

УДК 621.762 : 621.793

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-4-46-56

Структура и износостойкость покрытий, полученных высокоскоростной лазерной наплавкой механокомпозитов на основе карбогидрида титана

© 2021 г. М.А. Еремина¹, С.Ф. Ломаева¹, Е.В. Харанжевский²

¹ Удмуртский федеральный исследовательский центр (УдмФИЦ) УрО РАН, г. Ижевск, Россия

² Удмуртский государственный университет, г. Ижевск, Россия

Статья поступила в редакцию 09.09.20 г., доработана 12.03.21 г., подписана в печать 15.03.21 г.

Аннотация: Исследованы фазовый состав, морфология и свойства покрытий на стали, полученных методом высокоскоростного селективного лазерного сплавления механокомпозитов на основе карбогидрида титана. Механокомпозиты получены измельчением порошков Ti и Ti–Cu в жидкой углеводородной среде. Синтезированные механокомпозиты и сформированные из них покрытия изучены методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной и оптической микроскопии. Фазовый состав механокомпозитов представлен карбогидридом титана, размер частиц порошка составляет от 2 до 30 мкм для порошков, не содержащих медь, и от 1 до 10 мкм – для порошков с медью. Полученные из порошковых механокомпозитов покрытия обладают градиентной структурой. В составе покрытия из Ti(C,H) присутствует 48 об.% включений фазы карбида титана, окруженных слоями интерметаллидов Fe–Ti. В составе покрытия из Ti(C,H)–Cu формируется 85 об.% включений карбида титана в окружении Ti(Fe,Cu) и CuTi₂. Размер образующихся карбидных включений с округлой формой составляет от 50 до 200 нм, в виде дендритов – до 5 мкм. Полученные покрытия имеют микротвердость 10 и 8 ГПа для составов соответственно без меди и с медью. Проведена оценка износостойкости покрытий в условиях трения в парах с шариком из стали и сплава ВК6 при отсутствии смазки. Коэффициент трения обоих типов покрытий составляет 0,16–0,3 при испытаниях со сплавом ВК6 и 0,2–0,4 – с закаленной сталью. При нагрузке на контртело 10 Н и времени испытания 20 мин покрытия практически не изнашиваются.

Ключевые слова: механоактивация, порошок, карбид титана, лазерное сплавление, покрытие, твердость, износостойкость.

Еремина М.А. – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. отдела физики и химии наноматериалов Физико-технического института УдмФИЦ УрО РАН (426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34). E-mail: mrere@mail.ru.

Ломаева С.Ф. – докт. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр., гл. науч. сотр. отдела физики и химии наноматериалов Физико-технического института УдмФИЦ УрО РАН. E-mail: lomayevaf@mail.ru.

Харанжевский Е.В. – докт. техн. наук, проф., рук-ль лаборатории Удмуртского государственного университета (426034, г. Ижевск, ул. Университетская, 1). E-mail: eh@udsu.ru.

Для цитирования: Еремина М.А., Ломаева С.Ф., Харанжевский Е.В. Структура и износостойкость покрытий, полученных высокоскоростной лазерной наплавкой механокомпозитов на основе карбогидрида титана. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2021. Т. 15. № 4. С. 46–56.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-4-46-56.

Structure and wear resistance of coatings produced by the short-pulse laser alloying of titanium carbohydride-based mechanocomposites

M.A. Eryomina¹, S.F. Lomayeva¹, E.V. Kharanzhevskiy²

¹ Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (UdmFRC UB RAS), Izhevsk, Russia

² Udmurt State University, Izhevsk, Russia

Received 09.09.2020, revised 12.03.2021, accepted for publication 15.03.2021

Abstract: The study covers the phase composition, morphology and properties of coatings deposited on steel by means of short pulse selective laser alloying of titanium carbohydride-based mechanocomposites. Mechanocomposites were fabricated by mill-

ing of Ti and Ti–Cu powders in a liquid hydrocarbon environment. The synthesized mechanocomposites and fabricated coatings are investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and optical microscopy. The phase composition of mechanocomposites is represented by titanium carbide phase with a size of powder particles ranging from 2 to 30 μm for powders without copper, and from 1 to 10 μm for copper-containing powders. Coatings fabricated from powder mechanocomposites have a gradient structure. The Ti(C,H) powder coating contains 48 vol.% of the titanium carbide phase in a shell of Fe–Ti intermetallic compounds. The Ti(C,H)–Cu powder coating contains 85 vol.% of titanium carbide inclusions surrounded by Ti(Fe,Cu) and CuTi_2 phases. Round-shaped carbide inclusions formed have a size of 50 to 200 nm, and dendritic ones are up to 5 μm . Coatings have a microhardness of 10 GPa and 8 GPa for compositions without and with copper, respectively. Coatings were tested for wear resistance under the conditions of dry friction in pairs with the balls made of steel and VK6 tungsten carbide alloy. Coefficients of friction for both coating types are 0.16–0.3 with the ball made of VK6 tungsten carbide alloy and 0.2–0.4 with the ball made of hardened steel. Coatings almost do not wear out under the counterbody load of 10 N and testing time of 20 min.

Keywords: ball milling, powder, titanium carbide, laser alloying, coating, hardness, wear resistance.

Eryomina M.A. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), senior researcher of the Department of the physics and chemistry of nanomaterials of the Physical-Technical Institute of the Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (PTI UdmFRC UB RAS) (426067, Russia, Izhevsk, Baramzinoi str., 34). E-mail: mrere@mail.ru.

Lomayeva S.F. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), senior researcher, chief researcher of the Department of the physics and chemistry of nanomaterials of PTI UdmFRC UB RAS. E-mail: lomayevaf@mail.ru.

Kharanzhevskiy E.V. – Dr. Sci. (Eng.), prof., head of the laboratory of Udmurt State University (426034, Russia, Izhevsk, Universitetskaya str., 1). E-mail: eh@udsu.ru.

For citation: Eryomina M.A., Lomayeva S.F., Kharanzhevskiy E.V. Structure and wear resistance of coatings produced by the short-pulse laser alloying of titanium carbide-based mechanocomposites. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2021. Vol. 15. No. 4. P. 46–56 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-4-46-56.

