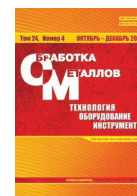




## Обработка металлов (технология • оборудование • инструменты)

Сайт журнала: [http://journals.nstu.ru/obrabotka\\_metallov](http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov)



### Осаждение силицида титана на нержавеющую сталь AISI304

Александр Бурков<sup>1, а,\*</sup>, Валерия Крутикова<sup>2, б</sup>

<sup>1</sup> Хабаровский Федеральный исследовательский центр Институт материаловедения ДВО РАН, ул. Тихоокеанская, 153, 680042, г. Хабаровск, Россия

<sup>2</sup> Институт тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина ДВО РАН, ул. Ким Ю. Чена, 65, 680000, г. Хабаровск, Россия

<sup>а</sup> <https://orcid.org/0000-0002-5636-4669>, burkovalex@mail.ru, <sup>б</sup> <https://orcid.org/0000-0001-9977-2809>, nm32697@gmail.com

#### ИНФОРМАЦИЯ О СТАТЬЕ

УДК 621.762; 62-408.2

##### История статьи:

Поступила: 02 августа 2022  
Рецензирование: 06 сентября 2022  
Принята к печати: 08 сентября 2022  
Доступно онлайн: 15 декабря 2022

##### Ключевые слова:

Покрытие  
Электроискровое легирование  
Нержавеющая сталь AISI304  
Силицид титана  $Ti_5Si_3$   
Коэффициент трения  
Коррозия  
Жаростойкость  
Износ  
Микротвердость

##### Финансирование:

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ХФИЦ ИМ ДВО РАН, тема номер FWUW-2022-0006.

##### Благодарности:

Исследования частично выполнены на оборудовании ЦКП «Структура, механические и физические свойства материалов» (соглашение с Минобрнаукой № 13.ЦКП.21.0034).

#### АННОТАЦИЯ

**Введение.** Металлокерамические покрытия на основе силицида титана привлекательны для защиты нержавеющей стали AISI304 от износа, коррозии и высокотемпературного окисления. **Цель работы.** Изучение структуры поверхностного слоя нержавеющей стали AISI 304 после ЭИЛ в смеси титановых гранул с порошком кремния и исследование жаростойкости, коррозионных и триботехнических свойств полученных покрытий. **Методика исследований.** Получены Fe-Ti-Si-покрытия на нержавеющей стали AISI304 электроискровой обработкой нелокализованным электродом, состоящим из титановых гранул и 2,6...6 об.% смеси порошков титана и кристаллического кремния. **Результаты и обсуждение.** Показано, что стабильный положительный привес катода наблюдается, когда доля кремния в порошковой смеси не превышает 32 %. В фазовом составе покрытий присутствовали: твердый раствор хрома в железе, силицид титана  $Ti_5Si_3$ , титан и кремний, что подтверждается данными энергодисперсионного анализа. Твердость Ti-Si-покрытий находилась в диапазоне от 10,05 до 12,86 ГПа, что выше, чем у стали AISI304 в 5–6 раз. Коэффициент трения покрытий был примерно на 20 % ниже по сравнению со сталью AISI304 и находился в пределах 0,71...0,73. Испытания на износ в режиме сухого скольжения показали, что Ti-Si-покрытия могут повысить износостойкость стали AISI304 до 6 раз. Жаростойкость покрытий при температуре 900 °C была от 7 до 12 раз выше по сравнению со сталью AISI304. Проведенные исследования показали, что новые электроискровые Fe-Ti-Si-покрытия позволяют повысить коррозионную устойчивость, жаростойкость и твердость, а также снизить коэффициент трения и износ поверхности нержавеющей стали AISI304.

**Для цитирования:** Бурков А.А., Крутикова В.О. Осаждение силицида титана на нержавеющую сталь AISI304 // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2022. – Т. 24, № 4. – С. 127–137. – DOI: 10.17212/1994-6309-2022-24.4-127-137.

### Введение

Аустенитная нержавеющая сталь AISI 304 используется в химической и аэрокосмической промышленности, атомной энергетике, медицине и других областях благодаря высокой кор-

розионной стойкости [1]. Однако она сильно подвержена износу из-за сравнительно низкой твердости (~200 HV) [2]. Кроме того, сталь AISI 304 начинает активно окисляться при температурах выше 800 °C, а также подвержена питтинговой коррозии в электролитах [3]. Нанесение твердых и антикоррозионных покрытий на поверхность нержавеющей стали AISI 304 призвано уменьшить эти недостатки и расширить сферу ее применения.

#### \*Адрес для переписки

Бурков Александр Анатольевич, к.ф.-м.н., с.н.с.  
Институт материаловедения ХФИЦ ДВО РАН,  
ул. Тихоокеанская, 153  
680042, г. Хабаровск, Россия  
Тел.: +79141618954, e-mail: burkovalex@mail.ru

Металлокерамические (МК) материалы являются разновидностью металлматричных композитов и сочетают в своем составе металлическую матрицу, армированную частицами керамики. Керамические фазы обеспечивают высокую твердость, а относительно мягкая матрица удерживает керамику и придает такой композиции высокую трещиностойкость и прочность. МК материалы обладают высокой устойчивостью к абразивным воздействиям [4]. Существует два пути получения МК структуры: внедрение керамических частиц в металлическую матрицу или кристаллизация твердых фаз из расплава [5]. МК покрытия привлекают большое внимание исследователей из-за их высокой твердости, износостойкости и коррозионной устойчивости [6]. Одним из перспективных армирующих соединений является силицид титана  $Ti_5Si_3$ , обладающий высокой температурой плавления, высокой жаропрочностью и стойкостью к высокотемпературному окислению [7,8]. Так, в работе [9] показано, что покрытие с  $Ti_5Si_3$  сохранялось в условиях циклического окисления при 900 °С в течение 1000 ч. Благодаря сильной ковалентной атомной связи  $Ti_5Si_3$  обладает высокой твердостью и устойчив в условиях абразивного и адгезионного изнашивания [10].

