













Обработка металлов (технология • оборудование • инструменты)

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

Улучшение антикоррозионных и триботехнических свойств сплава Ti6Al4V осаждением электроискровых Ti-Al-Si-C покрытий

Александр Бурков^{a, *}, Сергей Пячин^b, Нурия Власова^c, Иван Астапов^d, Мария Кулик^e

Институт материаловедения Хабаровского научного центра ДВО РАН, ул. Тихоокеанская, 153, г. Хабаровск, 680042, Россия

^a  <https://orcid.org/0000-0002-5636-4669>,  burkovalex@mail.ru, ^b  <https://orcid.org/0000-0003-0589-0279>,  pyachin@mail.ru,
^c  <https://orcid.org/0000-0003-0198-0912>,  vlasova64@yandex.ru, ^d  <https://orcid.org/0000-0003-2919-2520>,  immaterial_khv@mail.ru
^e  <https://orcid.org/0000-0002-4857-1887>,  marijka80@mail.ru

ИНФОРМАЦИЯ О СТАТЬЕ

УДК 621.762; 537.523.4

История статьи:

Поступила: 21 мая 2018

Рецензирование: 26 июня 2018

Принята к печати: 05 июля 2018

Доступно онлайн: 15 сентября 2018

Ключевые слова:

Титановый сплав

Покрyтие

Электроискровое легирование

Алюминид титана

Карбид кремния

Износостойкость

Жаростойкость

АННОТАЦИЯ

Актуальность. Титановый сплав Ti6Al4V широко используется в аэрокосмической и медицинской отраслях промышленности благодаря высокой удельной прочности, пластичности и коррозионной устойчивости. Однако использование сплава Ti6Al4V в некоторых важных конструкционных элементах ограничено из-за его сравнительно низкой жаростойкости и высокой вязкости при изнашивании. **Цель работы:** исследование повышения сопротивляемости титанового сплава Ti6Al4V к воздействию высоких температур и износу при сухом скольжении посредством нанесения композиционных Ti-Al-Si-C защитных слоев. **В работе исследованы** покрытия, полученные методом электроискрового легирования с использованием электродов-анодов, изготовленных в форме стержней путем спекания порошков алюминид титана Ti_3Al с 5...15 вес.% добавками карбида кремния SiC. **Методы исследования.** Фазовый состав покрытий изучали методом рентгеновского дифракционного анализа. Коррозионные испытания покрытий включали в себя исследование жаростойкости при температуре 900 °C в течение ~62 часов и потенциодинамические тесты в 3,5 %-м растворе NaCl; микротвердость осажденных слоев определялась индентированием по методу Виккерса при нагрузке 0,5 Н. Износостойкость и коэффициент трения покрытий определяли в режиме сухого скольжения относительно быстрорежущей стали P6M5 при скорости 12 м/с и нагрузке 25 Н. **Результаты и обсуждение.** Электродные материалы помимо интерметаллида Ti_3Al содержали карбид титана TiC, силицид титана $TiSi_2$ и комплексный карбид $Ti_4Al_2C_2$. Согласно анализу кинетических кривых массопереноса оптимальное время осаждения электроискровых Ti-Al-Si-C покрытий на сплав Ti6Al4V составляет 4 мин/см². Установлено, что в основу покрытий входят интерметаллиды Ti_3Al и TiAl. Кроме того, в их составе имеются карбид TiC и силицид титана Ti_2Si_3 , содержание которых увеличивается с ростом концентрации добавки SiC в исходном составе порошковой смеси. Жаростойкость сплава Ti6Al4V с композиционным покрытием, полученным из Ti_3Al с добавкой 5 вес.% карбида кремния, была в 2,7 раза выше, чем без покрытия. По результатам потенциодинамических испытаний был сделан вывод о том, что наилучшими антикоррозионными характеристиками обладает покрытие из Ti_3Al с 15 вес.% добавкой SiC. Данное покрытие позволяет понизить скорость износа титанового сплава Ti6Al4V с $1,9 \cdot 10^{-4}$ до $1,2 \cdot 10^{-6}$ мм³/(Нм). Твердость покрытий находилась в диапазоне 10...22 ГПа.

Для цитирования: Улучшение антикоррозионных и триботехнических свойств сплава Ti6Al4V осаждением электроискровых Ti-Al-Si-C покрытий / А.А. Бурков, С.А. Пячин, Н.М. Власова, И.А. Астапов, М.А. Кулик // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2018. – Т. 20, № 3. – С. 85–96. – doi: 10.17212/1994-6309-2018-20.3-85-96.

Введение

Титановый сплав Ti6Al4V широко используется в авиационной промышленности благодаря своей высокой пластичности, малой плотности и высокой механической прочности, что

обеспечивает большую маневренность, высокую надежность и долговечность летательных аппаратов [2]. На его долю приходится более 50 % всего мирового рынка титана [1]. Однако использование данного сплава в некоторых важных конструкционных элементах ограничено из-за его сравнительно низкой жаростойкости [3] и плохой износостойкости [4]. Поэтому одной из актуальных проблем является улучшение свойств сплава Ti6Al4V методами модифицирующей поверхностной обработки [5–16]. Поверх-

*Адрес для переписки

Бурков Александр Анатольевич, к.ф.-м.н., с.н.с.

Институт материаловедения Хабаровского научного центра ДВО РАН,
ул. Тихоокеанская, 153,
680042, г. Хабаровск, Россия

Тел.: +79141618954, e-mail: burkovalex@mail.ru

ностные свойства титанового сплава могут быть улучшены с помощью технологий модификации поверхности, таких как азотирование и цементация [17–18, 19], газопламенное напыление [11], физическое осаждение из паровой фазы [14, 20], химическое осаждение из паровой фазы [21], лазерная наплавка [6, 8], плазменно-электролитическое оксидирование [10, 12], электроискровое легирование [22] и т.д.

Электроискровое легирование является наиболее простой, эффективной и перспективной технологией модификации поверхности. При электроискровом легировании материал анода подвергается электрической эрозии в условиях воздействия электрических разрядов, переносится на катод, перемешивается и образует покрытие, металлургически связанное с подложкой [23]. Эффективные износостойкие покрытия на сплаве Ti6Al4V удается получить за счет использования тугоплавких соединений [5–6]. В связи с этим целью настоящей работы стало исследование состава и свойств покрытий на основе карбида кремния со связкой из интерметаллидов титана-алюминия, устойчивых к воздействию высоких температур и агрессивных сред [24–25].