Введение

Метод лазерной наплавки эффективно применяется для создания износостойких, стойких к окислению и коррозии твердых покрытий из карбида титана и композиций на основе карбида титана [1–13]. Высокие температуры, реализующиеся при лазерной наплавке покрытий, позволяют расплавить как титановые сплавы, так и карбид титана [1, 3–6, 8–11]. Интенсивные конвекционные процессы вследствие быстрого нагрева способствуют гомогенному распределению атомов наплавляемого материала и подложки. Плавление карбида происходит посредством растворения в расплаве более легкоплавкой компоненты, например титана или железа. Фазовый состав и морфология покрытия определяются химическим составом, наличием нерасплавленных частиц, условиями затвердевания.

Для создания покрытий методом *ex situ* применяют предварительно подготовленные порошки карбида титана, полученные высокотемпературным спеканием, методом СВС, механосинтезом с использованием графита, сажи, нанотрубок и др. Порошки, подготовленные методами *ex situ*, часто характеризуются большим размером частиц, содержат крупные агломераты. Данные способы получения технологически сложны, требуют применения высоких температур, защитных сред, ис-

пользования специальных оснасток, многоэтапного синтеза прекурсоров, занимают длительное время. В методах *in situ* применяют порошки титана и графита с добавками чистых металлов, а также сплавов, содержащих титан и углерод [1, 4, 6, 8–11]. Методы *in situ* обеспечивают улучшенные свойства покрытий благодаря малому размеру зерен карбидных фаз, гомогенности их распределения и более прочной связи покрытия и подложки. Меньший размер частиц порошка позволяет сформировать более тонкие покрытия.

В работах [14–17] показано, что механообработка порошков титана в жидких углеводородах дает возможность за короткое время (3–6 ч) синтезировать карбогидрид титана Ti(C,H) с размером частиц порошка 1–10 мкм. Карбогидрид титана теряет водород при нагревании до 900 °C и выше, при этом формируется карбид титана [14–20]. Применение дисперсных частиц карбогидрида титана для нанесения покрытий методом высокоскоростного лазерного сплавления может стать одним из наиболее эффективных способов создания твердых износостойких покрытий на основе карбида титана с размером зерна карбида от десятков до нескольких сотен нанометров.

Предварительные исследования показали [17], что при механосинтезе карбогидрида титана в те-

чение 3–4 ч и последующем отжиге при $t = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ формируется только ~50 об.% карбида титана. Избыточный титан при спекании служит в качестве связки между частицами карбида [21]. При формировании покрытия из механосинтезированного порошка часть титана также может сохраниться, и это приведет к ухудшению фрикционных характеристик, поскольку для титана характерны высокие коэффициенты трения и адгезионные потери в условиях трения по стали [10, 22]. С этой точки зрения целесообразно введение в исходный порошок прекурсора компонента, с которым титан легко образует соединения, например меди. Медь широко используется при синтезе композиционных материалов, играет роль антифрикционного и антикоррозионного компонента с высокой тепло- и электропроводностью [23]. В соответствии с проведенными исследованиями [17] механообработка смеси порошков Ti—Cu и последующий отжиг позволяют получить композит на основе карбида титана и интерметаллидов Ti—Cu. Интерметаллиды данной системы имеют высокую твердость и при формировании покрытий могут дополнительно упрочнять связку.

Цель работы — исследование фазового состава, морфологии и свойств покрытий на стали, полученных при высокоскоростном селективном лазерном сплавлении механосинтезированных порошков Ti(C,N) и Ti(C,N)—Cu с подложкой.

Используемые материалы и методы

Получение порошков карбогидридов титана проводили в шаровой планетарной мельнице «Fritsch P-7» (Германия). Исходные порошки Ti и Ti(80 мас.%)—Cu(20 мас.%) измельчали соответственно в течение 4 и 6 ч в размольных контейнерах с шарами из стали ШХ15 (C — 1,0 мас.%, Cr — 1,5 мас.%), наполненных жидким углеводородом. Средний размер частиц исходного порошка титана (чистота 99,02 мас.%) составлял 40 мкм, а меди (чистота 99,72 мас.%) — 18 мкм.

Подложками для нанесения покрытия из порошка Ti(C,N) (далее по тексту — покрытия без меди) служили пластинки из широко используемой стали 12X18H3A (C — 0,12, Cr — 18, Ni — 3 мас.%). Для облегчения интерпретации фазового состава покрытий из Ti(C,N)—Cu (далее — покрытия с медью) в качестве подложек были взяты пластинки из низколегированной стали (Cr — 0,87, Mn — 0,51, Si — 0,34 мас.%). Поверхность подложек полиро-

вали и обезжировали. Подготовленные порошки наносили на подложки и разравнивали. Сплавление проводилось с использованием Nd:YAG-лазера ($\lambda = 1,065\text{ мкм}$, частота — 50 Гц, длительность импульса — 100 мкс) в атмосфере аргона. Скорость перемещения образцов под лазерным лучом составляла $20\text{ мм}\cdot\text{с}^{-1}$. Детально метод нанесения покрытий описан в работах [24, 25].

Структурно-фазовое состояние порошков и покрытий оценивали методом рентгеновской дифракции с помощью дифрактометра «MiniFlex» (Rigaku Corp., Япония) в $\text{CoK}\alpha$ -излучении. Морфология, микроструктура и распределение элементов в порошках и покрытиях изучены с помощью сканирующей электронной микроскопии на приборах «Termo Fisher Scientific (FEI) Quattro S» (Германия) и «Vega 3 LMN» (Tescan, Чехия) с приставками для энергодисперсионного микроанализа. Содержание водорода определено на анализаторе «G8 Galileo» (Bruker, Германия) при нагревании образца до $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ в среде высокочистого азота [15, 16]. Оценку микротвердости покрытий проводили при помощи прибора ПМТ-3 (ОАО «ЛОМО», г. С.-Петербург) при нагрузке 50 г в течение 10 с. Параметры износа покрытий в условиях сухого трения о поверхность шарика диаметром 9 мм из стали ШХ15 и из сплава ВК6 (WC—6мас.%Co) оценивали на приборе «SRV-III TestSystem» (Германия) с использованием вибрационного модуля при комнатной температуре и влажности 30 % в течение 20 мин. Величина нагрузки была постоянной и составляла 10 Н. Диапазон колебаний шарика — 2 мм, частота — 20 Гц. Регистрировали временные зависимости коэффициента трения и величины совместного износа покрытия и контртела. С помощью прибора «Perthometer M2» (MahrGmbH, Göttingen, Германия) определяли шероховатость покрытий.

