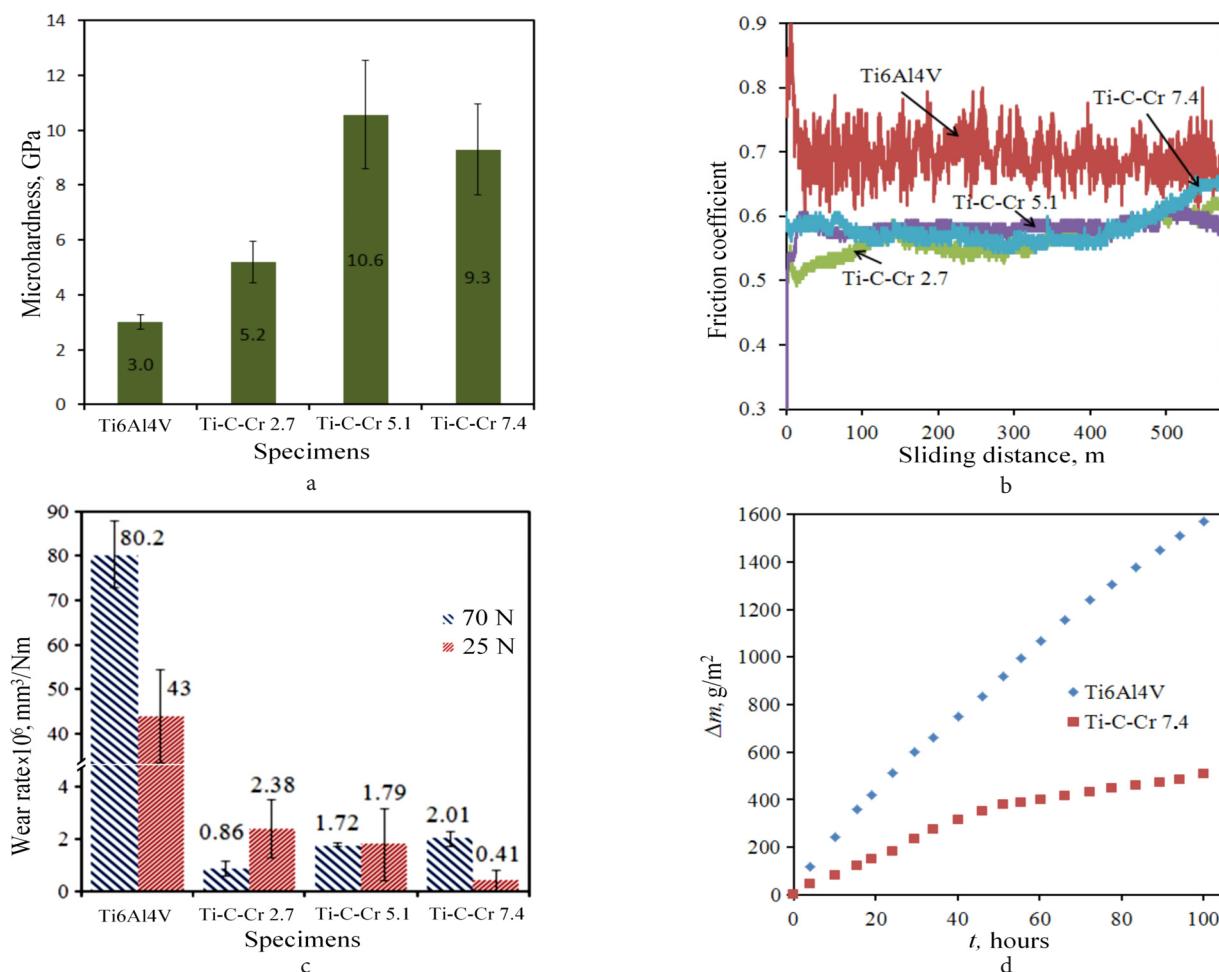


Рис. 3. (Color online) Твердость (а), коэффициент трения (b), интенсивность изнашивания при нагрузках 25 и 70 Н (c) и жаростойкость при 900°C (d) покрытий по сравнению со сплавом Ti6Al4V.

Fig. 3. (Color online) Hardness (a), friction coefficient (b), wear rate at loads of 25 and 70 N (c) and oxidation resistance at 900°C (d) of the coatings compared to Ti6Al4V alloy.

окисления металла доступного для нагретой атмосферы. В дальнейшем кислород проникал к металлу посредством диффузии через оксидный слой. Ожидание высокой жаростойкости Ti-C-Cr покрытий не оправдалось по причине скопления металлического хрома в локальных участках осажденного слоя.