Методика исследований

Электродные материалы (аноды) были изготовлены в виде стержней с размерами 5×5×25 мм методом порошковой металлургии. Для этого была приготовлена смесь из алюминиевой пудры ПАП-1 со средним диаметром частиц около 25 мкм и титанового порошка марки ПТОМ-1 (Ti – 99 %, H – 0,37 %, N – 0,079 %, Si – 0,09 %, Ca – 0,065 %) с диаметром частиц менее 45 мкм в мольных долях 3:1, к которой был добавлен по-

рошок карбида кремния SiC в количестве 5, 10 и 15 вес.%. Перемешивание порошковых смесей осуществлялось в шаровой мельнице Retsch PM 400 в течение четырех часов в аргоне при скорости вращения 250 об/мин, после чего они были спрессованы и спечены при температуре 1400 °C в течение трех часов в вакуумной печи Carbolite STF. Механические испытания показали, что предел прочности на изгиб спеченных электродов увеличивается с 79±9 ГПа до 151±5 ГПа по мере роста концентрации SiC с 5 вес.% до 15 вес.%.

Покрытия были нанесены с помощью электроискровой установки IMES-40, разработанной в Институте материаловедения ХНЦ ДВО РАН, оснащенной ручным электродом-инструментом с виброприводом. Частота следования разрядных импульсов прямоугольной формы составляла 1 кГц, а длительность разрядов – 100 мкс. Амплитуда импульсов тока была 110±10 А; межэлектродное напряжение – 30±5 В, частота колебаний вибратора – 100 Гц. Покрытия осаждали на поверхности подложек в форме цилиндров диаметром 12 и высотой 5 мм из титанового сплава Ti6Al4V. Для защиты материалов от окисления в ходе нанесения покрытий область контакта электродов обдавалась защитным газом – аргонном. Количество перенесенного с анода на катод вещества контролировали посредством взвешивания электродов через каждую минуту электроискровой обработки на весах Vibra HT с точностью 0,1 мг. Обозначения электродов и соответствующих им покрытий показаны в табл. 1.

Фазовый состав полученных покрытий изучали с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 в Cu-Kα излучении. В целях идентификации линий рентгенограмм применялся программный пакет PDWin (НПП «Буревестник»)

Таблица 1

Table 1

Обозначения электродов и покрытий в зависимости от состава исходной смеси
Electrode and coatings identification depending on the composition of the initial mixture

Доля фаз в исходной смеси, вес.%		Обозначение	
Ti ₃ Al	SiC	Электрод	Покрытие
95	5	Э5	П5
90	10	Э10	П10
85	15	Э15	П15

и база данных PDF-2 Международного центра дифракционных данных (ICDD). Испытания на жаростойкость полученных образцов проводили в несколько циклов путем их нагрева и изотермической выдержки в муфельной печи при 900 °С в воздушной среде в течение ~6 ч. При этом все образцы помещались в корундовый тигель, чтобы исключить потерю массы из-за отслаивания оксидов. После каждого цикла нагрева образцы перемещали в эксикатор, в котором они остывали до комнатной температуры. Общее время тестирования составляло 62 часа. Микротвердость покрытий измерялась с помощью микротвердомера PMT-3М при нагрузке 0,5 Н. Износостойкость покрытий измерена согласно стандарту ASTM G99-04 при сухом трении скольжения с применением контртел в виде дисков из быстрорежущей стали Р6М5 при скорости 12 м/с и нагрузке 25 Н. Путь трения для каждого образца составил 3,7 км. По убыли массы образцов после истирания оценивалась степень их износа. Было испытано по три образца каждого состава для обеспечения воспроизводимости результатов.

Электрохимические измерения проведены с применением потенциостата 8Р-напо в трехэлектродной ячейке с естественной аэрацией. В качестве тестового электролита использован 3,5 %-й раствор NaCl при температуре 25 °С, а в качестве электрода сравнения – стандартный хлорсеребряный электрод в 3М растворе KCl. Контрэлектрод – платиновый «ЭТП-02». Титановый сплав Ti6Al4V без покрытий и с покрытиями служил рабочим электродом. Площадь контакта образцов с электролитом составляла 1 см². Сканирование осуществлялось в диапазоне 0,5...1,5 В со скоростью 30 мВ/с. Перед проведением электрохимических измерений рабочие электроды погружали на 35 мин в раствор для образования стационарной пассивной пленки. Каждое электрохимическое измерение повторяли пять раз.

Результаты и их обсуждение

Рентгеновский дифракционный анализ электродных материалов, используемых для нанесения электроискровых покрытий, показал, что фазовый состав спеченных образцов отличается от исходных составов порошковых смесей Ti₃Al и SiC, из которых они были получены (рис. 1).

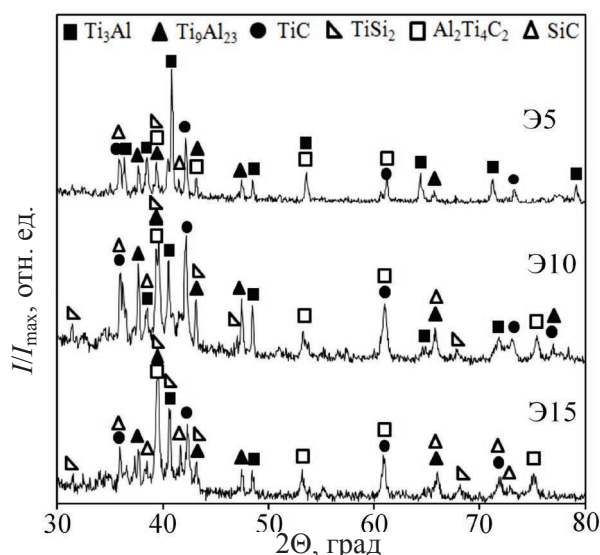
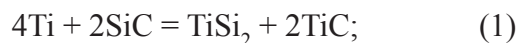


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы электродов

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of electrodes

Во всех электродах помимо основных компонентов обнаружены интерметаллид Ti₉Al₂₃, карбид титана TiC и силицид титана TiSi₂, а также сложный карбид Ti₄Al₂C₂. Концентрации силицида и карбидов повышаются с ростом концентрации SiC в исходных порошковых смесях, тогда как содержание интерметаллида Ti₃Al снижается. Данный факт объясняется взаимодействием титана, алюминия и карбида кремния в процессе высокотемпературного спекания частиц, которое можно выразить следующими реакциями:



Из-за присутствия карбида SiC в большом количестве, концентрация которого в смеси составляла от 18 до 43 мол.%, часть титана участвует в реакциях (1) и (2), поэтому доля алюминида Ti₃Al становится меньше, и образуется интерметаллид Ti₉Al₂₃, более богатый алюминием.