Результаты и их обсуждение

Морфология и фазовый состав порошков после механосинтеза

На рис. 1 показаны изображения порошков Ti(C,N) и Ti(C,N)—Cu после механосинтеза, полученные методом сканирующей электронной микроскопии. Средний размер частиц порошка Ti(C,N) составляет ~10 мкм, разброс по размерам частиц — от 2–3 до 30 мкм. Величина отдельных агломератов — около 100 мкм. Средний размер ча-

Состав поверхности механосинтезированных порошков, средний размер их частиц и фазовый состав полученных из них покрытий

Surface composition of mechanically synthesized powders, average size of their particles and phase composition of coatings obtained from them

Образец	Химический состав, ± 1 мас. %			Размер частиц, мкм	Фазовый состав покрытий, ± 3 об. % (без учета фаз подложки – α -Fe и мартенсита)						
	Ti	Cu	Fe		TiC	TiFe ₂	TiFe	Cr(Ti)	β -Ti(Fe)	Ti(Fe,Cu)	CuTi ₂
Ti(C,H)	100	–	–	от 2–3 до 30, в среднем 10	48	24	17	10	1	–	–
Ti(C,H)–Cu	73	18	9	от 1–2 до 10, в среднем 3	85	–	–	–	–	12	3

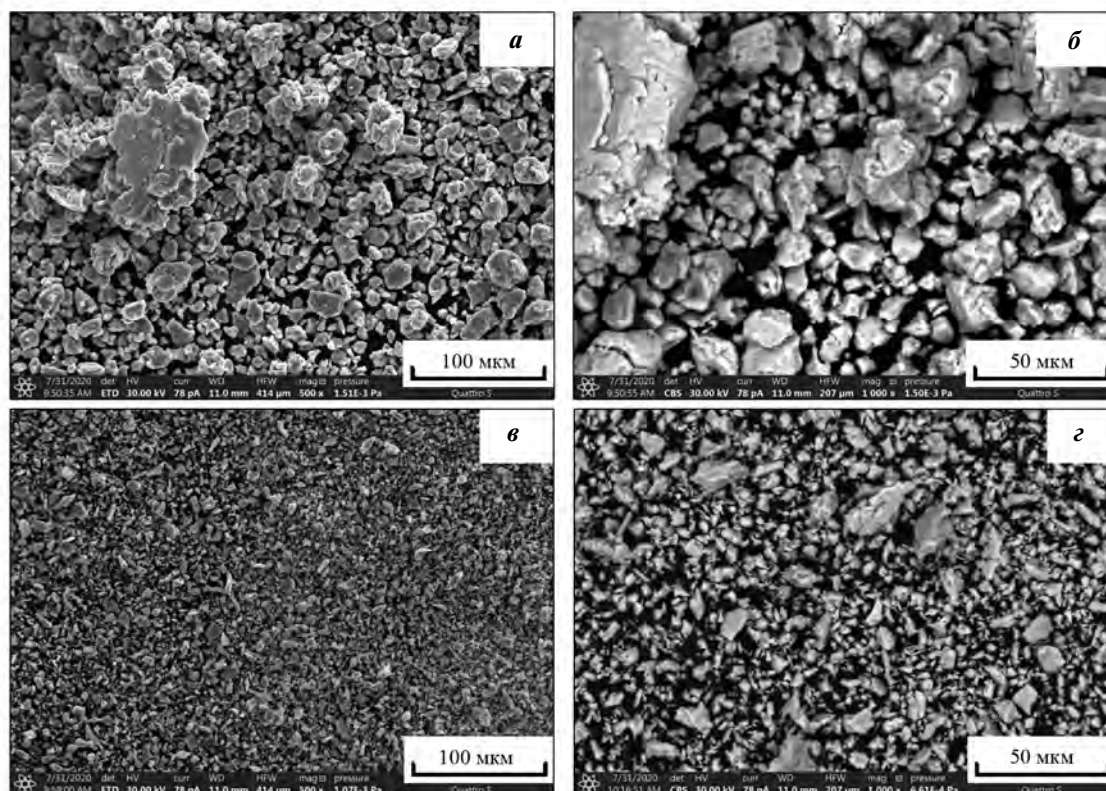


Рис. 1. Морфология механосинтезированных порошков Ti(C,H) (а, б) и Ti(C,H)–Cu (в, з)

Fig. 1. Morphology of Ti(C,H) (а, б) and Ti(C,H)–Cu (в, з) mechanically synthesized powders

стиц порошка Ti(C,H)–Cu заметно меньше — около 3 мкм при разбросе от 1–2 до 10 мкм. Отдельные агломераты достигают размера до 30 мкм. Состав поверхности порошков, без учета углерода, азота и кислорода, показан в таблице.

В составе порошка Ti(C,H)–Cu помимо меди присутствует 9 мас. % железа, которое появляется вследствие истирания поверхности измельчающих

шаров и контейнеров при механосинтезе. Концентрация железа в Ti-порошке составила менее 0,5 %. Предварительные исследования показали, что при измельчении смеси порошков титана и меди в жидких углеводородах намола железа выше, чем при измельчении титана. Наиболее вероятно, это обусловлено формированием твердых и хрупких интерметаллидов Ti–Cu, присутствие