Ранее мы показали возможность одностадийного нанесения покрытий на основе силицида титана  $Ti_5Si_3$  электроискровой обработкой (ЭИЛ) титанового сплава нелокализованным анодом из титановых гранул с добавлением порошка кристаллического кремния [11]. Полученные покрытия обладали высокой износостойкостью и жаростойкостью при температуре 900 °С. Было показано, что фаза  $Ti_5Si_3$  формируется при взаимодействии кремния с расплавом титана в микроанне разряда. Причем данное взаимодействие может происходить как на поверхности гранул, так и на титановом катоде. В случае обработки стали AISI 304 может реализовываться только первый вариант, поэтому ключевую роль будет играть перенос Ti-Si материала с титановых гранул на поверхность нержавеющей стали. Как известно, в основе ЭИЛ лежит явление полярного переноса материала с анода на катод, который заключается в выбросе очень горячих микрочастиц электродного материала в микроанну расплава на катоде, перемешиванию этих материалов и быстрому застыванию после окон-

чания разряда [12]. Полярный перенос соблюдается, если эрозия анода превышает эрозию катода в процессе ЭИЛ. От степени полярности будет зависеть доля элементов анода в покрытии и его толщина. Критерий полярности положительно коррелирует с теплофизическими свойствами материалов электродной пары, однако кроме этого на него влияет множество факторов [13]. Поэтому установление полярного переноса и его степени достигается эмпирическим путем. Целью настоящей работы является изучение структуры поверхностного слоя нержавеющей стали AISI 304 после ЭИЛ в смеси титановых гранул с порошком кремния и исследование жаростойкости, коррозионных и триботехнических свойств полученных покрытий.

### Методика исследований

Предварительные эксперименты показали, что в случае анодной смеси из титановых гранул и порошка кремния положительный привес катода не наблюдался. Для достижения положительного привеса катода в анодную смесь постепенно добавлялся титановый порошок, поскольку он обладает лучшей электропроводностью по сравнению с кремнием. Частицы титана выполняют функцию контактных мостиков среди частиц кремния и снижают сопротивление системы. Содержание титанового порошка в шихте постепенно повышали, пока не начал наблюдаться стабильный привес катода. Таким образом, концентрация кремния в порошковой смеси составила 31,6 об.%. Гранулы из титанового сплава ВТ1-00 и порошковая шихта в различных соотношениях (табл. 1) засыпались в металлический контейнер, подсоединенный к положительному выводу генератора импульсов, и соответственно гранулы выступали в качестве анода. Порошок кремния марки ПК имел средний размер частиц 10 мкм. Покрытия наносились на подложку из нержавеющей стали AISI304 в форме цилиндра диаметром 12 мм и высотой 10 мм (табл. 2). Подложка подключалась к отрицательному выводу генератора импульсов. Генератор разрядных импульсов IMES-40 вырабатывал импульсы тока прямоугольной формы амплитудой 110 А при напряжении 30 В и длительностью 100 мкс с периодом 1000 мкс. В рабочий объем контейнера подавался аргон со скоростью 10 л/мин для

Таблица 1

Table 1

**Состав анодных смесей, обозначения и характеристики покрытий**  
**Composition of anode mixtures, designations and characteristics of coatings**

Обозначение образцов / Designation of samples	Состав порошковой шихты, об.% / Composition of powder mixture, vol.%		Содержание шихты в анодной смеси, об.% / Charge content in the anode mixture, vol.%	Содержание гранул BT1-00, об.% / The content of granules BT1-00, vol.%	Толщина покрытий, мкм Thickness, $\mu\text{m}$
	Si	Ti			
Si2.6	31,6	68,4	2,633	97,367	24,8 $\pm$ 7,9
Si6.0			6,048	93,952	21,7 $\pm$ 11,2

Таблица 2

Table 2

**Химический состав стали AISI304**  
**Chemical composition of AISI304 steel**

Элемент / Element	Fe	Cr	Ni	Mn	Cu	P	C	S
Концентрация, вес. % Concentration, wt. %	66,3...74	18	8	$\leq 2$	$\leq 1$	$\leq 0,045$	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$

предотвращения азотирования титана. Схема установки для электроискрового осаждения покрытий нелокализованным электродом подробно описана в работах [14, 15].

Структуру покрытий изучали с применением растрового электронного микроскопа (СЭМ) Sigma 300 VP, оснащенного энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) INCA Energy. Фазовый состав покрытий определяли с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 в  $\text{Cu-K}\alpha$ -излучении. Микротвердость покрытий измерялась на твердомере ПМТ-3М при нагрузке 0,5 Н по методу Виккерса. Износостойкость и коэффициент трения покрытий исследовались по стандарту ASTM G99 – 17 по схеме «стержень на диске». Испытания проводились в режиме сухого скольжения с применением контртела в виде диска из быстрорежущей стали Р6М5 на скорости 0,47  $\text{мс}^{-1}$  при нагрузке 10 Н в течение 600 с. Поляризационные испытания проводились в трехэлектродной ячейке после 30-минутной выдержки образцов в 3,5 %-м растворе NaCl в условиях естественной аэрации при комнатной температуре до установления стационарного значения потенциала коррозии. Сканирование

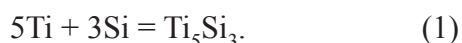
производилось с использованием потенциостата Р-2Х (Элинс, Россия) со скоростью 10  $\text{мВ} \cdot \text{с}^{-1}$  в диапазоне от  $-1,5$  до  $0,5$  В. Площадь контакта образцов с раствором электролита равнялась  $1 \text{ см}^2$ . Контрэлектрод представлял собой спаренный платиновый электрод «ЭТП-02», электродом сравнения являлся стандартный хлорсеребряный электрод, а в качестве рабочего электрода использовали образцы с покрытием и сталь AISI304.

Тест на циклическую жаростойкость проводили в печи при температуре 900 °С. Общее время тестирования составляло 100 часов. Образцы выдерживали при заданной температуре и через некоторые промежутки времени ( $\sim 6$  ч) удаляли и охлаждали в эксикаторе до комнатной температуры. Во время испытания все образцы помещались в корундовый тигель для учета массы отслоившихся оксидов. Изменение массы всех образцов измеряли с использованием лабораторных весов с точностью 0,1 мг.