Изучение кинетики изменения масс электродов при нанесении покрытий показало, что в процессе электроискрового легирования масса анодов уменьшалась, а масса катодов увеличивалась, что объясняется интенсивным разрушением анодного материала под действием электрических разрядов и частичным переносом его на катод (рис. 2). Для рассматриваемых систем

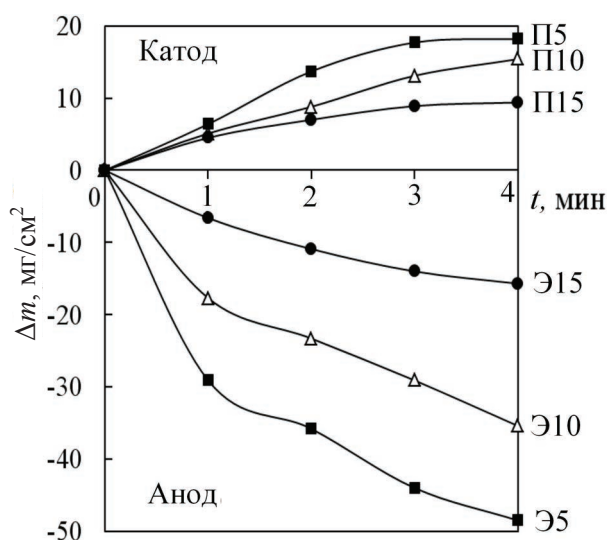


Рис. 2. Изменение масс катода и анода при нанесении электроискровых Ti-Al-Si-C покрытий

Fig. 2. Cathode and anode mass variation during spark deposition of Ti-Al-Si-C coatings

характерно, что с ростом концентрации добавки SiC от 5 до 15 вес.% скорости эрозии анода снижаются в три раза, а скорость привеса катода – в два раза. Однако при этом эффективность электроискрового осаждения покрытий, выражаемая как отношение привеса катода к эрозии анода, увеличивается почти в два раза (от 37 до 60 %). Снижение скорости электроискровой эрозии электродных материалов с ростом содержания добавки SiC обусловлено повышением их прочности. Оптимальное время осаждения покрытий из Ti_3Al сплавов с добавками SiC составляет 4 мин/см², поскольку при более продолжительной обработке масса катода снижается вследствие хрупкого разрушения легированного слоя [26].

Согласно результатам рентгенофазового анализа в составе полученных покрытий преобладают алюминид Ti_3Al и карбид титана TiC (рис. 3). В покрытиях П10 и П15 также обнаружены карбид кремния, силицид титана Ti_5Si_3 и интерметаллид $TiAl$, который формируется за счет взаимодействия алюминида Ti_9Al_{23} с титаном подложки. Карбид $Ti_4Al_2C_2$, присутствующий в электродах, не наблюдался в полученных покрытиях, что объясняется его разложением под действием высоких температур в области воздействия разрядов. Это подтверждается аналогичным результатом, полученным в нашей предыдущей работе [27].

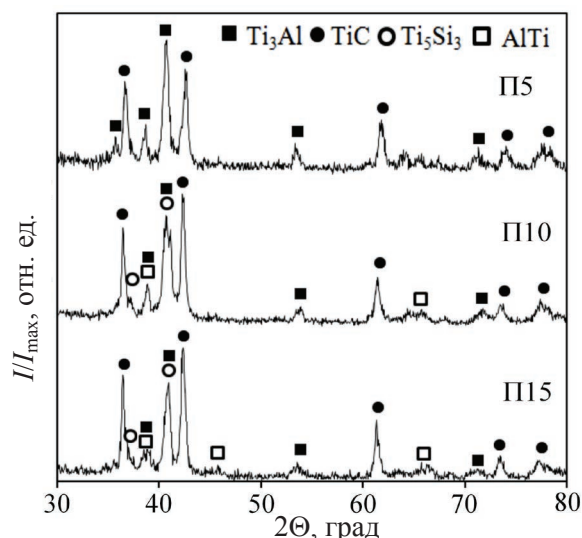


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы осажденных покрытий

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of deposited coatings

Результаты термических испытаний образцов из сплава Ti6Al4V с электроискровыми Ti-Al-Si-C покрытиями показаны на рис. 4, а. Как видно, масса, отнесенная к единице поверхности испытуемых материалов, непрерывно увеличивается при продолжительном изотермическом нагреве в воздухе. Причиной такого приращения является образование оксидной пленки из TiO_2 в модификации рутила, о чем свидетельствуют данные рентгенофазового анализа (рис. 4, б). Примечательно, что скорость прироста массы образцов с покрытиями в процессе окисления меньше в 1,4...2,7 раз по сравнению с непокрытым сплавом Ti6Al4V. Тем не менее жаростойкость покрытий снижается при увеличении концентрации добавки карбида кремния. Одной из возможных причин такого понижения является небольшая толщина покрытий П10 и П15, о чем косвенно свидетельствуют кривые массопереноса (рис. 2).

В общем случае кривые окисления могут быть описаны кинетическим уравнением [28]

$$(\Delta m/S)^n = (kt),$$

где Δm – изменение массы образца; S – площадь его поверхности; t – время протекания реакции; k – константа скорости; n – показатель степени. Для чистого сплава Ti6Al4V $n = 1,7$ во всем временном диапазоне, что близко к параболическому закону, соответствующему диффузионному

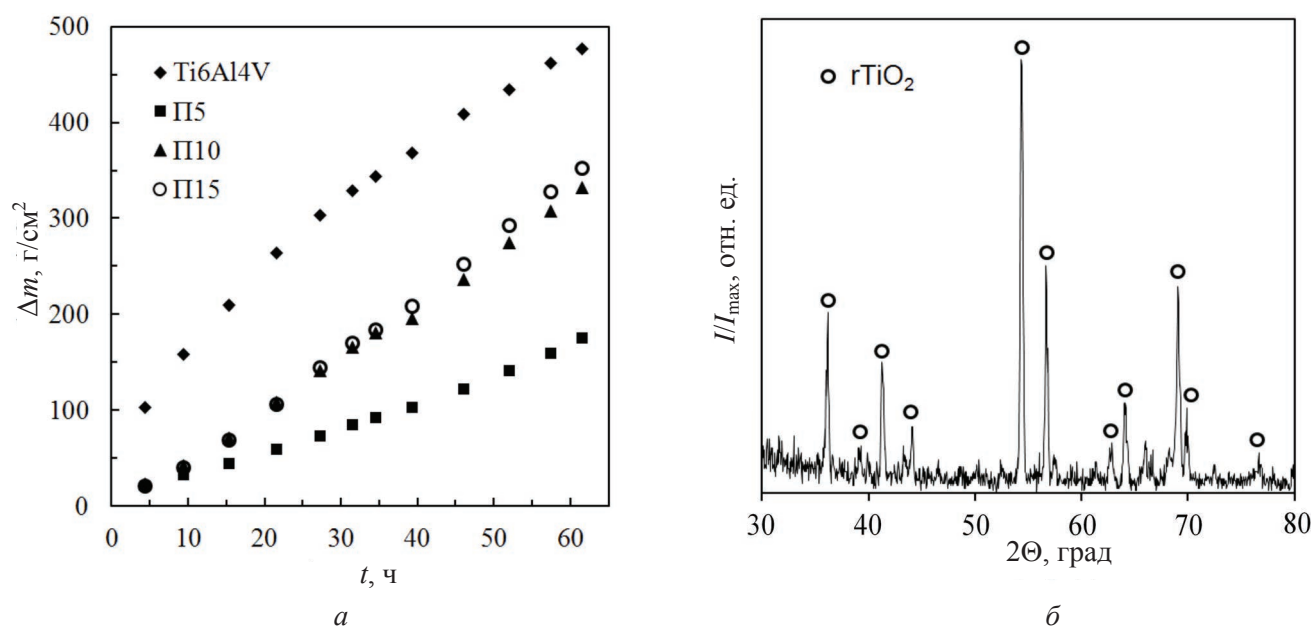


Рис. 4. Кривые окисления сплава Ti6Al4V без и с покрытиями в условиях изотермического нагрева в воздушной среде при 900 °С (а); рентгеновский спектр покрытия П15 после термических испытаний (б)