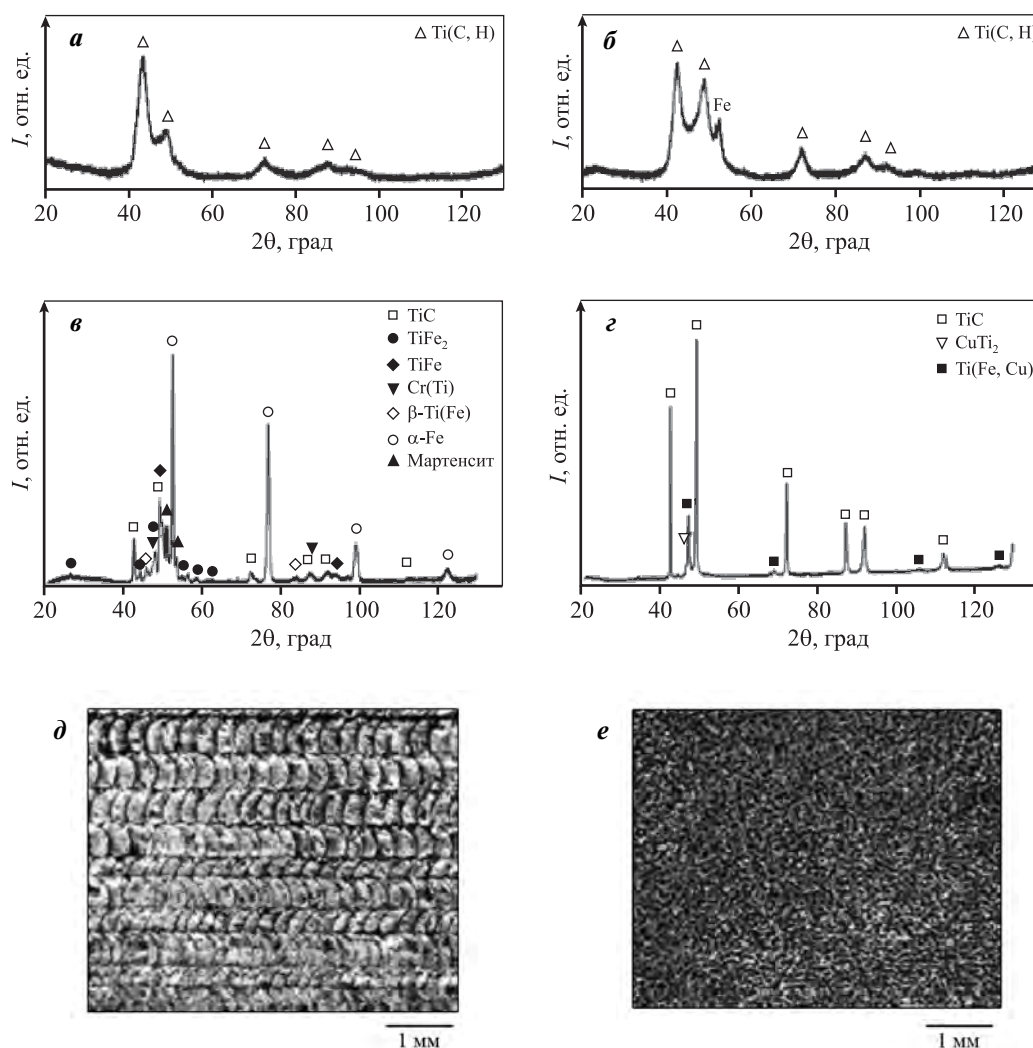


Рис. 2. Дифрактограммы полученных порошков (*а, б*) и покрытий из них (*в, з*), а также оптические изображения полученных покрытий (*д, е*)

а, б – механосинтезированные порошки Ti(C,H) (*а*) и Ti(C,H)–Cu (*б*); *в–е* – покрытия без меди (*в, д*) и с медью (*з, е*)

Fig. 2. XRD patterns of obtained powders (*a, b*) and coatings made of them (*v, z*), as well as a optical images of produced coatings (*d, e*)

а, б – Ti(C,H) (*а*) and Ti(C,H)–Cu (*б*) mechanically synthesized powders; *в–е* – coatings without copper (*в, д*) and with copper (*з, е*)

которых приводит к абразивному изнашиванию поверхности измельчающих шаров и контейнеров. Кроме того, длительность механосинтеза в случае порошка Ti(C,H)–Cu была больше.

Структурно-фазовое состояние порошков Ti(C,H) и Ti(C,H)–Cu проиллюстрировано на рис. 2. Фазовый состав порошка Ti(C,H) представлен метастабильным карбогидридом титана с содержанием водорода порядка 1 мас.%. В составе порошка Ti(C,H)–Cu помимо карбогидрида титана присутствует значительная доля железа, что согласуется с результатами микроанализа поверхности

порошков, представленными в таблице. Из-за малого размера зерен фаз и, как следствие, большой ширины их линий, а также из-за перекрытия линий разных фаз набор отражений для интерметаллидов или меди на дифрактограммах не виден.

Фазовый состав и микроструктура покрытий

Фазовый состав покрытия без меди (см. рис. 2, *в*) представлен нестехиометрическим карбидом титана с параметром решетки $a = 0,4294 \pm 0,0003$ нм, фазами TiFe₂, TiFe, Cr(Ti), β-Ti(Fe), а также компонентами подложки – α-Fe и мартенситом. Объем-

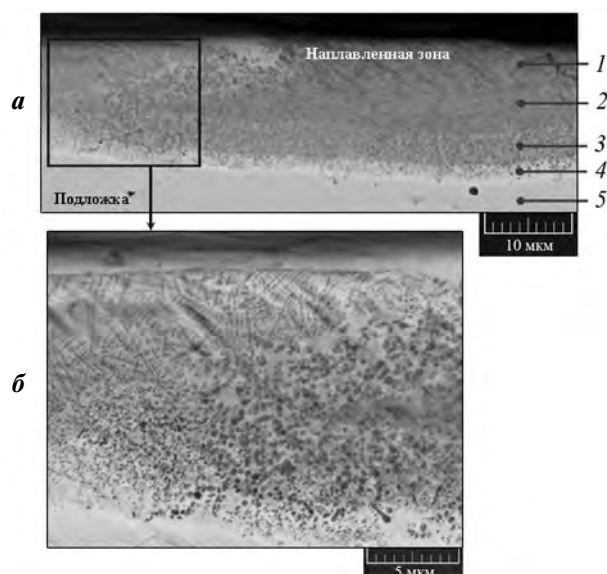
ная доля карбида титана в покрытии за вычетом фаз подложки составляет 48 % (см. таблицу).

В фазовом составе покрытия с медью присутствуют TiC с параметром решетки $a = 0,4310 \pm \pm 0,0001$ нм, фаза твердого раствора Ti(Fe,Cu) с объемно-центрированной кубической решеткой с параметром $a = 0,3173$ нм и фаза CuTi_2 . Доля карбида в анализируемом слое покрытия в данном случае получается значительно больше — 85 об.%, что обусловлено более продолжительным механо-синтезом.

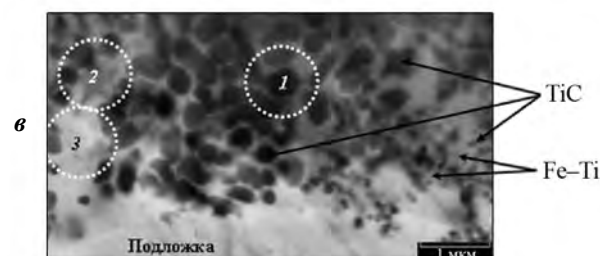
Содержание водорода в исследованных покрытиях составляет около 0,001 мас.%, в подложках без покрытий — 0,0002 мас.%. Внешний вид полученных покрытий показан на рис. 2, д и е.

