

Состав, структура и свойства электроискровых и лазерно-электроискровых ZrB_2 -содержащих покрытий на титановых сплавах

В. М. Панашенко

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича
НАН Украины, Киев, e-mail: panavic@ukr.net

Исследованы состав, структура и микротвёрдость электроискровых и лазерно-электроискровых ZrB_2 -содержащих покрытий на титановых сплавах в зависимости от длительности нанесения и технологических режимов обработки. В начальный период легирования формируется глобулярная структура поверхности, обусловленная различной смачиваемостью легирующих компонентов материалами подложки. Микротвёрдость лазерно-электроискрового покрытия достигает ~22 ГПа.

Ключевые слова: лазерно-электроискровое покрытие, диборид циркония, титановый сплав, состав, структура, микротвёрдость.

Введение

Одной из актуальных проблем современного материаловедения является повышение износостойкости в экстремальных условиях эксплуатации такого важного класса конструкционных материалов, как титановые сплавы, которые широко используются в аэрокосмической технике, машиностроении, медицине. Эту проблему решают нанесением различного рода покрытий, в том числе такими низкоэнергетичными и экологически чистыми методами, как электроискровое легирование (ЭИЛ) и его комбинация с лазерным оплавлением (ЭИЛ + ЛО). Это невозможно без знаний о структурно-фазовых превращениях на рабочей поверхности в процессе формирования покрытий, их составе и свойствах. Альтернативой традиционным материалам покрытий на основе тугоплавких соединений титана [1—3] является ультравысокотемпературная керамика на основе ZrB_2 с жаростойкими добавками AlN, SiC, ZrSi₂ [4—6]. Диборид циркония, в отличие от тугоплавких соединений титана, при окислении не образует множества оксидных фаз с различным коэффициентом Пиллинга—Бедвордса, снижающих защитные свойства поверхности. Исходя из модели окисления диборидов переходных металлов IV группы, предложенной в работе [7], можно предположить, что при трении на воздухе на поверхности таких покрытий формируется слой на основе упрочнённого диоксидом циркония оксида бора, который играет роль твёрдой смазки. Лазерное оплавление ЭИЛ-покрытий повышает их износостойкость [8—10]. Одной из причин этого может быть трансформация фазового состава поверхности керамического ЭИЛ-покрытия в матрицу на основе металла подложки (Ti). В процессе изнашивания это должно приводить к формированию полиоксидного слоя на основе оксидов титана и циркония с более высоким уровнем физико-механических

свойств по сравнению с фазой на основе оксида бора. Для прогнозирования трибологического поведения в жёстких условиях эксплуатации новых высокотемпературных ZrB₂-содержащих ЭИЛ- и (ЭИЛ + ЛО)-покрытий необходимо знание взаимосвязи их состава, структуры и свойств с режимами нанесения и составом легирующего электрода.

Цель работы — изучить структурно-фазовые превращения на рабочих поверхностях ZrB₂-содержащих электроискровых и лазерно-электроискровых покрытий в зависимости от состава материала электрода, способа и режима нанесения покрытий.

Методы и материалы

В качестве электродных материалов для ЭИЛ использовали композиционные керамики AlN—ZrB₂—ZrSi₂ (ЦБСАН) [11], ZrB₂—ZrSi₂—LaB₆ (ЦЛАБ-2) [12] без металлической связки и с Ni—Cr связкой, LaB₆—ZrB₂ (ЦЛАБ-1) [13] и ZrB₂—ZrSi₂—LaB₆ с жаростойкой добавкой SiC (ЦЛАБ-3) [14]. Электроды, полученные горячим прессованием, имели пористость ≤3%. Фазовый состав и режимы получения электродных материалов приведены в таблице.