### Результаты и их обсуждение

Покрyтия осаждались в течение 180 с, поскольку при дальнейшей обработке масса подложки начинала снижаться вследствие накопле-

ния дефектов и наступления порога хрупкого разрушения покрытия, характерного для ЭИЛ [16]. Результаты рентгенофазового анализа покрытий показывают наличие фаз феррохрома (Fe-Cr) и гексагонального титана ( $\alpha$ Ti), образующих матрицу покрытия (рис. 1). Силицид титана ( $Ti_5Si_3$ ) и кремний выполняют функцию армирующей керамики. Фаза  $Ti_5Si_3$  образуется при взаимодействии кремния с расплавом титана на поверхности гранул, что сопровождается выделением тепла ( $\Delta H_{298}^0 = -581,2$  кДж/моль) согласно реакции



Характерно, что в рентгеновском спектре покрытий наблюдаются рефлексы кремния, но при этом отсутствуют силициды железа. Это может свидетельствовать о неблагоприятных условиях для формирования ферросилиция в условиях низковольтного электрического разряда вследствие высоких скоростей охлаждения материала после окончания разряда. Этим также объясняется гало, заметное на дифрактограммах покрытий в диапазоне углов  $2\theta$  35...50°, означающее присутствие аморфной фазы в покрытиях. Вследствие этого по результатам рентгенофазового анализа невозможно достоверно судить о

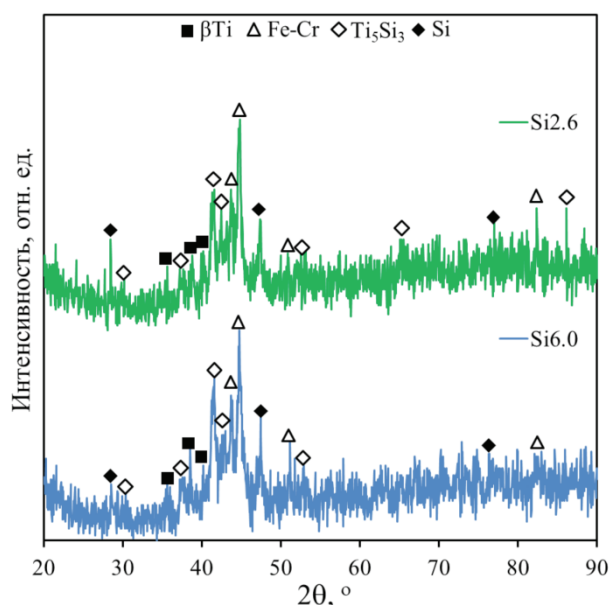


Рис. 1. Участки рентгеновских дифрактограмм Fe-Ti-Si-покрытий на нержавеющей стали AISI304

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of deposited coatings

влиянии концентрации кремния в анодной смеси на содержание силицида титана в покрытиях.

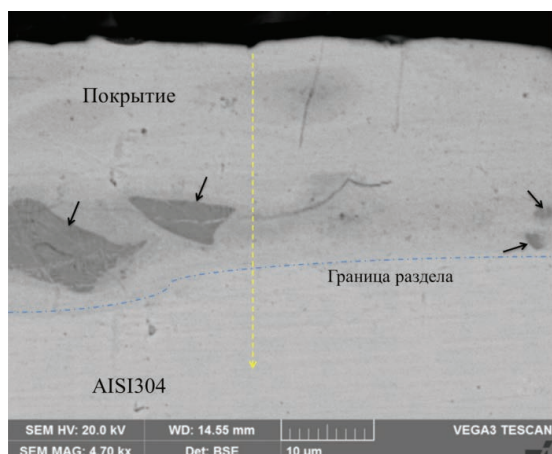
На рис. 2, а показано растровое изображение поперечного сечения покрытия Si2.6. Покрытие имеет более темный оттенок по сравнению с подложкой из-за обогащения кремнием и титаном, которые имеют меньший атомный вес по сравнению с элементами стали AISI304. Между осажденным слоем и подложкой нет четких границ и продольных трещин, что указывает на хорошую адгезию Fe-Ti-Si-покрытия к стали AISI304. По данным энергодисперсионного анализа (рис. 2, б) в составе покрытия преобладают железо и хром из подложки, что соответствует данным рентгенофазового анализа (см. рис. 1). Концентрация титана и кремния, растворенных в матрице покрытия, находилась в диапазоне от 5 до 20 ат.%. В структуре покрытия встречаются темные включения (рис. 2, в). По данным их ЭДС анализа соотношение титана к кремнию составляет 49,3 к 31,8, что соответствует силициду титана  $Ti_5Si_3$  (рис. 2, г). Микроструктура включений представлена столбчатыми кристаллитами, что соответствует микроструктуре Ti-Si-покрытий на титановом сплаве [11]. С ростом концентрации порошка в анодной смеси с 2,6 до 6 об.% средняя толщина покрытий снизилась с 24,8 до 21,7 мкм (см. табл. 1).

На рис. 3 показаны поляризационные диаграммы Fe-Ti-Si-покрытий и стали AISI304 в 3,5 % растворе NaCl при комнатной температуре. На основе этих данных были рассчитаны плотность тока коррозии  $I_{corr}$ , потенциал коррозии  $E_{corr}$  и сопротивление поляризации  $R_p$  (табл. 3).  $R_p$  было рассчитано с использованием упрощенного выражения

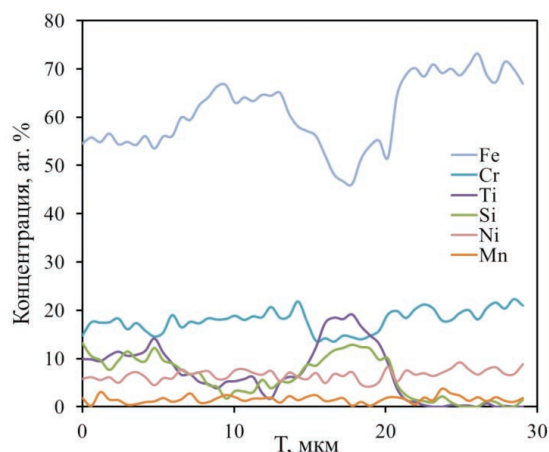
$$R_p = \frac{b_a b_c}{2,303 I_{corr} (b_a + b_c)}, \quad (2)$$

где  $b_a$  и  $b_c$  – это наклоны тафелевского участка анодной и катодной кривых соответственно. Из табл. 3 следует, что потенциалы коррозии были близкими для обоих покрытий и значительно больше, чем у нержавеющей стали AISI304. Это говорит о том, что Fe-Ti-Si-покрытия позволяют снизить активность поверхности нержавеющей стали к самопроизвольной коррозии. Плотность тока коррозии покрытий была от 1,8 до 2,1 раз