По данным сканирующей электронной микроскопии (рис. 3) толщина покрытия без меди в среднем составляет 10 мкм. Для полученной микро-структуры характерно отсутствие видимых пор, четкой границы между покрытием и подложкой, а также несплошностей и трещин, что указывает на хорошую адгезию покрытия к подложке. Сформировавшийся слой имеет градиентный состав по толщине покрытия. Можно выделить несколько слоев, отличающихся по содержанию титана, железа и хрома. Выражен переходный слой толщиной около 5 мкм, в котором содержание титана снижается от 75 до 9 мас.%. В некоторых приповерхностных участках покрытия повышено содержание железа, что обусловлено неравномерным перемешиванием расплавленных порошка и подложки.

В составе покрытия без меди можно отметить наличие как минимум трех типов зон, отличающихся по химическому составу: светлые зоны, богатые железом, соответствуют материалу подложки, темные — карбиду титана, серые — соединениям титана, железа и хрома. Фаза карбида характеризуется разной морфологией включений по сечению покрытия. Так, наиболее мелкие округлые включения размером 50—100 нм выделяются в переходном слое, где скорость охлаждения расплава наиболее высока. В наружных слоях включения преимущественно дендритные. В богатых железом областях от поверхности в глубь растут тонкие дендриты длиной до 5 мкм (рис. 3, б). Местами ветки дендритов утолщены, видны округлые включения размером до 200 нм. Включения карбида титана окружены слоями интерметаллидов (рис. 3, в). Видимая толщина интерметаллидных прослоек составляет 50 нм. Карбид титана является первичной фазой при кристаллизации



Зона	Ti, мас.%	Fe, мас.%	Cr, мас.%
1	99	1	—
2	98	2	—
3	75	22	3
4	9	75	16
5	—	84	16



Зона	Ti, мас.%	Fe, мас.%	Cr, мас.%	C, мас.%
1	78	12	2	8
2	56	31	5	8
3	36	45	9	10

Рис. 3. Микроструктура покрытия без меди при разных увеличениях

Fig. 3. Microstructure of coating without copper at different magnifications

расплавленного лазерным лучом слоя. Зародыши фазы карбида растут, оттесняя железо. В порошке Ti(C,N) присутствует немного больше половины углерода, необходимого для формирования 100 % стехиометрического карбида титана [17]. При на-

гревании и плавлении таких порошков избыточный титан остается между зернами карбида, обеспечивая их связку между собой, или, как в нашем случае, участвует в формировании слоев интерметаллидов вокруг зародышей карбида титана при кристаллизации из расплава.

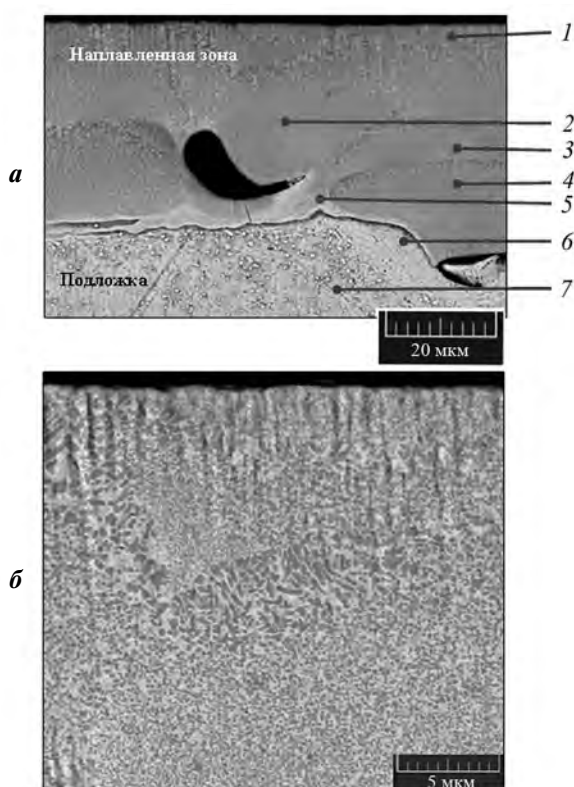
Покрытие, сформированное из порошка с медью, имеет толщину около 40 мкм и слоистую структуру, которая образовалась в результате наплавки нескольких слоев и их перемешивания (рис. 4). Поры внутри слоев отсутствуют, но можно отметить наличие отдельных, довольно крупных

(до 20 мкм) полостей между слоями. Несмотря на выраженную слоистость покрытия, химический состав всех слоев в целом близок. Основное различие между слоями — в размерах включений, которые составляют от 100 нм до 1 мкм. Между включениями карбида титана — слои из интерметаллидов $\text{Ti}(\text{Fe}, \text{Cu})$ и CuTi_2 . В приповерхностных слоях покрытия также можно заметить присутствие тонкой дендритной структуры. В целом кристаллизация расплавленного порошка $\text{Ti}(\text{C}, \text{H})\text{—Cu}$ происходит так же, как и при нанесении первого покрытия, — сначала растут включения карбида титана, а оттесненные на их границу металлы (титан, медь и железо) формируют наноразмерные слои интерметаллидов вокруг включений карбида.

Микротвердость и износостойкость покрытий

Оценка свойств показала, что покрытие без меди имеет микротвердость $10,0 \pm 1,7$ ГПа при микротвердости подложки $2,0 \pm 0,2$ ГПа, а покрытие с медью — $8,3 \pm 0,3$ ГПа при микротвердости подложки $1,9 \pm 0,7$ ГПа (рис. 5, а). Несмотря на то, что покрытие без меди тоньше, чем покрытие с медью, величина твердости для него выше. Это обусловлено высокой твердостью интерметаллидов TiFe и TiFe_2 , которая может достигать значений 19 и 24 ГПа соответственно [26].

На рис. 5, б и рис. 6 показаны результаты испытаний покрытий в условиях сухого трения со стальным шариком (твердость шарика $9,0 \pm 0,5$ ГПа) и шариком из сплава ВК6 (его твердость $13,5 \pm 0,5$ ГПа). Поскольку полученные покрытия имеют заметную шероховатость, их поверхность шлифовали перед испытаниями. Для примера на рис. 6, а приведены зависимости коэффициентов трения ($k_{\text{тр}}$) и величин износа в паре «покрытие без меди/стальной шарик» до и после выравнивающей поверхности шлифовки (кр. 1 и 2). Параметр шероховатости исходного покрытия составил $R_a \sim 4$ мкм, у отшлифованной поверхности $R_a = 0,09$ мкм. После шлифовки величина $k_{\text{тр}}$ и износ значительно снизились. Покрытие без меди в паре со стальным шариком имеет $k_{\text{тр}} = 0,2$, в паре с шариком ВК6 — $k_{\text{тр}} = 0,16 \div 0,17$. Резкий рост коэффициента трения и износа после 15 мин испытаний, когда контртелом служил стальной шарик, обусловлен окислительным разрушением поверхности самого шарика [27]. До начала указанного разрушения общий износ в паре трибосопряжения составляет ~ 3 мкм, так же как и после испытаний с шариком из сплава ВК6.