Электроискровое легирование осуществляли на лабораторной установке Элитрон-21. Материалами подложки служили титановые сплавы ВТ-20, ВТ3-1 и ВТ1-0. Лазерное оплавление ЭИЛ-покрытия проводили в Ag с использованием непрерывного лазера ЛТН-103 в режиме минимального оплавления и на воздухе с применением импульсного лазера ЛТУ КВАНТ-15 в режиме максимального оплавления. В обоих случаях имело место гауссовское распределение плотности мощности в пятне нагрева.

Рентгенофазовый анализ (РФА) рабочих поверхностей выполняли на установке ДРОН-3 в CuK_α-излучении, микротвёрдость измеряли при нагрузке 0,5 Н на приборе ПМТ-3. Спектры МРСА, микроструктуру и морфологию поверхности в характеристическом излучении изучали на микроанализаторах Camebax SX-50 и Suberprobe-733 Jeol, снабжённых приставками для элементного анализа.

Состав и режимы получения электродных материалов

Состав (% (об.)) и марка материала	Температура горячего прессования, °С	Время спекания, мин
65,83AlN + 29,96ZrB ₂ + 4,21ZrSi ₂ (ЦБСАН)	1820—1860	25—45
59,19LaB ₆ + 27,47ZrB ₂ + + 15,33Ni + 5,25Cr + 0,42Al (ЦЛАБ-1)	1550—1600	25—35
59,24ZrB ₂ + 23,04ZrSi ₂ + 17,72LaB ₆ (ЦЛАБ-2)	1820—1860	25—35
41,19ZrB ₂ + 16,02ZrSi ₂ + 12,32LaB ₆ + + 30,47SiC (ЦЛАБ-3)	1820—1860	25—35
80,32(Ti, Cr)B ₂ + 19,68FeCr (ТХБФ)	1600—1650	15—20
94,8WC + 5,2Co (ВК3)	—	—

Результаты и их обсуждение

Согласно РФА, в ЭИЛ-покрытии ЦЛАБ-2 / ВТ1-0 в значительном количестве присутствуют оксидные фазы: оксиды Ti, Zr, c-ZrO₂, α-SiO₂. Это свидетельствует о частичном окислении структурных составляющих

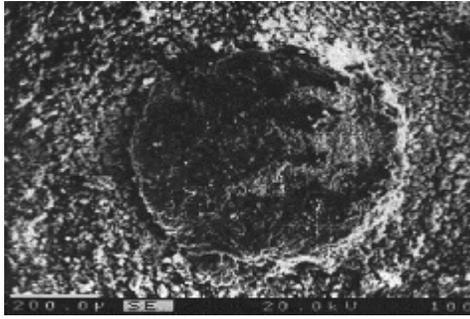


Рис. 1. Глобула на поверхности монослойного ЭИЛ-покрытия из материала ЦЛАБ-2.

материала электрода и образовании новых фаз в составе покрытия. Кроме того, из-за массопереноса материала подложки в покрытие и его несплошности методом РФА выявляется Ti.

ЭИЛ-покрытие из материала ЦЛАБ-2 на титановом сплаве является структурно-неоднородным и на начальном этапе ЭИЛ ($t = 2$ мин/см²) содержит достаточно равномерно распределенные по поверхности глобулы (бугры) средней высоты до 200—250 мкм и диаметром до 700 мкм (рис. 1). Общая площадь рабочей поверхности, занимаемая глобулами, составляет 10—12%. Легированный слой в межглобульном пространстве имеет толщину 10—15 мкм и сплошность 60—70%. Механизм образования глобул до сих пор не выяснен. Предполагается [15], что их возникновение является следствием формирования контактных мостиков связи в процессе схватывания электродов и селективности смачивания легирующих компонентов материалом подложки [16]. Кроме того, чем меньше контактный угол смачивания Θ легирующих компонентов материалом подложки, тем меньше высота глобул и занимаемая ими площадь рабочей поверхности. С ростом длительности ЭИЛ ($t > 4$ мин/см²) глобулы исчезают вследствие электромеханического сглаживания поверхности.