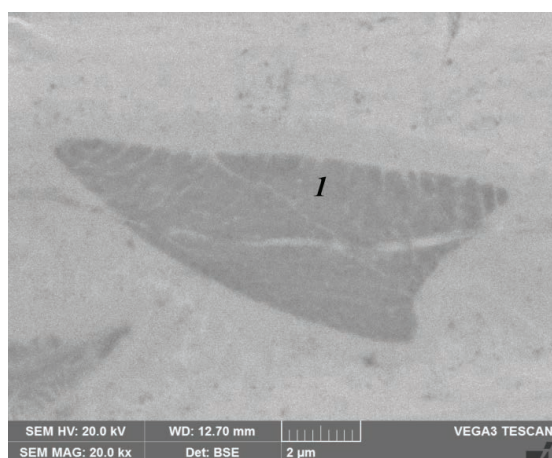




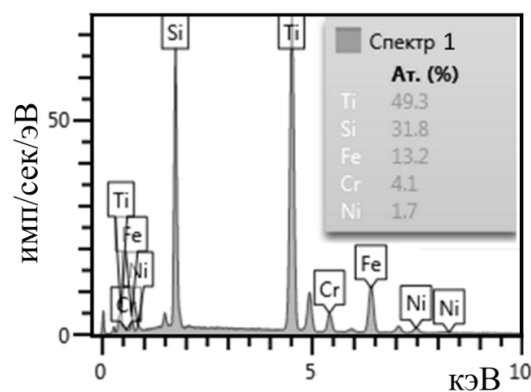
а



б



в



г

Рис. 2. СЭМ-изображения поперечного сечения покрытия Si2.6 в режиме обратно-отраженных электронов при увеличениях 4,7X (а) и 20X (в); ЭДС-распределение элементов по глубине покрытия (б) и энергодисперсионный спектр точки 1 (г). Черными стрелками указаны включения силицида титана

Fig. 2. SEM-image of the cross-section of the Si2.6 coating in the back scattered electrons mode at magnifications of 4.7X (a) and 20X (v); EDS-distribution of elements over the coating depth (б) and EDS spectrum of point 1 (г). The black arrows indicate inclusions of titanium silicide

ниже, чем у нержавеющей стали AISI304 (табл. 3). Образец Si2.6 показал самый высокий потенциал коррозии и самую низкую плотность тока коррозии. Рассчитанное сопротивление поляризации осажденных покрытий было в четыре раза выше по сравнению с исходной сталью AISI304. Несмотря на высокую коррозионную стойкость стали AISI304, обусловленную высоким содержанием хрома (см. табл. 2), можно заключить, что применение электроискровых Fe-Ti-Si-покрытий позволяет значительно улучшить ее антикоррозионные свойства.

На рис. 4, а показаны средние значения микротвердости, измеренные на поверхности покры-

тий. С ростом кремния в анодной смеси твердость покрытий снизилась с 12,86 до 10,05 ГПа. Таким образом, нанесение Fe-Ti-Si-покрытий позволяет значительно повысить твердость поверхности стали AISI304 (1,9 ГПа). Высокая твердость покрытий обусловлена в первую очередь наличием фазы  $Ti_5Si_3$ , твердость которой составляет 9,5 ГПа [17, 18]. Более высокая твердость нанесенных покрытий объясняется измельчением структуры вплоть до аморфного состояния из-за высоких скоростей охлаждения материала после завершения разряда при ЭИЛ [19].

На рис. 4, б показана динамика коэффициента трения покрытий по сравнению с нержа-

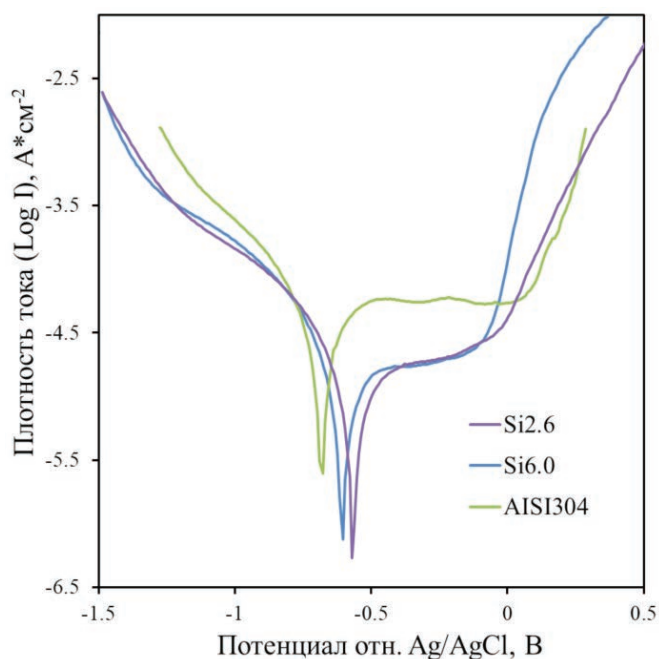


Рис. 3. Тафелевские поляризационные диаграммы покрытий по сравнению с нержавеющей сталью AISI304

Fig. 3. Tafel polarization diagrams of coatings compared to AISI304 stainless steel