Зона	Ti, мас. %	Fe, мас. %	Cu, мас. %	Cr, мас. %
1	76	9	15	—
2	72	10	18	—
3	72	11	17	—
4	72	8	18	—
5	25	70	4	1
6	3	95	1	1
7	—	99	—	1

Рис. 4. Микроструктура покрытия с медью при разных увеличениях

Fig. 4. Microstructure of coating with copper at different magnifications

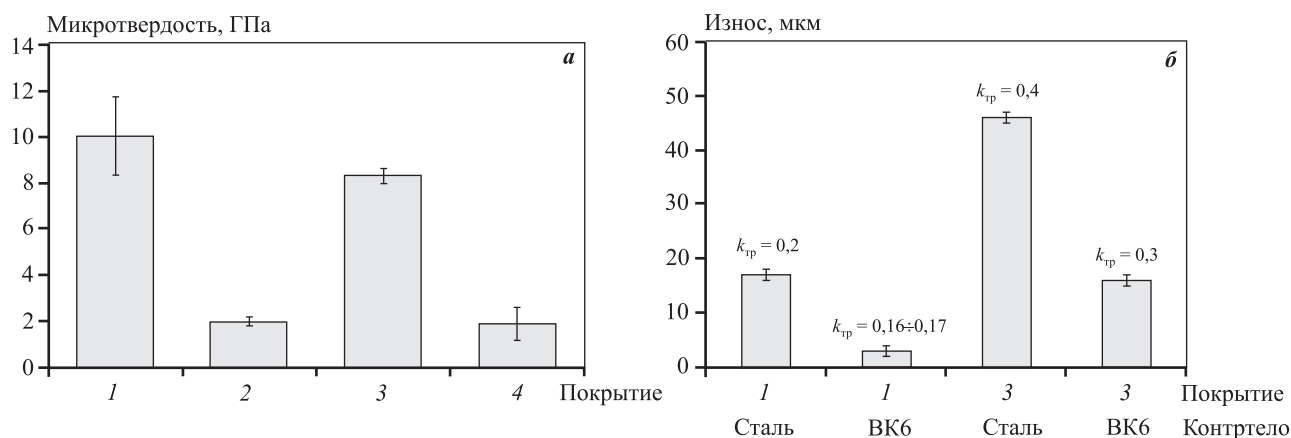


Рис. 5. Микротвердость покрытий (а) и общий износ в парах трения «покрытие/контртело» (б)

1 – покрытие без меди; 3 – с медью; 2, 4 – подложка

Fig. 5. Microhardness of coatings (a) and common wear in coating/counterbody pairs (b)

1 – coating without copper; 3 – coating with copper; 2, 4 – substrate

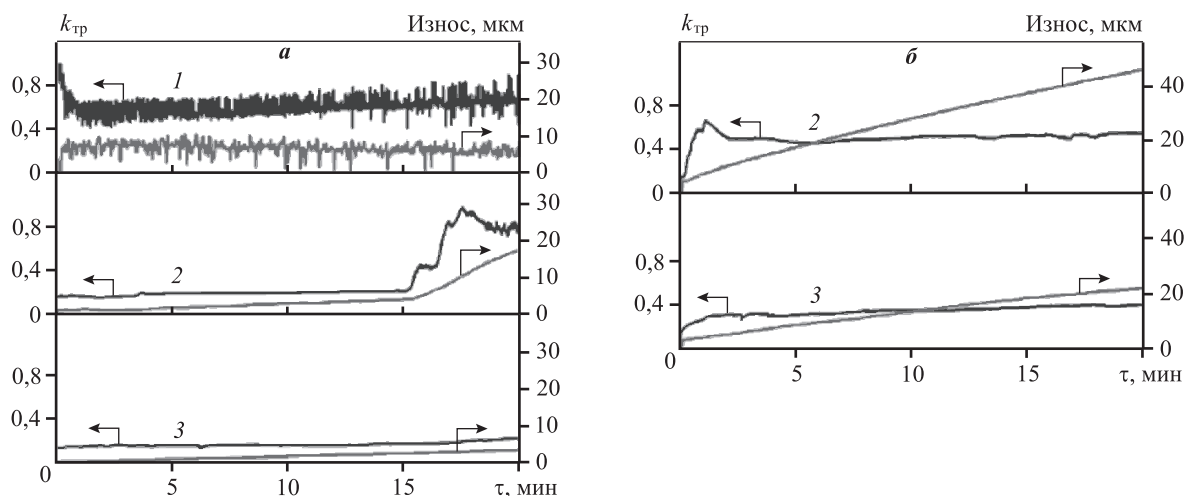


Рис. 6. Временные зависимости коэффициента трения и величины совместного износа в паре «покрытие—контртело»

а – покрытие без меди, б – покрытие с медью

1 – исходное покрытие, контртело – сталь; 2 – после шлифовки, контртело – сталь; 3 – после шлифовки, контртело – сплав ВК6

Fig. 6. Time dependences of friction coefficient and common wear value in coating/counterbody pair

а – coating without copper, б – coating with copper

1 – initial coating, counterbody – steel; 2 – after grinding, counterbody – steel;

3 – after grinding, counterbody – VK6 tungsten carbide alloy

Для покрытия с медью коэффициенты трения в парах со стальным шариком и с шариком из сплава ВК6 составили 0,4 и 0,3 соответственно. Величины износа в этих парах трения заметно больше, особенно при испытаниях со стальным шариком.