Fig. 4. Oxidation kinetic of Ti6Al4V alloy with and without coatings under isothermal heating in air at 900 °C (a); the X-ray diffraction patterns of the П15-coating after annealing (б)

росту оксидного слоя, который превращается в барьер между атмосферой и металлом. Для покрытий П5, П10 и П15 параметр n равен 1,2, 0,98 и 0,96 соответственно, т.е. кинетику окисления приблизительно можно описать уравнением первого порядка. Это свидетельствует об отсутствии барьерной окисной пленки на поверхности покрытий. Таким образом, электроискровые покрытия из интерметаллида Ti_3Al с 5–15 вес.% добавками карбида кремния на титановом сплаве Ti6Al4V не обладают удовлетворительной жаростойкостью.

На рис. 5 показаны кривые Тафеля, построенные по результатам потенциодинамических испытаний чистого сплава Ti6Al4V, а также Ti-Al-Si-C покрытий. Потенциал коррозии (E_{corr}) и плотность тока коррозии (I_{corr}) были определены экстраполяцией анодных и катодных наклонов кривых Тафеля β_a и β_c соответственно (табл. 2). Поляризационное сопротивление (R_p) было рассчитано методом Штерна-Гери:

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303 I_{\text{corr}} (\beta_a + \beta_c)}.$$

Согласно полученным данным наиболее низкий потенциал коррозии отмечается у покрытий П5 и П15. Плотность тока коррозии покрытий снижается с ростом концентрации добавки кар-

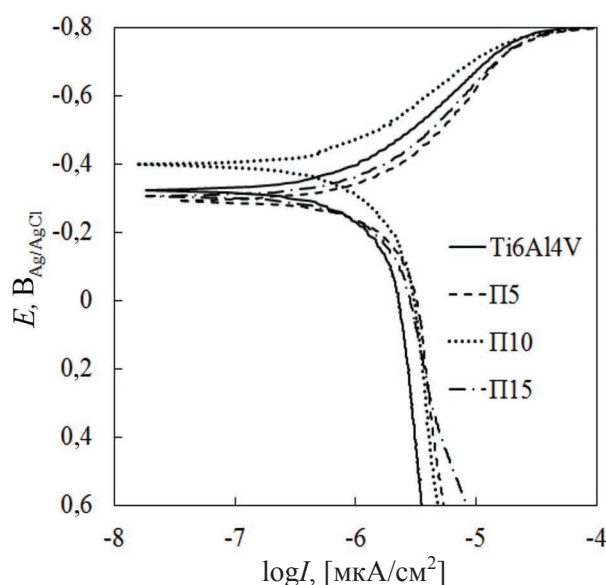


Рис. 5. Поляризационные кривые Тафеля для сплава Ti6Al4V и покрытий Ti-Al-Si-C.
Fig. 5. Tafel polarization curves for Ti6Al4V alloy and Ti-Al-Si-C coatings

бида кремния в покрытиях с 2,4 до 1,6 мкА/см². Наибольшим поляризационным сопротивлением $R_p = 211$ кОм обладает покрытие П15. Оно более чем в два раза выше, чем у сплава Ti6Al4V, и поэтому способствует улучшению стойкости сплава Ti6Al4V в условиях электрохимической коррозии.

Таблица 2

Table 2

Потенциал коррозии, плотность тока коррозии и поляризационное сопротивление сплава Ti6Al4V и Ti-Al-Si-C покрытий

Corrosion potential, corrosion current density and polarization resistance of Ti6Al4V alloy and Ti-Al-Si-C coatings

Параметр	Сплав без покрытия	Сплав с покрытием		
		П5	П10	П15
E_{corr} , В	-0,31	-0,29	-0,40	-0,29
I_{corr} , мкА/см ²	1,66	2,36	2,04	1,67
R_p , кОм	96,9	81,6	77,4	210,5

Микротвердость Ti-Al-Si-C покрытий различалась в зависимости от содержания добавки SiC в электродных материалах (рис. 6). Так, для покрытия П5 она составляла $8,2 \pm 0,1$ ГПа, а для образцов П10 и П15 микротвердость была близка и находилась в диапазоне 10,2...24,7 и 9,9...22,4 ГПа соответственно. Колебания значений твердости связаны с наличием в покрытиях твердых включений TiC и Ti_3Si_3 и более мягкой матрицы из алюминидов титана Ti_3Al и TiAl. Их комбинации и неравномерное распределение в осажденном слое вызывают широкий разброс значений результирующей

твердости. По мере приближения к подложке микротвердость покрытий снижалась. Таким образом, Ti-Al-Si-C покрытия позволяют повысить твердость сплава Ti6Al4V в 2.5...5 раз.

Триботехнические испытания при сухом трении скольжения показали, что за счет осаждения электроискровых Ti-Al-Si-C покрытий на титановый сплав Ti6Al4V удастся значительно снизить скорость его износа (рис. 7, а). Кроме того, увеличение концентрации добавки SiC в электродный материал Ti_3Al способствует повышению стойкости интерметаллидного покрытия к истиранию. Скорость износа титанового сплава с покрытием П15 была наименьшей, а именно $0,12 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$. Если сравнивать ее с подобными характеристиками $0,2 \cdot 10^{-6} - 7 \cdot 10^{-3} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$ для защитных покрытий, полученных на титановом сплаве Ti6Al4V различными методами [5–16], то можно констатировать, что износостойкость электроискрового покрытия П15 близка к лучшим аналогам.