Таблица 3

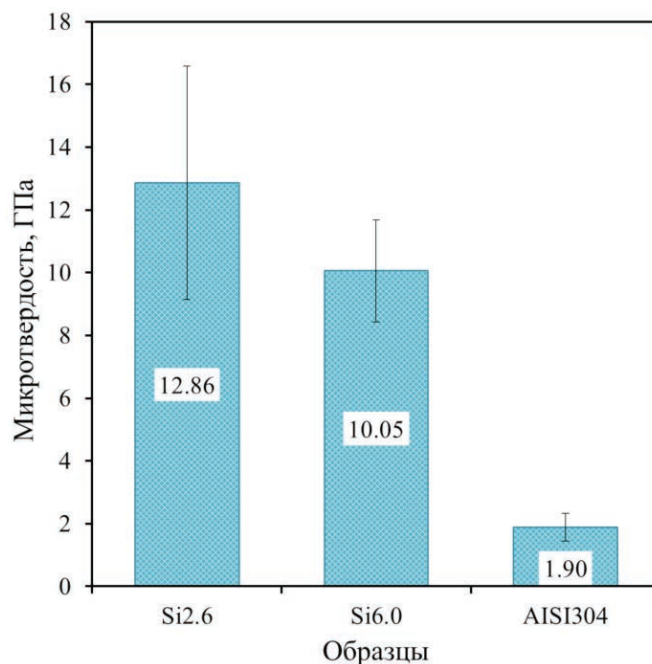
Table 3

**Коррозионные параметры покрытий, рассчитанные по наклонам поляризационных кривых**

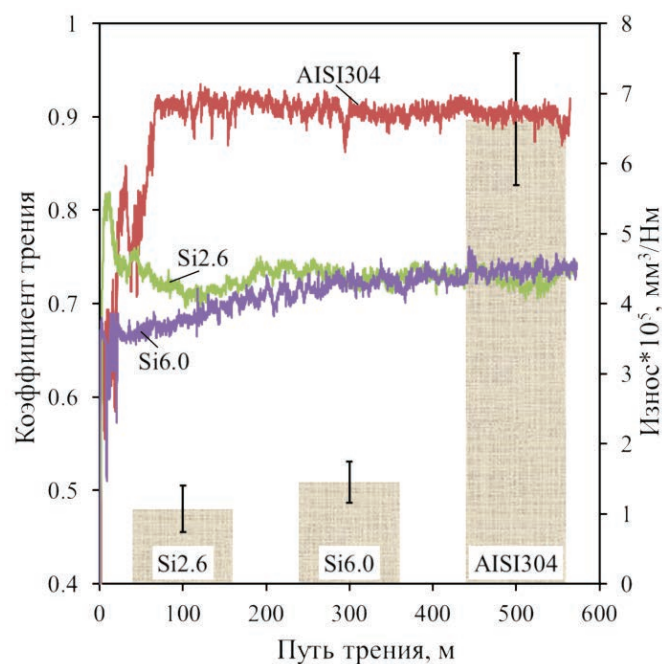
**Corrosion parameters of coatings calculated from the slopes of polarization curves**

Параметры / Parameters	Образцы / Samples		
	AISI304	Si2.6	Si6.0
$E_{\text{corr}}, V$	-0,68	-0,57	-0,603
$I_{\text{corr}}, \mu A$	27,5	13,1	15,1
$R_p, k\Omega$	2,5	10,1	10,7

вующей сталью AISI304. Из него следует, что нанесение Ti-Si-покрытий позволяет снизить коэффициент трения стали AISI304 на 20 % – с 0,9 до 0,73. С ростом содержания кремния в анодной смеси средние значения коэффициента трения слабо снижались с 0,73 до 0,71. С ростом содержания кремния в анодной смеси средние значения износа покрытий возрастали от  $1,07 \cdot 10^{-6}$  до  $1,45 \cdot 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/Н·м, что согласуется с данными по твердости (рис 4, а). В целом нанесение Fe-Ti-Si-покрытий позволя-



а



б

Рис. 4. Микротвердость (а), коэффициент трения и приведенный износ при нагрузке 10Н (б)

Fig. 4. Microhardness (a), coefficient of friction and wear rate at a load of 10N (б)

ет повысить износостойкость поверхности стали AISI304 с 4,6 до 6,2 раз.

На рис. 5, а показано изменение массы образцов с Fe-Ti-Si-покрытиями и стали AISI304 при температуре 900 °С в условиях естественной аэрации. Привес образцов с покрытиями за 100 часов испытаний составил от 23,3 до 37,9 г/м<sup>2</sup>.

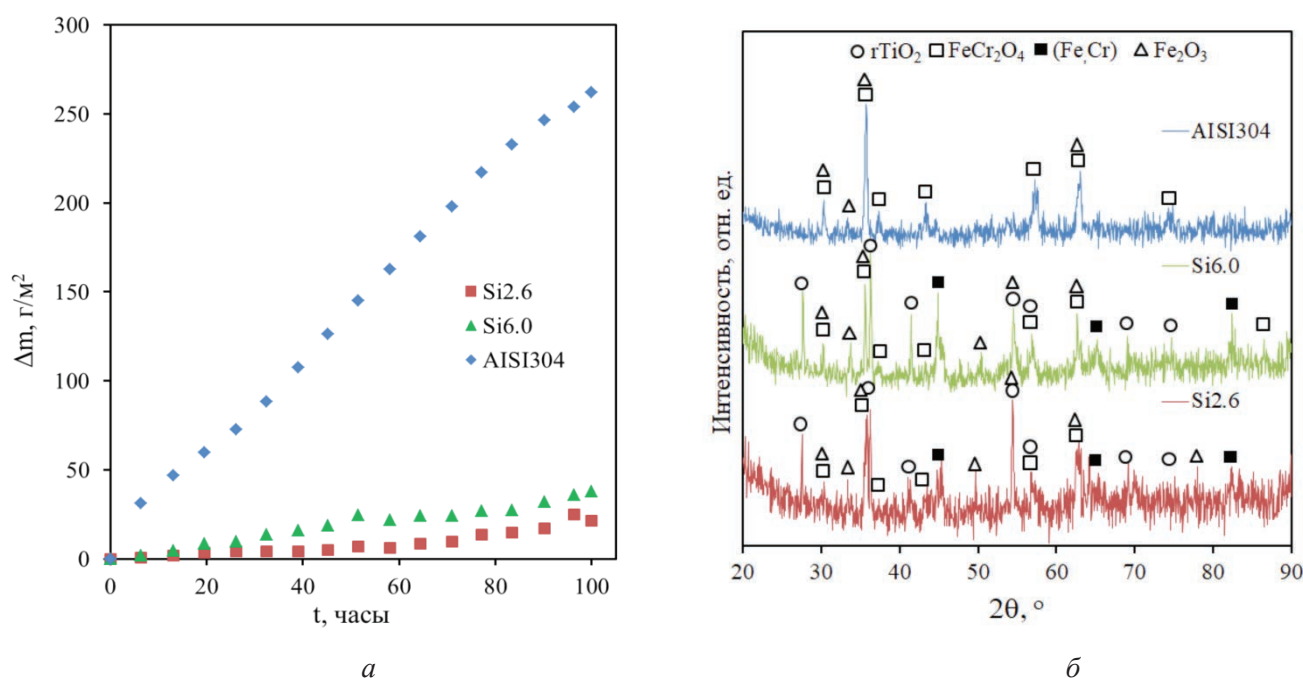


Рис. 5. Жаростойкость образцов при температуре 900 °С на воздухе (а) и рентгеновские дифрактограммы их поверхности после испытания на жаростойкость (б)

Fig. 5. High-temperature oxidation resistance of samples at a temperature of 900 °C in air (a) and X-ray patterns of its surface after high-temperature oxidation resistance test (b)

Наименьший привес наблюдался у образца Si2.6, который также показал лучшую коррозионную стойкость. Образцы с покрытиями подверглись коррозии в 7...12 раз меньше, чем сталь AISI304. Привес обусловлен фиксацией кислорода на поверхности образцов в виде оксидов железа, титана и хрома в модификациях гематита, рутила и хромита железа (II)  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  (рис. 5, б). На рентгеновских дифрактограммах поверхности покрытий в отличие от стали AISI304 наблюдаются рефлексы феррохрома, который устойчив к окислению. Высокая жаростойкость образцов с покрытиями обусловлена ограничением контакта кислорода с подложкой прежде всего за счет фазы  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ , которая устойчива к окислению при температурах до 1000 °С. Это объясняется формированием тонкого барьерного слоя из диоксида кремния на поверхности частиц  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  [20].