Изображения поверхностей покрытий и шариков после испытаний, а также микроструктура по-

крытий в области следов изнашивания показаны на рис. 7. Вид покрытий свидетельствует о том, что они практически не изнашиваются. В микроструктуре покрытий после испытания со стальным шариком присутствуют области, содержащие оксиды железа, формирующиеся вследствие изнашивания поверхности шарика. Износ шариков заметен. Толщина изношенного слоя, оцененная по высотам

отсутствующего сегмента шариков, составляет: 17 мкм — для пары «покрытие без меди/стальной шарик»; 3 мкм — для пары «покрытие без меди/шарик ВК6», 46 мкм — для пары «покрытие с медью/стальной шарик» и 16 мкм — для пары «покрытие

с медью/шарик ВК6». Во всех случаях, кроме последней пары, величина общего износа совпадает с величиной износа шарика, что подтверждает высокую стойкость покрытий. Для последней пары износ покрытия оценивается примерно в 3 мкм, и

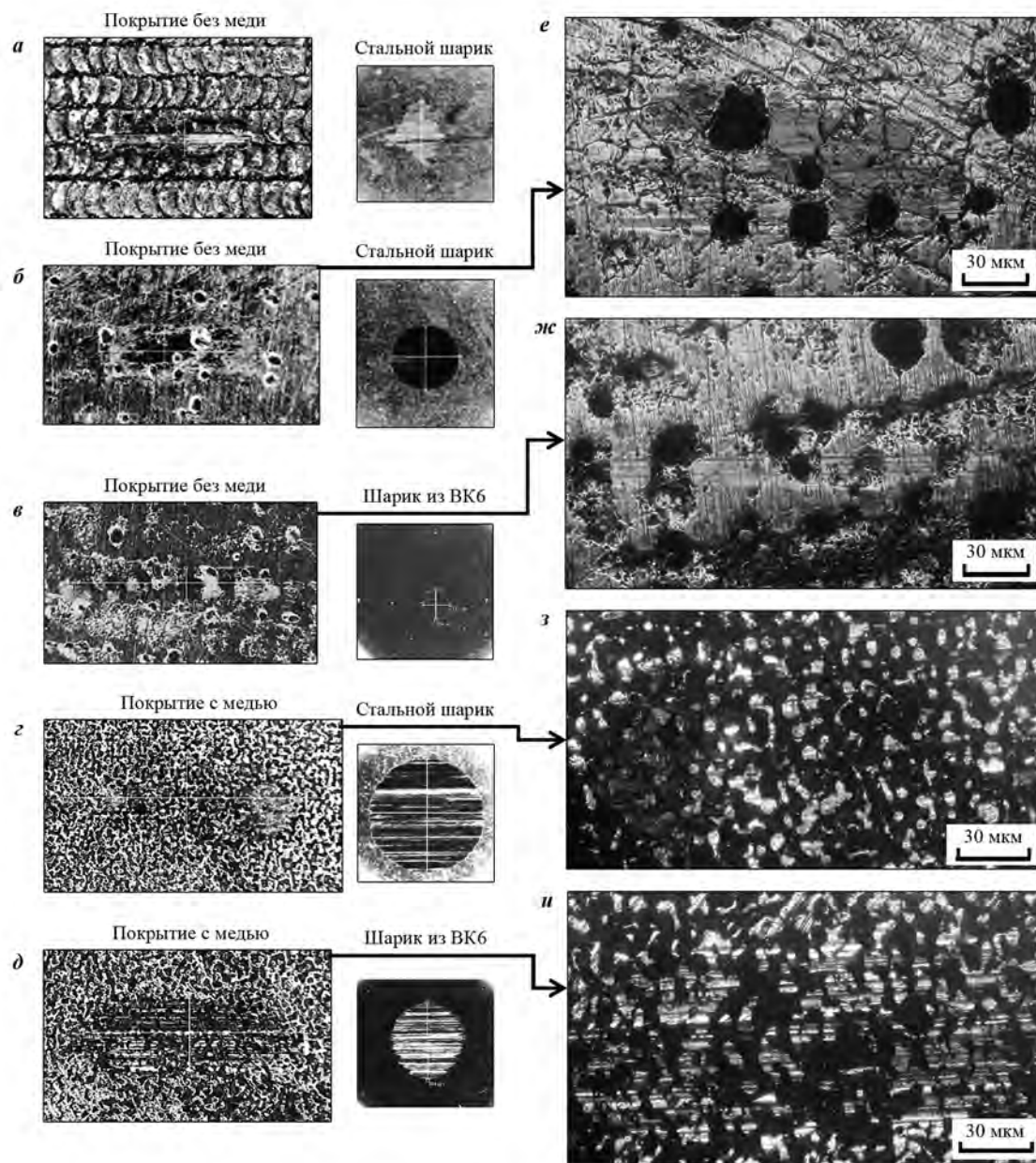


Рис. 7. Изображения следов изнашивания на поверхностях покрытий и контртел (*а–д*), а также микроструктура покрытий в области следов изнашивания (*е–и*)

а–в, е, ж — покрытие без меди; *г, д, з, и* — с медью; *а* — до шлифовки, *б–и* — после шлифовки
Контртело — шарик из стали (*а, б, г*) и из ВК6 (*в, д*)

Fig. 7. Images of wear traces on surfaces of coatings and counterbodies (*a–d*), as well as microstructure of coatings in the area of wear traces (*e–u*)

а–в, е, ж — coating without copper; *г, д, з, и* — with copper; *а* — before grinding, *б–и* — after grinding
Counterbody — steel ball (*а, б, г*) and VK6 tungsten carbide ball (*в, д*)

он обусловлен, скорее всего, большой разницей в твердостях покрытия и шарика.

Выводы

1. Исследованы фазовый состав, морфология и свойства покрытий на стали, сформированных методом высокоскоростного селективного лазерного сплавления механокомпози́тов на основе карбогидрида титана, полученных измельчением порошков Ti и Ti—Cu в жидкой углеводородной среде.

2. Покрытия без меди содержат 48 об.%, а покрытия с медью — 85 об.% включений TiC округлой и дендритной форм с размером от 50 нм до 5 мкм. Включения карбида титана окружены наноразмерными слоями из TiFe₂, TiFe (покрытие без меди) или CuTi₂ и Ti(Fe,Cu) (покрытие с медью).

3. Покрытия обладают высокими микротвердостью и износостойкостью при трении в отсутствие смазки в парах с шариками из закаленной стали и сплава ВК6. Микротвердость покрытий составляет 10 и 8 ГПа соответственно для покрытий без меди и с медью. Коэффициенты трения покрытий в паре со стальным контртелом равны 0,2 (покрытие без меди) и 0,4 (покрытие с медью), а в паре с контртелом из ВК6 — 0,16 и 0,3 соответственно.

4. Предложенный метод с использованием механосинтезированных порошков карбогидридов титана может быть успешно применен для создания износостойких покрытий на основе карбида титана.

Авторы выражают благодарность В.Ф. Лысу за проведение трибологических испытаний и оценку шероховатости покрытий.