На рис. 7, б показаны зависимости коэффициента трения чистого сплава Ti6Al4V, а также аналогичного сплава с покрытиями П5, П10 и П15 от длины пути сухого трения скольжения относительно стали Р6М5. Можно заметить, что коэффициент трения образцов с покрытиями непрерывно возрастает в процессе триботехнических испытаний, и после 1 км пути трения становится выше на 21...28 %, чем у сплава Ti6Al4V. Среди исследованных покрытий наименьшим коэффициентом трения (~0,27) обладал образец с покрытием П15. Для этого же

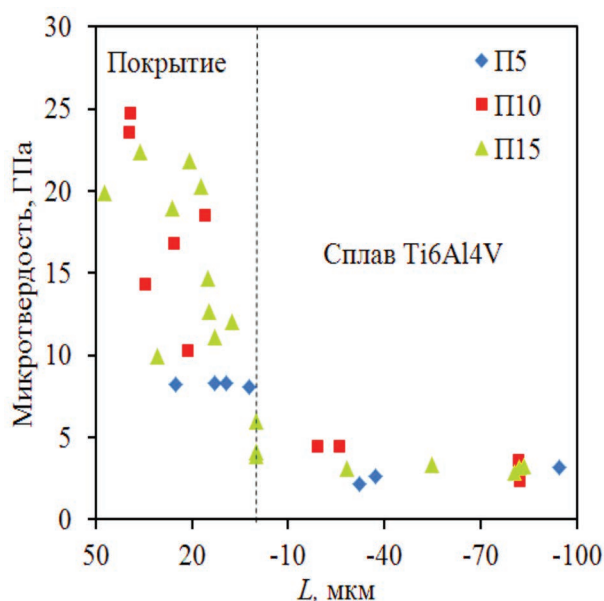
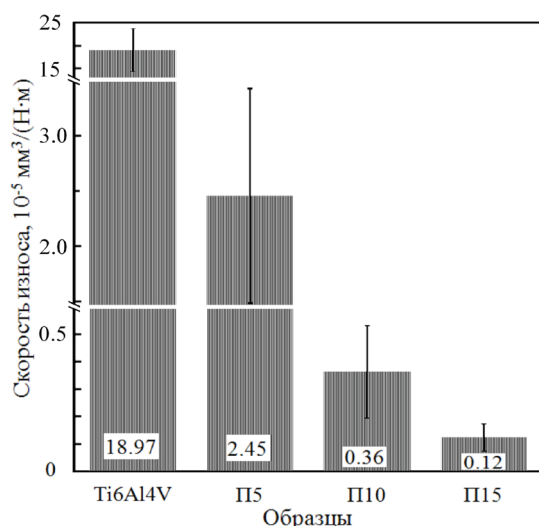
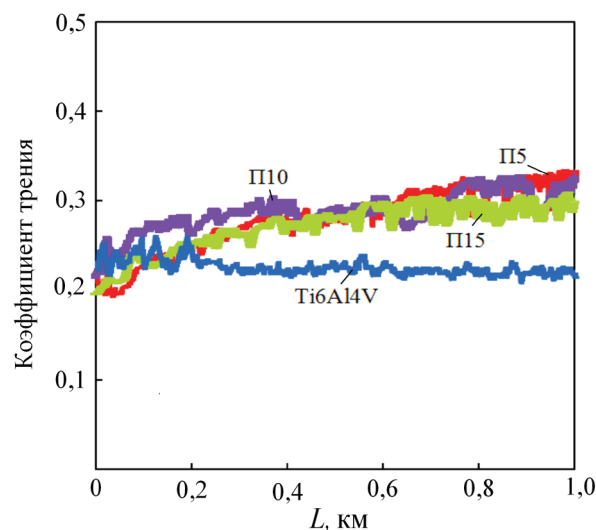


Рис. 6. Распределение микротвердости по сечению образцов с покрытиями

Fig. 6. Microhardness distribution along the cross section of coated samples



а



б

Рис. 7. Скорость износа (а) и коэффициент трения (б) Ti-Al-Si-C покрытий по сравнению со сплавом Ti6Al4V

Fig. 7. Wear rate (а) and friction coefficient (б) of Ti-Al-Si-C coatings in comparison to Ti6Al4V alloy

образца характерна самая низкая скорость износа при сухом трении. Таким образом, можно сделать заключение, что несмотря на рост коэффициента трения нанесение электроискровых Ti-Al-Si-C покрытий на титановый сплав Ti6Al4V дает положительный эффект по повышению его стойкости к механическому истиранию.

Выводы

Методом электроискрового легирования на титановый сплав Ti6Al4V нанесены композиционные покрытия с использованием в качестве легирующего (анодного) материала сплавов, полученных спеканием порошков интерметаллида Ti_3Al с 5...15 вес.% добавкой карбида кремния SiC. Установлено, что в ходе переноса вещества с анода на титановую подложку состав электродных материалов меняется, в результате осажденные поверхностные слои содержат алюминиды Ti_3Al и TiAl , карбид титана TiC и силицид титана Ti_5Si_3 . Результаты испытаний показали, что электроискровые покрытия позволяют повысить жаростойкость титанового сплава в 1,4...2,7 раза, улучшить его коррозионную стойкость, о чем свидетельствует рост поляризационного сопротивления в два раза, а также повысить твердость 2,5...5 раз и снизить скорость износа при сухом трении скольжения приблизительно в 160 раз.

Список литературы

1. Ganjeh E., Sarkhosh H. Microstructural, mechanical and fractographical study of titanium-CP and Ti-6Al-4V similar brazing with Ti-based filler // Materials Science and Engineering A. – 2013. – Vol. 559. – P. 119–129. – doi: 10.1016/j.msea.2012.08.043.
2. Joining of zirconia and Ti6Al4V using a Ti-based amorphous filler / Y.H. Liu, J.D. Hu, Y.P. Zhang, Z.X. Guo, Y. Yang // Journal of Materials Science and Technology. – 2007. – Vol. 27. – P. 4983–4993. – doi: 10.1016/S1005-0302(11)60121-7.
3. Oxidation behaviour of plasma surface alloying on Ti6Al4V alloy / D.-B. Wei, P.-Z. Zhang, Z.-J. Yao, X.-F. Wei, J.-T. Zhou, X.-H. Chen // Surface Engineering. – 2018. – Vol. 34. – P. 14–21. – doi: 10.1179/1743294415Y.0000000095.
4. Martini C., Ceschini L. A comparative study of the tribological behaviour of PVD coatings on the Ti-6Al-4V alloy // Tribology International. – 2011. – Vol. 44. – P. 297–308. – doi: 10.1016/j.triboint.2010.10.031.
5. Optimizing the tribological behavior of tantalum carbide coating for the bearing in total hip joint replacement / S. Du, K. Zhang, M. Wen, Y. Qin, R. Li, H. Jin, X. Bao, P. Ren, W. Zheng // Vacuum. – 2018. – Vol. 150. – P. 222–231. – doi: 10.1016/j.vacuum.2018.01.050.
6. Effect of CeO_2 on microstructure and wear resistance of TiC bioinert coatings on Ti6Al4V alloy by laser cladding / T. Chen, D. Liu, F. Wu, H. Wang // Materials. – 2018. – Vol. 11, iss 1. – P. 1–14. – doi: 10.3390/ma11010058.