Концентрационный максимум циркония в области глобулы (рис. 2) свидетельствует о том, что основной фазой глобулы является диборид циркония. Это определяет втрое большую микротвёрдость глобулы (~9 ГПа) по сравнению с основой. Область межглобульного пространства, граничащая с глобулой, представляет собой титановый сплав, модифицированный Zr-, La- и Si-содержащими фазами. Концентрационные минимумы кремния, кислорода и титана в области глобулы указывают на то, что Si-содержащие оксидные фазы и титан существуют преимущественно в межглобульном пространстве. Таким образом, на начальном этапе ЭИЛ покрытие армировано глобулами на основе диборида циркония повышенной твёрдости.

Исходное покрытие (до 10 мкм) представляет собой типичную для электроискрового нанесения гетерофазную, структурно-неоднородную поверхность, сформированную с участием жидкой фазы (рис. 3). Жидкая фаза присутствует в виде брызг и сглаженных участков поверхности (I), образовавшихся в результате слияния отдельных капель. Сглаженные участки поверхности (I) представляют собой титановый сплав подложки, модифицированный легирующими компонентами (рис. 4, а, б). Фазовая и структурная неоднородность ЭИЛ-покрытия может быть обусловлена мгновенным неоднородным распределением температурных полей на рабочей поверхности, в результате чего физико-химические процессы на локальных участках протекают при разных температурах. Сглаженные участки поверхности на основе Ti (I) возникают в результате кристаллизации расплава, в который путём конвекции вовлекаются продукты электроэрозии легирующего материала. Шероховатая часть поверхности (II) на основе

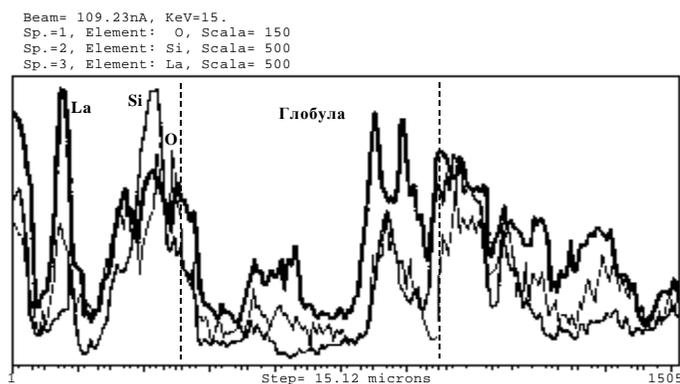
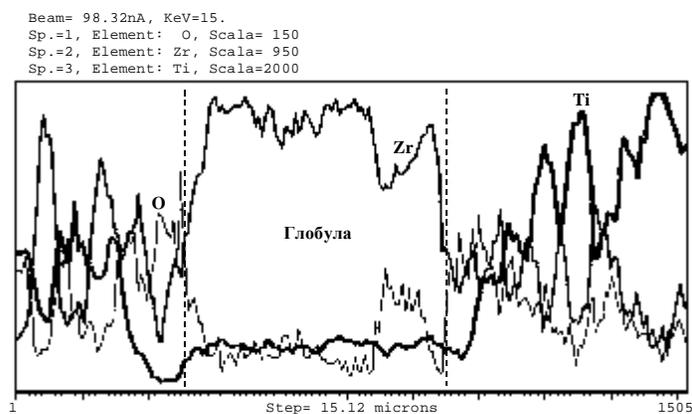


Рис. 2. Распределение элементов на поверхности ЭИЛ-покрытия ЦЛАБ-2 / ВТ3-1.