4. Выводы

Методом электроискровой обработки в смеси титановых гранул с порошком карбида хрома Cr_3C_2 были приготовлены Ti-C-Cr покрытия на титановом сплаве Ti6Al4V. В составе покрытий преобладал карбид титана, а также наблюдались αTi , хром и карбид Cr_7C_3 . Карбид титана образовался в результате декарбидизации Cr_3C_2 при его взаимодействии с расплавленным титаном в условиях воздействия электрических разрядов. Толщина покрытий возрастала от 18 до 34 мкм с увеличением содержания порошка Cr_3C_2 в смеси гранул. Микротвердость покрытий возрастала с 5.2 до 10.6 ГПа с увеличением концентрации порошка Cr_3C_2 в смеси гранул от 2.7 до 5.1 об.%. Средние значения коэффициентов трения покрытий находились в пределах 0.57–0.58, что на 20% ниже, чем у сплава Ti6Al4V. Износостойкость покрытий была от 18 до 107 раз выше, чем у сплава Ti6Al4V. Жаростойкость покрытий была в три раза выше, чем у сплава Ti6Al4V. Таким образом показана возможность нанесения металлокерамических покрытий на титановый сплав используя порошки твердых соединений в смеси с титановыми гранулами.

Литература/References

1. A. A. Ilyin, B. A. Kolachev, I. S. Polkin. Titanium alloys. Composition, structure, properties. Reference book. Moscow, VILS-MATI (2009) 520 p. (in Russian) [А. А. Ильин, Б. А. Колачев, И. С. Полькин. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. Справочник. Москва, ВИЛС-МАТИ (2009) 520 с.]
2. H. Man, Z. Cui, T. Yue, F. Cheng. Mater. Sci. Eng. A. 355, 167 (2003). [Crossref](#)
3. H. M. Wang, Y. F. Liu. Mater. Sci. Eng. A. 338, 126 (2002). [Crossref](#)
4. B. Ganesh, W. Sha, N. Ramanaiah, A. Krishnaiah. Mater. Des. 56, 480 (2014). [Crossref](#)
5. J. Dai, S. Li, H. Zhang, H. Yu, C. Chen, Y. Li. Surf. Coat. Technol. 344, 479 (2018). [Crossref](#)
6. Y. J. Hao, J. X. Liu, J. C. Li, S. K. Li, Q. H. Zou, X. W. Chen. Mater. Des. 65, 94 (2015). [Crossref](#)
7. V. Peretti, S. Ferraris, G. Gautier, C. Hellmich, O. Lahayne, B. Stella, S. Yamaguchi, S. Spriano. Tribol. Int. 126, 21 (2018). [Crossref](#)
8. Z.-Y. Zhou, X.-B. Liu, S.-G. Zhuang, M. Wang, Y.-S. Luo, R. Tu, S.-F. Zhou. Opt. Laser Technol. 109, 99 (2019). [Crossref](#)
9. A. Anand, M. Das, B. Kundu, V. K. Balla, S. Bodhak, S. Gangadharan. J. Therm. Spray Technol. 26, 2013 (2017). [Crossref](#)
10. A. A. Burkov. Letters on Materials. 5 (20), 371 (2015). (in Russian) [А. А. Бурков. Письма о материалах. 5 (20), 371 (2015).] [Crossref](#)
11. B. R. Lazarenko, N. I. Lazarenko. Electrospray processing of current-conducting materials. Moscow, Publishing House of the Academy of Sciences USSR (1958) 183 p. (in Russian) [Б. Р. Лазаренко, Н. И. Лазаренко. Электроискровая обработка токопроводящих материалов. Москва, Изд-во АН СССР (1958) 183 с.]
12. A. A. Burkov, S. A. Pyachin. Mater. and Des. 80, 109 (2015). [Crossref](#)
13. A. A. Burkov, A. V. Zaitsev, V. O. Krutikova. Letters on Materials. 8 (2), 190 (2018). (in Russian) [А. А. Бурков, А. В. Зайцев, В. О. Крутикова. Письма о материалах. 8 (2), 190 (2018).] [Crossref](#)
14. Y. Gao, C. Zhao, J. Yi. Transactions of the China Welding Institution. 33 (3), 49 (2012).
15. P. Topală, L. Slătineanu, O. Dodun, M. Coteață, N. Pinzaru. Mater. Manuf. Processes. 25, 932 (2010). [Crossref](#)
16. Y. Garip, O. Ozdemir. J. Alloys Compd. 780, 364 (2019). [Crossref](#)
17. M. Salmaliyan, F. Malek Ghaeni, M. Ebrahimnia. Surf. Coat. Technol. 321, 81 (2017). [Crossref](#)