7. Structure and tribological properties of TiSiCN coating on Ti6Al4V by arc ion plating / J. Li, Y. Wang, Y. Yao, Y. Wang, L. Wang // *Thin Solid Films*. – 2017. – Vol. 644. – P. 115–119. – doi: 10.1016/j.tsf.2017.09.053.
8. Synthesis and characterization of Ni60-hBN high temperature self-lubricating anti-wear composite coatings on Ti6Al4V alloy by laser cladding / X.-L. Lu, X.-B. Liu, P.-C. Yu, S.-J. Qiao, Y.-J. Zhai, M.-D. Wang, Y. Chen, D. Xu // *Optics & Laser Technology*. – 2016. – Vol. 78. – P. 87–94. – doi: 10.1016/j.optlastec.2015.10.005.
9. Structure and tribological behavior of GLCH/nitride coupled coatings on Ti6Al4V by nitriding and magnetron sputtering / R. Niu, J. Li, Y. Wang, J. Chen, Q. Xue // *Diamond & Related Materials*. – 2016. – Vol. 64. – P. 70–79. – doi: 10.1016/j.diamond.2016.01.015.
10. Compositions and tribological properties of PEO coatings on Ti6Al4V alloy / Y.K. Qin, D.S. Xiong, J.L. Li, R. Tyagi // *Surface Engineering*. – 2017. – Vol. 33. – P. 895–902. – doi: 10.1179/1743294414Y000000412.
11. Plasma-sprayed Ti6Al4V alloy composite coatings reinforced with in situ formed TiB-TiN / A. Anand, M. Das, B. Kundu, V.K. Balla, S. Bodhak, S. Gangadharan // *Journal of Thermal Spray Technology*. – 2017. – Vol. 26. – P. 2013–2019. – doi: 10.1007/s11666-017-0651-5.
12. Characterization of microstructure and wear resistance of PEO coatings containing various microparticles on Ti6Al4V alloy / X. Li, C. Dong, Q. Zhao, Y. Pang, F. Cheng, S. Wang // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2018. – Vol. 27. – P. 1642–1653. – doi: 10.1007/s11665-018-3249-2.
13. Effect of heat treatment on residual stress and wear behaviors of the TiNi/Ti₂Ni based laser cladding composite coatings / Y.-F. Tao, J. Li, Y.-H. Lv, L.-F. Hu // *Optics and Laser Technology*. – 2017. – Vol. 97. – P. 379–389. – doi: 10.1016/j.optlastec.2017.07.029.
14. Tribological properties in seawater for Ti/TiCN coatings on Ti6Al4V alloy by arc ion plating with different carbon contents / J.-L. Li, G.-Y. Cai, H.-S. Zhong, Y.-X. Wang, J.-M. Chen // *Rare Metals*. – 2016. – Vol. 36. – P. 858–864. – doi: 10.1007/s12598-016-0802-8.
15. In-situ integrated fabrication of Ti-Ni coating during hot isostatic pressing of Ti6Al4V parts: Microstructure and tribological behavior / C. Cai, B. Song, Q. Wei, P. Xue, S. Wen, J. Liu, Y. Shi // *Surface and Coatings Technology*. – 2015. – Vol. 280. – P. 194–200. – doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.09.007.
16. Characterizations of anodic oxide films formed on Ti6Al4V in the silicate electrolyte with sodium polyacrylate as an additive / J. Wang, Y. Ma, J. Guan, D. Zhang // *Surface and Coatings Technology*. – 2018. – Vol. 338. – P. 14–21. – doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.01.076.
17. Plasma nitriding of Ti6Al4V alloy and AISI316 steel substrates using D.C. glow discharges under a triode configuration / J.C. Avelar-Batista, E. Spain, J. Housden, A. Matthews, G.G. Fuentes // *Surface and Coatings Technology*. – 2005. – Vol. 200. – P. 1954–1961. – doi: 10.1016/j.surfcoat.2005.08.037.
18. Rapid preparation of TiC reinforced Ti6Al4V based composites by carburizing method through spark plasma sintering technique / Y.J. Hao, J.X. Liu, J.C. Li, S.K. Li, Q.H. Zou, X.W. Chen // *Materials & Design*. – 2015. – Vol. 65. – P. 94–97. – doi: 10.1016/j.matdes.2014.09.008.
19. Influence of different plasma nitriding treatments on the wear and crack behavior of forging tools evaluated by Rockwell indentation and scratch tests / Z.K. Chang, X.S. Wan, Z.L. Pei, J. Gong, C. Sun // *Surface and Coatings Technology*. – 2011. – Vol. 205. – P. 4690–4696. – doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.07.053.
20. Characterization of Ti-C-N coatings deposited on Ti6Al4V for biomedical applications / V.S. Viteri, M.G. Barandika, U.R. Gopegui, R. Bayón, C. Zubizarreta, X. Fernández, A. Igartua // *Journal of Inorganic Biochemistry*. – 2012. – Vol. 117. – P. 359–366. – doi: 10.1016/j.jinorgbio.2012.09.012.
21. Microstructure and properties of titanium aluminides on Ti6Al4V titanium alloy produced by chemical vapor deposition method / R. Sitek, J. Kaminski, J. Borysiuk, H. Matysiak, K. Kubiak, K.J. Kurzydowski // *Intermetallics*. – 2013. – Vol. 36. – P. 36–44. – doi: 10.1016/j.intermet.2012.12.017.
22. Исследование износостойкости и жаростойкости электроискровых Ti-Al-покрытий на титановом сплаве / С.А. Пячин, А.А. Бурков, Т.Б. Ершова, Н.М. Власова, М.А. Теслина, Е.Р. Зайкова // *Заготовительные производства в машиностроении*. – 2016. – № 8. – С. 37–44.
23. Preparation and microstructure of CuNiTiZr medium-entropy alloy coatings on TC11 substrate via electrospray – computer numerical control deposition process / X.-R. Wang, Z.-Q. Wang, W.-S. Li, T.-S. Lin, P. He, C.-H. Tong // *Materials Letters*. – 2017. – Vol. 197. – P. 143–145. – doi: 10.1016/j.matlet.2017.03.109.
24. *Leyens C., Peters M., Kaysser W.A.* Intermetallic Ti-Al coatings for protection of titanium alloys: oxidation and mechanical behavior // *Surface and Coatings Technology*. – 1997. – Vol. 94–95. – P. 34–40. – doi: 10.1016/S0257-8972(97)00472-6.
25. The use of titanium aluminides to form electric-spark coatings / S.A. Pyachin, T.B. Ershova, A.A. Burkov, N.M. Vlasova, V.S. Komarova // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. – 2016. – Vol. 57. – P. 266–272. – doi: 10.3103/S1067821216030135.
26. *Верхотуров А.Д.* Физико-химические основы процесса электроискрового легирования метал-

лических поверхностей. – Владивосток: Дальнаука, 1992. – 180 с.

27. Влияние добавок оксидов и карбидов металлов на свойства интерметаллидных Ti_3Al электроискровых покрытий / С.А. Пячин, А.А. Бурков, Н.М. Власова, Е.А. Кириченко // Фундаментальные

проблемы современного материаловедения. – 2016. – Т. 13, № 2. – С. 168–173.