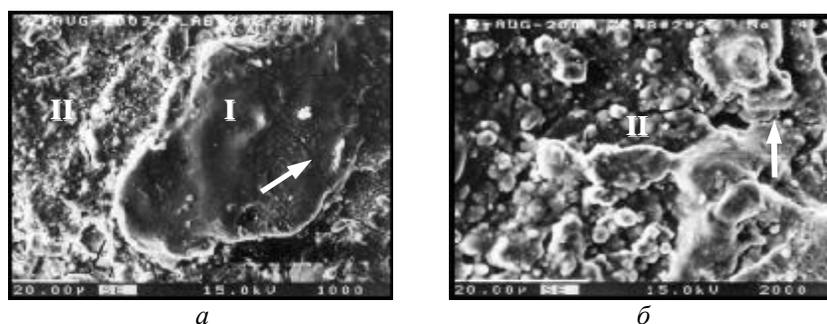


Рис. 3. Микроструктура поверхности ЭИЛ-покрытия ЦЛАБ-2 / ВТ1-0 при $t = 7 \text{ мин/см}^2$: I — участок модифицированного Ti-сплава; II — участок с тугоплавкими компонентами; стрелками показаны трещины.

легирующих компонентов (с примесью Ti за счёт его массопереноса из подложки) сформирована при температурах меньше температуры плавления $T_{\text{пл}}$ титана в результате адгезионного взаимодействия продуктов электроэрозии электрода с "холодными" участками поверхности ($T < T_{\text{пл}}$).

Исходное ЭИЛ-покрытие даже при длительном нанесении ($t = 7 \text{ мин/см}^2$) характеризуется отсутствием регулярной сетки трещин (рис. 3), типичной,

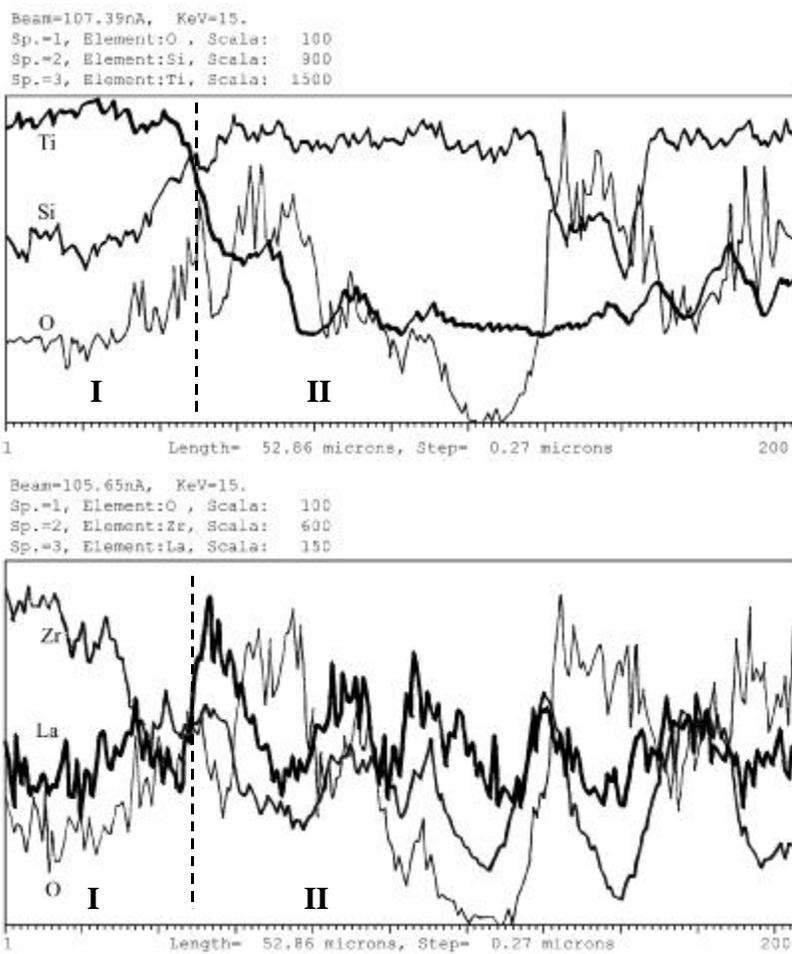


Рис. 4. Распределение элементов на поверхности ЭИЛ-покрытия ЦЛАБ-2/ВТ1-0: I — участок модифицированного Ti-сплава; II — участок на основе тугоплавких соединений.