### Вывод

Предложена методика получения Fe-Ti-Si покрытий электроискровой обработкой нержавеющей стали AISI304 анодом, состоящим из титановых гранул и 2,6...6 об.% смеси порошков титана и кристаллического кремния. Показано,

что стабильный положительный привес катода наблюдается, когда доля кремния в смеси порошков не превышает 32 %. В фазовом составе покрытий присутствовали: твердый раствор хрома в железе, силицид титана  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ , титан и кремний, что подтверждается данными энергодисперсионного анализа. Силицид титана  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  присутствует в покрытиях в виде отдельных включений. Толщина покрытий находилась в диапазоне от 21,7 до 24,8 мкм. Проведенные исследования показали, что Fe-Ti-Si-покрытия, приготовленные новым методом электроискровой обработки не локализованным электродом с порошками кремния и титана, позволяют повысить коррозионную устойчивость, жаростойкость и твердость, а также снизить коэффициент трения и износ поверхности нержавеющей стали AISI304.

### Список литературы

1. Рыбалка К.В., Бекетаева Л.А., Давыдов А.Д. Определение скорости коррозии стали AISI 304 в растворах HCl методом измерения омического сопротивления исследуемого образца // Электрохимия. – 2019. – Т. 55, № 9. – С. 1147–1152. – DOI: 10.1134/S0424857019080139.
2. Tribocorrosion behaviour of duplex surface treated AISI 304 stainless steel / A. de Frutos, M.A. Arenas,



- G.G. Fuentes, R.J. Rodríguez, R. Martínez, J.C. Avelar-Batista, J.J. de Damborenea // *Surface and Coatings Technology*. – 2010. – Vol. 204, N 9–10. – P. 1623–1630. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2009.10.039.
3. Штефан В.В., Канунникова Н.А. Оксидирование стали AISI 304 в Al-, Ti-содержащих растворах // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. – 2020. – Т. 56, № 2. – 202–207. – DOI: 10.31857/S0044185620020230.
4. The influence of the pre-placed powder layers on the morphology, microscopic characteristics and microhardness of Ti-6Al-4V/WC MMC coatings during laser cladding / C. Qi, X. Zhan, Q. Gao, L. Liu, Y. Song, Y. Li. // *Optics and Laser Technology*. – 2019. – Vol. 119. – P. 105572. – DOI: 10.1016/j.optlastec.2019.105572.
5. Nurminen J., Näkki J., Vuoristo P. Microstructure and properties of hard and wear resistant MMC coatings deposited by laser cladding // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2009. – Vol. 27. – P. 472–478. – DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2008.10.008.
6. In-situ Ti (C, N) reinforced AlCoCrFeNiSi-based high entropy alloy coating with functional gradient double-layer structure fabricated by laser cladding / G. Yan, M. Zheng, Z. Ye, J. Gu, C. Li, C. Wu, B. Wang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Vol. 886. – P. 161252. – DOI: 10.1016/J.JALLCOM.2021.161252.
7. Liu X.B., Wang H.M. Microstructure, wear and high-temperature oxidation resistance of laser clad  $Ti_5Si_3/\gamma$ -TiSi composite coatings on  $\gamma$ -TiAl intermetallic alloy // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – Vol. 200, N 14–15. – P. 4462–4470. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.03.006.
8. Effect of Si content on microstructure and tribological properties of  $Ti_5Si_3$ /TiC reinforced NiTi laser cladding coatings / W. Su, X. Cui, Y. Yang, Y. Guan, Y. Zhao, S. Wan, J. Li, G. Jin // *Surface and Coatings Technology*. – 2021. – Vol. 418. – P. 127281. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2021.127281.
9. Aluminum diffusion inhibiting properties of  $Ti_5Si_3$  at 900 °C and its beneficial properties on Al-rich oxidation protective coatings on  $\gamma$ -TiAl / P.-P. Bauer, R. Swadźba, L. Klamann, N. Laska // *Corrosion Science*. – 2022. – Vol. 201. – P. 110265.
10. Microstructure and dry sliding wear behavior of plasma transferred arc clad  $Ti_5Si_3$  reinforced intermetallic composite coatings / Y.F. Liu, Y.L. Zhou, Q. Zhang, F. Pu, R.H. Li, S.Z. Yang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – Vol. 591. – P. 251–258. – DOI: 10.1016/J.JALLCOM.2013.12.225.
11. Бурков А.А., Кулик М.А., Крутикова В.О. Характеристика Ti–Si-покрытий на сплаве Ti6Al4V, осажденных электроискровой обработкой в среде гранул // *Цветные металлы*. – 2019. – № 4. – С. 54–59. – DOI: 10.17580/tsm.2019.04.07.
12. Pliszka I., Radek N. Corrosion resistance of WC-Cu coatings produced by electrospark deposition // *Procedia Engineering*. – 2017. – Vol. 192. – P. 707–712. – DOI: 10.1016/j.proeng.2017.06.122.
13. Палатник Л.С. Фазовые превращения при электроискровой обработке металлов и опыт установления критерия наблюдаемых взаимодействий // *Доклады Академии наук СССР*. – 1953. – Т. 89, № 3. – С. 455–458.
14. Бурков А.А. Получение аморфных покрытий электроискровой обработкой стали 35 в смеси железных гранул с CrMoWCBSi порошком // *Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты*. – 2019. – Т. 21, № 4. – С. 19–30. – DOI: 10.17212/1994-6309-2019-21.4-19-30.
15. Бурков А.А., Кулик М.А. Электроискровое осаждение покрытий с использованием порошка  $Cr_3C_2$  и их характеристика // *Письма о материалах*. – 2019. – Т. 9, № 2. – С. 243–248. – DOI: 10.22226/2410-3535-2019-2-243-248.
16. Бурков А.А., Кулик М.А. Коррозионная и триботехническая характеристика металломатричных Fe-Ti-Cr-B покрытий // *Сварочное производство*. – 2021. – № 12. – С. 43–49.
17. The synthesis of bulk material through explosive compaction for making intermetallic compound  $Ti_5Si_3$  and its composites / K. Hokamoto, J.S. Lee, M. Fujita, S. Itoh, K. Raghukandan // *Journal of Materials Science*. – 2002. – Vol. 37, N 19. – P. 4073–4078. – DOI: 10.1023/A:1020071416063.
18. Frommeyer G., Rosenkranz R. Structures and properties of the refractory silicides  $Ti_5Si_3$  and  $TiSi_2$  and Ti-Si-(Al) eutectic alloys // *Metallic Materials with High Structural Efficiency*. – Dordrecht: Springer, 2004. – P. 287–308. – DOI: 10.1007/1-4020-2112-7\_30.
19. Электроискровое легирование титана и его сплавов металлами и композиционными материалами / А.Д. Верхотуров, И.А. Подчерняева, В.М. Панащенко, Л.А. Коневцов. – Комсомольск-на-Амуре: ИМИ ДВО РАН, 2014. – 320 с.
20. Oxidation of pentatitanium trisilicide ( $Ti_5Si_3$ ) powder at high temperature / J.-I. Matsushita, T. Satsukawa, N. Iwamoto, X. Wang, J. Yang, T. Goto, T. Sekino, X. Wu, S. Yin, T. Sato // *Materials Science Forum*. – 2016. – Vol. 868. – P. 38–42. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.868.38.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.