28. *Kofstad P., Hauffe K., Kjöllesdal H.* Investigation on the oxidation mechanism of titanium // *Acta Chemica Scandinavica*. – 1958. – Vol. 12. – P. 239–266.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

© 2018 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



Improvement of Anti-corrosion and Tribotechnical Properties of Ti6Al4V Alloy by Deposition of Spark Ti-Al-Si-C Coatings

Alexander Burkov^{a,*}, Sergey Pyachin^b, Nuria Vlasova^c, Ivan Astapov^d, Maria Kulik^e

Institute for Material Studies, Khabarovsk Scientific Center, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences, 153 Tikhookeanskaya st., Khabarovsk, 680042, Russian Federation

^a <https://orcid.org/0000-0002-5636-4669>, burkovalex@mail.ru, ^b <https://orcid.org/0000-0003-0589-0279>, pyachin@mail.ru,

^c <https://orcid.org/0000-0003-0198-0912>, vlasova64@yandex.ru, ^d <https://orcid.org/0000-0003-2919-2520>, immaterial_khv@mail.ru,

^e <https://orcid.org/0000-0002-4857-1887>, marijka80@mail.ru

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 21 May 2018

Revised: 26 June 2018

Accepted: 05 July 2018

Available online: 15 September 2018

Keywords:

Titanium alloy

Coating

Electrospark deposition

Titanium aluminide

Silicon carbide

Wear resistance

Corrosion resistance

ABSTRACT

Relevance. The titanium alloy Ti6Al4V is widely used in aerospace and medical industries, due to its high specific strength, ductility and corrosion resistance. However, the use of Ti6Al4V alloy in some important structural elements is limited due to its relatively low oxidation resistance and high viscosity during wear. **The purpose** of the study is to investigate the increase in the oxidation resistance of the titanium alloy Ti6Al4V at high temperatures and dry sliding wear, by applying Ti-Al-Si-C composite protective layers. The coatings obtained by the method of spark deposition using electrodes made in the form of rods by sintering Ti₃Al aluminide powders with 5–15 wt% SiC carbide additives are investigated. **Materials and methods.** The phase composition of the coatings is studied by X-ray diffraction analysis. Corrosion tests of the coatings are presented by a study of oxidation resistance at a temperature of 900 °C for ~ 62 hours and potentiodynamic tests in 3.5% NaCl solution. The microhardness of the deposited layers is determined by Vickers indentation at the load of 0.5 N. The wear resistance and coefficient of friction of the coatings are determined in the dry sliding mode versus to high-speed steel R6M5 at a sliding speed of 12 m / s and a load of 25 N. **Results and discussion.** Electrode materials with addition of Ti₃Al intermetallics contained titanium carbide TiC, titanium silicide TiSi₂ and complex carbide Ti₄Al₂C₂. According to the analysis of kinetic mass transfer curves, the optimum deposition time of the spark Ti-Al-Si-C coatings for Ti6Al4V alloy is 4 min/cm². It is established that the basis of coatings is composed of intermetallics Ti₃Al and TiAl. In addition, it includes TiC carbide and Ti₃Si₃ titanium silicide, the content of which increases with increasing the concentration of the SiC additive in the initial composition of the powder mixture. The oxidation resistance of Ti6Al4V alloy with a composite coating obtained from Ti₃Al with the addition of 5 wt% silicon carbide was 2.7 times higher than that without coating. According to the results of potentiodynamic tests, it was concluded that Ti₃Al coating with a 15 wt% SiC additive had the best anticorrosion characteristics. This coating allows decreasing the wear rate of the titanium alloy Ti6Al4V from $1.9 \cdot 10^{-4}$ to $1.2 \cdot 10^{-6}$ mm³/(Nm). The hardness of coatings was in the range of 10...22 GPa.

For citation: Burkov A.A., Pyachin S.A., Vlasova N.M., Astapov I.A., Kulik M.A. Improvement of anti-corrosion and tribotechnical properties of Ti6Al4V alloy by deposition of spark Ti-Al-Si-C coatings. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2018, vol. 20, no. 3, pp. 85–96. doi:10.17212/1994-6309-2018-20.3-85-96. (In Russian).

References

1. Ganjeh E., Sarkhosh H. Microstructural, mechanical and fractographical study of titanium-CP and Ti-6Al-4V similar brazing with Ti-based filler. *Materials Science and Engineering A*, 2013, vol. 559, pp. 119–129. doi: 10.1016/j.msea.2012.08.043.

* Corresponding author

Burkov Alexander A., Ph.D. (Physics),
 Institute for Material Studies, Khabarovsk Scientific Center,
 Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences,
 153 Tikhookeanskaya st.,
 680042, Khabarovsk, Russian Federation
 Tel.: 8 (914) 1618954, e-mail: burkovalex@mail.ru