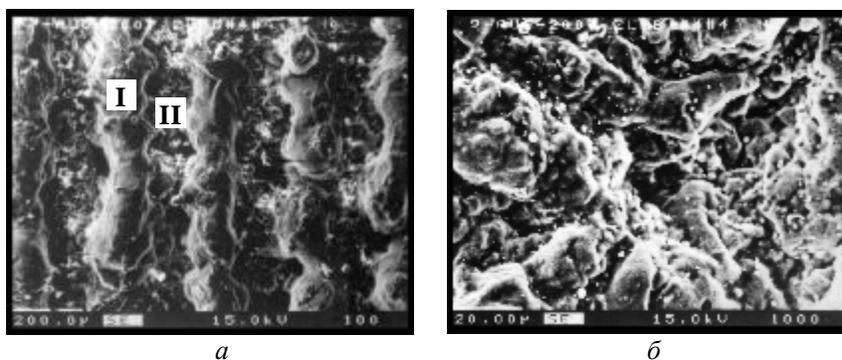


Рис. 5. Структурированная поверхность комбинированного покрытия ЦЛАБ-2/ВТ1-0 (*a*) и микроструктура участка ЭИЛ между лазерными дорожками (*б*): I — лазерная дорожка оплавления; II — участок ЭИЛ-покрытия.

например, для композиционных TiC/Ni электроискровых покрытий на медном сплаве [Ошибка! Закладка не определена.]. Имеющиеся в небольшом количестве трещины располагаются преимущественно на участках кристаллизации расплава (I) и на его границе (рис. 3, а, трещины указаны стрелками).

Лазерное оплавление ЭИЛ-покрытия осуществляли при нулевом коэффициенте перекрытия дорожек и гауссовском распределении плотности мощности в пятне нагрева. Это приводит к формированию структурированной поверхности в виде чередования лазерных дорожек оплавления (рис. 5). Между сглаженными оплавленными дорожками I находятся дорожки неоплавленного ЭИЛ-покрытия II, подвергнутого нагреву в процессе поверхностной лазерной обработки. Согласно МРСА, дорожки лазерного оплавления I представляют собой Ti-сплав, модифицированный La- и Zr-содержащими компонентами. Концентрационные минимумы Si и O обнаружены на участках I, сформированных в процессе кристаллизации Ti-сплава на поверхности как электроискрового, так и комбинированного покрытий. Это указывает на общий характер формирования состава зоны кристаллизации в обоих случаях, возможно, обусловленный селективностью смачивания материалом подложки легирующих компонентов [17]. Как правило, смачиваемость металлами оксидов ниже, чем металлоподобных соединений, что может объяснить полученную закономерность.

Распределение микротвёрдости H_{μ} по толщине глобулы h ЭИЛ-покрытия ЦЛАБ-2/ВТ1-0 (рис. 6) указывает на наличие зоны термического влияния (ЗТВ) на глубине 250—400 мкм и на большую величину H_{μ} самой глобулы (20—23 ГПа). Однако материал глобулы характеризуется низкой трещиностойкостью: микроиндентирование приводит к образованию трещин. Причиной хрупкости материала глобулы может быть недостаточная температура компактирования (спекания) продуктов электроэрозии электрода на обрабатываемой поверхности. Высокая температура плавления титана (1660 °С) снижает объем ванны расплава на поверхности Ti-сплава (по сравнению, например, со сталями), что в целом уменьшает температуру поверхности и, соответственно, температуру формирования глобулы. Избежать этого можно при помощи последующей лазерной обработки ЭИЛ-покрытия в режиме оплавления, которая интенсифицирует спекание легирующих компонентов и их перемешивание с Ti-сплавом.