# Obrabotka metallov -

## Metal Working and Material Science

Journal homepage: [http://journals.nstu.ru/obrabotka\\_metallov](http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov)



### Deposition of titanium silicide on stainless steel AISI 304 surface

Alexander Burkov<sup>1, a, \*</sup>, Valeria Krutikova<sup>2, b</sup>

<sup>1</sup> Institute of Materials Science of the Khabarovsk Scientific Center of the Far-Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, 153 Tikhookeanskaya, Khabarovsk, 680042, Russian Federation

<sup>2</sup> Institute of Tectonics and Geophysics, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, 65 Kim Yu Chen street, Khabarovsk, 680000, Russian Federation

<sup>a</sup> <https://orcid.org/0000-0002-5636-4669>, burkovalex@mail.ru, <sup>b</sup> <https://orcid.org/0000-0001-9977-2809>, nm32697@gmail.com

#### ARTICLE INFO

##### Article history:

Received: 02 August 2022  
 Revised: 06 September 2022  
 Accepted: 08 September 2022  
 Available online: 15 December 2022

##### Keywords:

Coating  
 Electrospray deposition  
 Stainless steel AISI 304  
 Titanium silicide  $Ti_3Si_2$   
 Coefficient of friction  
 Corrosion  
 Oxidation resistance  
 Wear rate  
 Microhardness

##### Funding

The work was carried out within the framework of the state task of the Federal state budgetary institution of science Khabarovsk Federal Research Center of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences (FSBIS KhFRC FEB RAS), 153 Tikhookeanskaya, Khabarovsk, 680042, Russian Federation, subject number FWUW-2022-0006

##### Acknowledgements

Research were partially conducted at core facility "Structure, mechanical and physical properties of materials".

#### ABSTRACT

**Introduction.** Metal-ceramic coatings based on titanium silicide are promising for protecting stainless steel AISI 304 from wear, corrosion and high-temperature oxidation. **Purpose of the work:** to investigate the stainless steel AISI 304 surface layer structure after electrospray deposition in a mixture of titanium granules with silicon powder, and to study oxidation resistance, corrosion resistance and tribotechnical properties of the obtained coatings. **Research methodology.** Fe-Ti-Si coatings on the stainless steel AISI 304 samples were obtained by electrospray machining with a non-localized electrode consisting of titanium granules and 2.6-6 vol.% mixture of titanium and crystalline silicon powders. **Results and discussion:** it is shown that a stable positive gain of the cathode is observed when the proportion of silicon in the powder mixture does not exceed 32 vol.%. The phase composition of the coatings includes: a solid solution of chromium in iron, titanium silicide  $Ti_3Si_2$ , titanium and silicon, which is confirmed by the energy dispersion analysis data. The microhardness of Fe-Ti-Si coatings ranges from 10.05 to 12.86 GPa, which is 5-6 times higher than that of uncoated steel AISI 304. The coefficient of friction of the coatings is about 20% lower compared to steel AISI 304 and hovers around 0.71-0.73. Wear tests in dry sliding mode show that Fe-Ti-Si coatings can increase the wear resistance of steel AISI 304 up to 6 times. The oxidation resistance of the coatings at a temperature of 900 °C is 7-12 times higher as compared to steel AISI 304. The conducted studies have shown that new electrospray Fe-Ti-Si coatings can increase corrosion resistance, oxidation resistance, microhardness, as well as reduce the coefficient of friction and wear rate of the stainless steel AISI 304 surface.

**For citation:** Burkov A.A., Krutikova V.O. Deposition of titanium silicide on stainless steel AISI 304 surface. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty)* = *Metal Working and Material Science*, 2022, vol. 24, no. 4, pp. 127–137. DOI: 10.17212/1994-6309-2022-24.4-127-137. (In Russian).

#### \* Corresponding author

Burkov Alexander A., Ph.D. (Physics and Mathematics), Senior researcher  
 Institute of Materials Science of the Khabarovsk Scientific Center  
 of the Far-Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences,  
 153 Tikhookeanskaya,  
 680042, Khabarovsk, Russian Federation  
 Tel.: 8 (914) 1618954, e-mail: burkovalex@mail.ru