2. Liu Y.H., Hu J.D., Zhang Y.P., Guo Z.X., Yang Y. Joining of zirconia and Ti6Al4V using a Ti-based amorphous filler. *Journal of Materials Science and Technology*, 2007, vol. 27, pp. 4983–4993. doi: 10.1016/S1005-0302(11)60121-7.
3. Wei D.-B., Zhang P.-Z., Yao Z.-J., Wei X.-F., Zhou J.-T., Chen X.-H. Oxidation behaviour of plasma surface alloying on Ti6Al4V alloy. *Surface Engineering*, 2018, vol. 34, pp. 14–21. doi: 10.1179/1743294415Y.0000000095.
4. Martini C., Ceschini L. A comparative study of the tribological behaviour of PVD coatings on the Ti–6Al–4V alloy. *Tribology International*, 2011, vol. 44, pp. 297–308. doi: 10.1016/j.triboint.2010.10.031.
5. Du S, Zhang K., Wen M., Qin Y., Li R., Jin H., Bao X., Ren P., Zheng W. Optimizing the tribological behavior of tantalum carbide coating for the bearing in total hip joint replacement. *Vacuum*, 2018, vol. 150, pp. 222–231. doi: 10.1016/j.vacuum.2018.01.050.
6. Chen T., Liu D., Wu F., Wang H. Effect of CeO₂ on microstructure and wear resistance of TiC bioinert coatings on Ti6Al4V alloy by laser cladding. *Materials*, 2018, vol. 11, iss. 1, pp. 1–14. doi: 10.3390/ma11010058.
7. Li J., Wang Y., Yao Y., Wang Y., Wang L. Structure and tribological properties of TiSiCN coating on Ti6Al4V by arc ion plating. *Thin Solid Films*, 2017, vol. 644, pp. 115–119. doi: 10.1016/j.tsf.2017.09.053.
8. Lu X.-L., Liu X.-B., Yu P.-C., Qiao S.-J., Zhai Y.-J., Wang M.-D., Chen Y., Xu D. Synthesis and characterization of Ni60-hBN high temperature self-lubricating anti-wear composite coatings on Ti6Al4V alloy by laser cladding. *Optics & Laser Technology*, 2016, vol. 78, pp. 87–94. doi: 10.1016/j.optlastec.2015.10.005.
9. Niu R., Li J., Wang Y., Chen J., Xue Q. Structure and tribological behavior of GLCH/nitride coupled coatings on Ti6Al4V by nitriding and magnetron sputtering. *Diamond & Related Materials*, 2016, vol. 64, pp. 70–79. doi: 10.1016/j.diamond.2016.01.015.
10. Qin Y.K., Xiong D.S., Li J.L., Tyagi R. Compositions and tribological properties of PEO coatings on Ti6Al4V alloy. *Surface Engineering*, 2017, vol. 33, pp. 895–902. doi: 10.1179/1743294414Y.00000000412.
11. Anand A., Das M., Kundu B., Balla V.K., Bodhak S., Gangadharan S. Plasma-sprayed Ti6Al4V alloy composite coatings reinforced with in situ formed TiB–TiN. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2017, vol. 26, pp. 2013–2019. doi: 10.1007/s11666-017-0651-5.
12. Li X., Dong C., Zhao Q., Pang Y., Cheng F., Wang S. Characterization of microstructure and wear resistance of PEO coatings containing various microparticles on Ti6Al4V alloy. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2018, vol. 27, pp. 1642–1653. doi: 10.1007/s11665-018-3249-2.
13. Tao Y.-F., Li J., Lv Y.-H., Hu L.-F. Effect of heat treatment on residual stress and wear behaviors of the TiNi/Ti2Ni based laser cladding composite coatings. *Optics and Laser Technology*, 2017, vol. 97, pp. 379–389. doi: 10.1016/j.optlastec.2017.07.029.
14. Li J.-L., Cai G.-Y., Zhong H.-S., Wang Y.-X., Chen J.-M. Tribological properties in seawater for Ti/TiCN coatings on Ti6Al4V alloy by arc ion plating with different carbon contents. *Rare Metals*, 2016, vol. 36, pp. 858–864. doi: 10.1007/s12598-016-0802-8.
15. Cai C., Song B., Wie Q., Xue P., Wen S., Liu J., Shi Y. In-situ integrated fabrication of Ti–Ni coating during hot isostatic pressing of Ti6Al4V parts: Microstructure and tribological behavior. *Surface and Coatings Technology*, 2015, vol. 280, pp. 194–200. doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.09.007.
16. Wang J., Ma Y., Guan J., Zhang D. Characterizations of anodic oxide films formed on Ti6Al4V in the silicate electrolyte with sodium polyacrylate as an additive. *Surface and Coatings Technology*, 2018, vol. 338, pp. 14–21. doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.01.076.
17. Avelar-Batista J.C., Spain E., Housden J., Matthews A., Fuentes G.G. Plasma nitriding of Ti6Al4V alloy and AISI316 steel substrates using D.C. glow discharges under a triode configuration. *Surface and Coatings Technology*, 2005, vol. 200, pp. 1954–1961. doi: 10.1016/j.surfcoat.2005.08.037.
18. Hao Y.J., Liu J.X., Li J.C., Li S.K., Zou Q.H., Chen X.W. Rapid preparation of TiC reinforced Ti6Al4V based composites by carburizing method through spark plasma sintering technique. *Materials & Design*, 2015, vol. 65, pp. 94–97. doi: 10.1016/j.matdes.2014.09.008.
19. Chang Z.K., Wan X.S., Pei Z.L., Gong J., Sun C. Influence of different plasma nitriding treatments on the wear and crack behavior of forging tools evaluated by Rockwell indentation and scratch tests. *Surface and Coatings Technology*, 2011, vol. 205, pp. 4690–4696. doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.07.053.
20. Viteri V.S., Barandika M.G., Gopegui U.R., Bayón R., Zubizarreta C., Fernández X., Igartua A. Characterization of Ti–C–N coatings deposited on Ti6Al4V for biomedical applications. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2012, vol. 117, pp. 359–366. doi: 10.1016/j.jinorgbio.2012.09.012.
21. Sitek R., Kaminski J., Borysiuk J., Matysiak H., Kubiak K., Kurzydowski K.J. Microstructure and properties of titanium aluminides on Ti6Al4V titanium alloy produced by chemical vapor deposition method. *Intermetallics*, 2013, vol. 36, pp. 36–44. doi: 10.1016/j.intermet.2012.12.017.

22. Pyachin S.A., Burkov A.A., Ershova T.B., Vlasova N.M., Teslina M.A., Zaykova E.R. Issledovanie iznosostoičnosti i zharostoičnosti elektroiskrovyykh Ti-Al-pokrytii na titanovom splave [Investigation of wear resistance and heat resistance of electrospray Ti-Al coatings on a titanium alloy]. *Zagotovitel'nyye proizvodstva v mashinostroyenii* = *Blanking productions in mechanical engineering*, 2016, vol. 8, pp. 37–44.
23. Wang X.-R., Wang Z.-Q., Li W.-S., Lin T.-S., He P., Tong C.-H. Preparation and microstructure of CuNiTiZr medium-entropy alloy coatings on TC11 substrate via electrospray – computer numerical control deposition process. *Materials Letters*, 2017, vol. 197, pp. 143–145. doi: 10.1016/j.matlet.2017.03.109.
24. Leyens C., Peters M., Kaysser W.A. Intermetallic Ti-Al coatings for protection of titanium alloys: oxidation and mechanical behavior. *Surface and Coatings Technology*, 1997, vol. 94–95, pp. 34–40. doi: 10.1016/S0257-8972(97)00472-6.
25. Pyachin S.A., Ershova T.B., Burkov A.A., Vlasova N.M., Komarova V.S. The use of titanium aluminides to form electric-spark coatings. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 2016, vol. 57, pp. 266–272. doi: 10.3103/S1067821216030135.
26. Verkhoturov A.D. *Fiziko-khimicheskie osnovy protsessa elektroiskrovogo legirovaniya metallicheskih poverkhnostei* [Physico-chemical basis of the process of electrospray alloying of metal surfaces]. Vladivostok, Dal'nauka Publ., 1992. 180 p.
27. Pyachin S.A., Burkov A.A., Vlasova N.M., Kidichenko E.A. Vliyanie dobavok oksidov i karbidov metallov na svoystva intermetallidnykh Ti3Al elektroiskrovyykh pokrytii [Effect of additives of metal oxides and carbides on the properties of intermetallic Ti3Al electrospray coatings]. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya* = *Basic Problems of Material Science*, 2016, vol. 13, pp. 168–173.
28. Kofstad P., Hauffe K., Kjöllesdal H. Investigation on the oxidation mechanism of titanium. *Acta Chemica Scandinavica*, 1958, vol. 12, pp. 239–266.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

© 2018 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/>).