На рис. 7 показано изменение H_{μ} в поперечном сечении исходного ЭИЛ-покрытия (кривая 1) в сопоставлении с исходной (кривая 2) и изношенной (кривая 3) поверхностями дорожек ЛО. Во всех случаях H_{μ} закономерно уменьшается по глубине до ~2,5 ГПа, что соответствует микротвёрдости основы. Различие в величине

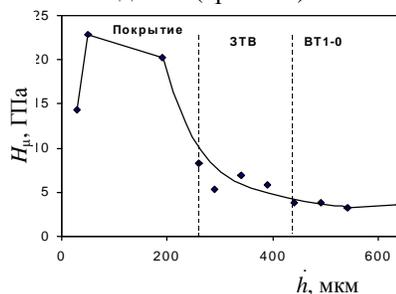


Рис. 6. Распределение микротвёрдости по толщине глобулы ЭИЛ-покрытия ЦЛАБ-2 /ВТ1-0.

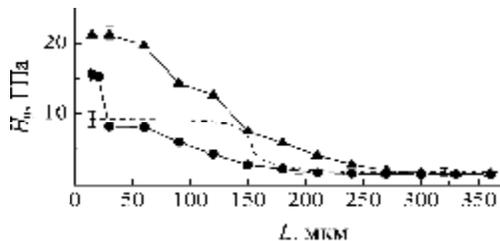


Рис. 7. Изменение микро-твёрдости по глубине покрытий ЦЛАБ-2 / ВТ1-0: ● — ЭИЛ-покрытие; --- — дорожка ЛО_{имп.} до абразивного изнашивания (АИ); ▲ — дорожка ЛО_{непр.} после АИ.

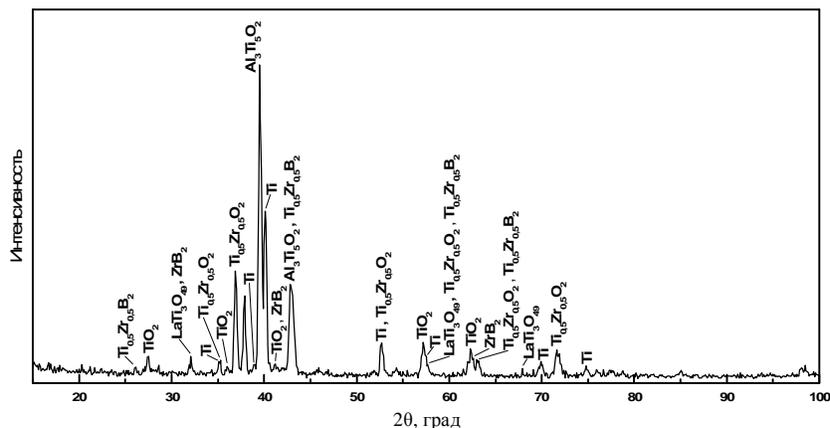


Рис. 8. Дифрактограмма исходной поверхности (ЭИЛ + ЛО_{имп.})-покрытия ЦЛАБ-2 / ВТ3-1.

твёрдости дорожек ЛО в непрерывном и импульсном режимах обусловлено разными схемами оплавления ЭИЛ-покрытия. Импульсное ЛО ЭИЛ-покрытия снижает твёрдость (рис. 7, кривая 2) за счёт высокого коэффициента перекрытия лазерных импульсов и дорожек — 0,5, приводящего практически к 4-кратному переплавлению слоя. Как следствие, происходит интенсивное взаимодействие ZrB_2 с материалом основы с образованием двойного борида $Ti_{0,5}Zr_{0,5}B_2$, смешанных оксидов $Ti-Zr$ ($Ti_{0,5}Zr_{0,5}O_{1,9}$, $Ti_{0,28}Zr_{0,72}O_{2,8}$), твёрдого раствора $Ti(Zr)$ и, возможно, TiB , что приводит к почти полному исчезновению ZrB_2 (рис. 8). Вдвое более высокая твёрдость (ЭИЛ + ЛО_{непр.})-покрытия (рис. 7, кривая 3) также объясняется схемой оплавления, приводящей лишь к непродолжительному однократному воздействию на ЭИЛ-покрытие, в результате чего в лазерных дорожках сохраняется заметно большее количество ZrB_2 , непро- реагировавшего с титановым расплавом.