## References

1. Rybalka K.V., Beketaeva L.A., Davydov A.D. Opredelenie skorosti korrozii stali AISI 304 v rastvorakh HCl metodom izmereniya omicheskogo soprotivleniya issleduemogo obraztsa [Determination of AISI 304 steel corrosion rate in the HCl solutions by the method of measuring specimen ohmic resistance]. *Elektrokimiya = Russian Journal of Electrochemistry*, 2019, vol. 55, no. 9, pp. 1147–1152. DOI: 10.1134/S0424857019080139. (In Russian).
2. Frutos A. de, Arenas M.A., Fuentes G.G., Rodríguez R.J., Martínez R., Avelar-Batista J.C., Damborenea J.J. de. Tribocorrosion behaviour of duplex surface treated AISI 304 stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, 2010, vol. 204, no. 9–10, pp. 1623–1630. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2009.10.039.
3. Shtefan V.V., Kanunnikova N.A. Oxidation of AISI 304 steel in Al- and Ti-containing solutions. *Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov = Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2020, vol. 56, no. 2, pp. 202–207. DOI: 10.31857/S0044185620020230. (In Russian).
4. Qi C., Zhan X., Gao Q., Liu L., Song Y., Li Y. The influence of the pre-placed powder layers on the morphology, microscopic characteristics and microhardness of Ti-6Al-4V/WC MMC coatings during laser cladding. *Optics and Laser Technology*, 2019, vol. 119, p. 105572. DOI: 10.1016/j.optlastec.2019.105572.
5. Nurminen J., Näkki J., Vuoristo P. Microstructure and properties of hard and wear resistant MMC coatings deposited by laser cladding. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2009, vol. 27, pp. 472–478. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2008.10.008.
6. Yan G., Zheng M., Ye Z., Gu J., Li C., Wu C., Wang B. In-situ Ti (C, N) reinforced AlCoCrFeNiSi-based high entropy alloy coating with functional gradient double-layer structure fabricated by laser cladding. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, vol. 886, p. 161252. DOI: 10.1016/J.JALLCOM.2021.161252.
7. Liu X.B., Wang H.M. Microstructure, wear and high-temperature oxidation resistance of laser clad  $\text{Ti}_5\text{Si}_3/\gamma/\text{TiSi}$  composite coatings on  $\gamma\text{-TiAl}$  intermetallic alloy. *Surface and Coatings Technology*, 2006, vol. 200, no. 14–15, pp. 4462–4470. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.03.006.
8. Su W., Cui X., Yang Y., Guan Y., Zhao Y., Wan S., Li J., Jin G. Effect of Si content on microstructure and tribological properties of  $\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{TiC}$  reinforced NiTi laser cladding coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2021, vol. 418, p. 127281. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2021.127281.
9. Bauer P.-P., Swadźba R., Klamann L., Laska N. Aluminum diffusion inhibiting properties of  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  at 900 °C and its beneficial properties on Al-rich oxidation protective coatings on  $\gamma\text{-TiAl}$ . *Corrosion Science*, 2022, vol. 201, p. 110265.
10. Liu Y.F., Zhou Y.L., Zhang Q., Pu F., Li R.H., Yang S.Z. Microstructure and dry sliding wear behavior of plasma transferred arc clad  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  reinforced intermetallic composite coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, vol. 591, pp. 251–258. DOI: 10.1016/J.JALLCOM.2013.12.225.
11. Burkov A.A., Kulik M.A., Krutikova V.O. Kharakteristika Ti–Si-pokrytii na splave Ti6Al4V, osazhdennykh elektroiskrovoi obrabotkoi v srede granul [Characteristics of Ti–Si coatings on Ti6Al4V alloy subjected to electro-spark granules deposition]. *Tsvetnye Metally*, 2019, no. 4, pp. 54–59. DOI: 10.17580/tsm.2019.04.07. (In Russian).
12. Pliszka I., Radek N. Corrosion resistance of WC-Cu coatings produced by electrospark deposition. *Procedia Engineering*, 2017, vol. 192, pp. 707–712. DOI: 10.1016/j.proeng.2017.06.122.
13. Palatnik L.S. Fazovye prevrashcheniya pri elektroiskrovoi obrabotke metallov i opyt ustanovleniya kriteriya nablyudaemykh vzaimodeistvii [Phase transformations at electrospark machining of metals and experience of establishing the criterion of observed interactions]. *Doklady Akademii nauk SSSR*, 1953, vol. 89, no. 3, pp. 455–458. (In Russian).
14. Burkov A.A. Poluchenie amorfnykh pokrytii elektroiskrovoi obrabotkoi stali 35 v smesi zheleznykh gra nul s CrMoWCBSi poroshkom [Production amorphous coatings by electrospark treatment of steel 1035 in a mixture of iron granules with CrMoWCBSi powder]. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2019, vol. 21, no. 4, pp. 19–30. DOI: 10.17212/1994-6309-2019-21.4-19-30.
15. Burkov A.A., Kulik M.A. Elektroiskrovoe osazhdenie pokrytii s ispol'zovaniem poroshka  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  i ikh kharakteristika [Electrospark deposition of coatings using  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  powder and their characterization]. *Pis'ma o materialakh = Letters on Materials*, 2019, vol. 9, no. 2, pp. 243–248. DOI: 10.22226/2410-3535-2019-2-243-248. (In Russian).
16. Burkov A.A., Kulik M.A. Korroziionnaya i tribotekhnicheskaya kharakteristika metallomatrichnykh Fe-Ti-Cr-B pokrytii [Corrosion and tribotechnical characteristics of metal matrix Fe-Ti-Cr-B coatings]. *Svarochnoe proizvodstvo*, 2021, no. 12, pp. 43–49. (In Russian).
17. Hokamoto K., Lee J.S., Fujita M., Itoh S., Raghukandan K. The synthesis of bulk material through explosive compaction for making intermetallic compound  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  and its composites. *Journal of Materials Science*, 2002, vol. 37, no. 19, pp. 4073–4078. DOI: 10.1023/A:1020071416063.

18. Frommeyer G., Rosenkranz R. Structures and properties of the refractory silicides  $Ti_5Si_3$  and  $TiSi_2$  and Ti-Si-(Al) eutectic alloys. *Metallic Materials with High Structural Efficiency*. Dordrecht, Springer, 2004, pp. 287–308. DOI: 10.1007/1-4020-2112-7\_30.

19. Verkhoturov A.D., Podchernyaeva I.A., Panashenko V.M., Konevtsov L.A. *Elektroiskrovoe legirovanie titana i ego splavov metallami i kompozitsionnymi materialami* [Electrospark alloying of titanium and its alloys with metals and composites]. Komsomolsk-on-Amur, IMM FEB RAS Publ., 2014. 320 p.

20. Matsushita J.-I., Satsukawa T., Iwamoto N., Wang X., Yang J., Goto T., Sekino T., Wu X., Yin S., Sato T. Oxidation of pentatitanium trisilicide ( $Ti_5Si_3$ ) powder at high temperature. *Materials Science Forum*, 2016, vol. 868, pp. 38–42. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.868.38.

## Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

© 2022 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/>).