Выводы

В начальный период ЭИЛ ($t = 2$ мин/см²) титана материалом $ZrB_2-ZrSi_2-LaB_6$ (ЦЛАБ-2) на рабочей поверхности в результате селективности смачивания материалом подложки легирующих компонентов формируются глобулы на основе ZrB_2 повышенной твёрдости (~20 ГПа) и хрупкости. Структурная однородность такого покрытия достигается увеличением длительности ЭИЛ за счёт электромеханического выглаживания, а также при

лазерном оплавлении, приводящем к повышению трещиностойкости поверхностного слоя и снижению твёрдости до ~9 ГПа.

ЭИЛ-покрытие ЦЛАБ-2 при длительном нанесении ($t = 7$ мин/см²) представляет собой структурно-неоднородную гетерофазную поверхность, содержащую сглаженные участки модифицированного Ti-сплава, которые образованы в результате кристаллизации расплава. Такие участки на поверхности ЭИЛ-покрытия и лазерные дорожки оплавления на поверхности (ЭИЛ + ЛО)-покрытия обеднены кислородом и кремнием, что объясняется селективностью смачивания титаном продуктов электроэрозии электрода.

Наибольшей микротвёрдостью (~22 ГПа) обладает лазерно-электроискровое покрытие, полученное при непродолжительном оплавлении непрерывным лазером, обеспечивающем высокое содержание ZrB₂ в покрытии.

Полученные результаты указывают на перспективность использования разработанных материалов для повышения износостойкости сплавов титана при электроискровом и лазерно-электроискровом нанесении покрытий.

Автор выражает благодарность доктору технических наук, профессору И. А. Подчерняевой за помощь при обсуждении результатов эксперимента.

1. *Верхогуров А. Д.* Электродные материалы для электроискрового легирования / [А. Д. Верхогуров, И. А. Подчерняева, Л. Ф. Прядко, Ф. Ф. Егоров]. — М.: Наука, 1988. — 224 с.
2. *Donnet C.* Historical developments and new trends in tribological and solid lubricant coatings / C. Donnet, A. Erdemir // Surf. and Coat. Technol. — 2007. — **180—181**. — P. 76—84.
3. *Chen Z.* Surface modification of resistance welding electrode by electro-spark deposited composite coatings : Part I. Coating characterization / Z. Chen, Y. Zhou // Ibid. — 2006. — **201**, No. 3—4. — P. 1503—1510.
4. *Monteverde F.* The thermal stability in air of hot-pressed diboride matrix composites for uses at ultra-high temperatures // Corrosion Science. — 2005. — **47**, No. 8. — P. 2020—2033.
5. *Zhu S.* Enhanced densification and mechanical properties of ZrB₂—SiC processed by a preceramic polymer coating route / S. Zhu, W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas // Scripta Mater. — 2008. — **59**, No. 1. — P. 123—126.
6. *Лавренко В. А.* Высокотемпературное окисление композиционных керамических материалов системы AlN—ZrB₂—ZrSi₂ / В. А. Лавренко, А. Д. Панасюк, И. А. Подчерняева // Порошковая металлургия. — 2008. — № 1/2. — С. 196—203.
7. *Parthasarathy T. A.* A model for the oxidation of ZrB₂, HfB₂ and TiB₂ / [T. A. Parthasarathy, R. A. Rapp, M. Opeka et al.] // Acta Mater. — 2007. — **55**, No. 17. — P. 5999—6010.
8. *Паустовский А. В.* Влияние импульсного лазерного излучения на структуру и свойства электроискровых покрытий из сплавов типа ВК и ТК / А. В. Паустовский, В. П. Ботвинко // Порошковая металлургия. — 1991. — № 2. — С. 55—57.
9. *Коваленко В. С.* Электроэрозионно-лазерное легирование высокохромистых сталей безвольфрамовыми электродами / [В. С. Коваленко, И. А. Подчерняева, Л. Д. Линкина и др.] // Физика и химия обработки материалов. — 1991. — № 6. — С. 124—129.

10. Radek N. The influence of laser treatment on the properties of electro-spark deposited coatings / N. Radek, B. Antoszewski // *Kovové Mater.* — 2009. — **47**, No. 1. — P. 31—38.
11. Пат. 79775 України. Керамічний електродний матеріал на основі нітриду алюмінію для електроіскрового легування алюмінію і його сплавів / [А. Д. Панасюк, І. О. Подчерняєва, В. В. Варюхно та ін.]. — Опубл. 25.07.2007, Бюл. № 11.
12. Пат. 60724 А України. Керамічний антифрикційний матеріал на основі дибориду цирконію / [А. Д. Панасюк, О. М. Григорьев, І. О. Подчерняєва та ін.]. — Опубл. 15.10.2003, Бюл. № 10.
13. Григорьев О. Н. Жаро- и износостойкие композиционные материалы и покрытия на основе AlN—TiB_2 / [О. Н. Григорьев, И. А. Подчерняева, А. Д. Панасюк и др.] // *Новые огнеупоры.* — 2004. — № 7. — С. 68—74.
14. Пат. 82157 України. Композиційний антифрикційний жаростійкий матеріал для захисних покриттів / [І. О. Подчерняєва, А. Д. Панасюк, О. М. Григорьев та ін.]. — Опубл. 11.03.2008, Бюл. № 5.
15. *Верхотуров А. Д.* Электродные материалы для электроискрового легирования / [А. Д. Верхотуров, И. А. Подчерняева, Л. Ф. Прядко, Ф. Ф. Егоров]. — М. : Наука, 1988. — 224 с.
16. Юречко Д. В. Физико-химическая модель формирования износостойких покрытий на алюминиевых сплавах при электроискровом массопереносе композиционной керамики / [Д. В. Юречко, И. А. Подчерняева, А. Д. Панасюк и др.] // *Порошковая металлургия.* — 2006. — № 1/2. — С. 51—58.
17. Подчерняева И. А. Поверхностное модифицирование сплава АЛ9 при электроискровом легировании материалами системы $\text{AlN—Ti(Zr)B}_2\text{—Ti(Zr)Si}_2$ / [И. А. Подчерняева, А. Д. Панасюк, В. В. Щепетов и др.] // Там же. — 2004. — № 3/4. — С. 54—62.

Склад, структура і властивості електроіскрових і лазерно-електроіскрових ZrB_2 -вмісних покриттів на титанових сплавах

В. М. Панашенко

Досліджено склад, структура і мікротвердість електроіскрових і лазерно-електроіскрових ZrB_2 -вмісних покриттів на титанових сплавах в залежності від тривалості нанесення і технологічних режимів обробки. В початковий період легування формується глобулярна структура поверхні, зумовлена різною змочуваністю легуючих компонентів матеріалами підкладки. Мікротвердість лазерно-електроіскрового покриття досягає ~22 ГПа.

Ключові слова: лазерно-електроіскрове покриття, диборид цирконію, титановий сплав, склад, структура, мікротвердість.

Composition, structure and properties of electric spark and laser-spark ZrB_2 -containing coatings on titanium alloys

V. M. Panashenko

Composition, structure and microhardness of ZrB_2 -containing electric spark and laser-spark coatings on titanium alloys depending on the deposition duration and the treatment regimes have been investigated. At initial period of the coating deposition, globular structure of the surface was formed due to different wettability of the spark coating components by substrate material. Microhardness of the laser-spark coating reaches ~22 GPa.

Keywords: laser-spark coating, zirconium diboride, titanium alloy, composition, structure, microhardness.