Исследования проведены при поддержке проекта РФФИ № 18-48-180003. При выполнении исследований использовалось оборудование ЦКП «Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий» УдмФИЦ УрО РАН.

Acknowledgments: The authors thank V.F. Lys for tribological tests and coating roughness assessment.

Studies were funded by Russian Foundation for Basic Research Project № 18-48-180003. Studies were performed using equipment of Core shared research facilities «Center of physical and physical-chemical methods of analysis, investigations of properties and characteristics surface, nanostructures, materials and samples» of UdmFRC UB RAS.

Литература/References

1. Chen Y., Wang H.M. Microstructure and wear resistance of a laser clad TiC reinforced nickel aluminides matrix

composite coating. *Mater. Sci. Eng. A*. 2004. Vol. 368. P. 80—87. DOI: 10.1016/j.msea.2003.09.104.

2. Emamian A. In-situ TiC—Fe deposition on mild steel using a laser cladding process: Ph.D. thesis. Ontario, Canada: University of Waterloo, 2011. https://uwspace.uwaterloo.ca/bitstream/handle/10012/6148/Emamian_Ali.pdf;sequence=1.
3. Mahmoud E.R.I. Characterizations of 304 stainless steel laser clad with titanium carbide particles. *Adv. Product. Eng. Manag.* 2015. Vol. 10. P. 115—124. DOI: 10.14743/apem2015.3.196.
4. Qiao H., Li Q.-t., Fu H.-g., Lei Y.-p. Microstructure and micro-hardness of in situ synthesized TiC particles reinforced Fe-based alloy composite coating by laser cladding. *Mat.-Wiss. Werkstofftech.* 2014. Vol. 45. P. 85—90. DOI: 10.1002/mawe.201400188.
5. Razavi M., Rahimipour M.R., Ganji M., Ganjali M., Gangali M. In situ deposition of Fe—TiC nanocomposite on steel by laser cladding. *Surf. Rev. Lett.* 2017. Vol. 24. P. 1750080-1—1750080-9. DOI: 10.1142/S0218625X17500809.
6. Sampedro J., Pérez I., Carcel B., Ramos J.A., Amigó V. Laser cladding of TiC for better titanium components. *Phys. Procedia*. 2011. Vol. 12. P. 313—322. DOI: 10.1016/j.phpro.2011.03.040.
7. Sušnik J., Grum J., Šturm R. Effect of pulse laser energy density on TiC cladding of aluminium substrate. *Tehnički Vjesnik*. 2015. Vol. 22. P. 1553—1560. DOI: 10.17559/TV-20150221215735.
8. Techel A., Berger L.-M., Nowotny S. Microstructure of advanced TiC-based coatings prepared by laser cladding. *J. Therm. Spray Technol.* 2007. Vol. 16. P. 374—380. DOI: 10.1007/s11666-007-9045-4.
9. Wu X. Microstructural characteristics of TiC-reinforced composite coating produced by laser syntheses. *J. Mater. Res.* 1999. Vol. 14. P. 2704—2707. DOI: 10.1557/JMR.1999.0362.
10. Yamaguchi T., Hagino H., Michiyama Y., Nakahira A. Sliding wear properties of Ti/TiC surface composite layer formed by laser alloying. *Mater. Trans.* 2015. Vol. 56. P. 361—366. DOI: 10.2320/matertrans.M2014330.
11. Yang S., Liu W., Zhong M., Wang Z. TiC reinforced composite coating produce by powder feeding laser cladding. *Mater. Lett.* 2004. Vol. 58. P. 2958—2962. DOI: 10.1016/j.matlet.2004.03.051.
12. Маранц А.В., Сентюрина Ж.А., Ядройцев И.А., Ядройцева И.А., Нарва В.К., Смуров И.Ю. Сравнение свойств материалов сталь—TiC, полученных методами лазерных технологий и порошковой металлургии. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2013. No. 1. С. 22—26. DOI: 10.17073/1997-308X-2013-1-37-43

- Marants A.V., Sentyurina Zh.A., Yadroitsev I.A., Yadroitseva I.A., Narva V.K., Smurov I.Yu. Comparison of properties of steel-TiC materials produced by laser process and powder metallurgy. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2013. No. 1. P. 22–26 (In Russ.).
13. Нарва В.К., Маранц А.В., Сентюрина Ж.А. Термическая обработка композиционных материалов сталь—TiC, полученных методом лазерной наплавки. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2013. No. 4. С. 3–7. DOI: 10.17073/1997-308X-2013-4-3-7.
Narva V.K., Marants A.V., Sentyurina Zh.A. Heat treatment of steel—TiC composite materials produced by overlay laser welding. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2013. No. 4. P. 3–7 (In Russ.).
 14. Nagumo M., Suzuki T., Tsuchida K. Metastable states during reaction milling of hcp transition metals with hydrocarbon. *Mater. Sci. Forum*. 1996. Vol. 225. P. 581–586. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.225-227.581.
 15. Еремина М.А., Ломаева С.Ф., Бурнышев И.Н., Калюжный Д.Г., Коныгин Г.Н. Синтез карбогидрида титана при механоактивации в жидком углеводороде. *Журн. неорган. химии*. 2018. Т. 63. No. 10. С. 1257–1265. DOI: 10.1134/S0044457X18100069.
Eremina M.A., Lomaeva S.F., Burnyshev I.N., Kalyuzhnyi D.G., Konygin G.N. Titanium carbohydride synthesis by mechanical activation in liquid hydrocarbon. *Russ. J. Inorgan. Chem.* 2018. Vol. 63. P. 1274–1282. DOI: 10.1134/S0036023618100066.
 16. Еремина М.А., Ломаева С.Ф., Бурнышев И.Н., Калюжный Д.Г. Механосинтез прекурсоров для керметов TiC—Cu. *Изв. вузов. Физика*. 2017. Т. 60. No. 12. С. 92–99.
Eremina M.A., Lomaeva S.F., Burnyshev I.N., Kalyuzhnyi D.G. Mechanosynthesis of precursors for TiC—Cu cermets. *Russ. Phys. J.* 2018. Vol. 60. P. 2155–2163. DOI: 10.1007/s11182-018-1340-7.
 17. Eryomina M.A., Lomayeva S.F. Composites prepared by multistage wet ball milling of Ti and Cu powders: Phase composition and effect of surfactant addition. *Adv. Powder Technol.* 2020. Vol. 31. P. 1789–1795. DOI: 10.1016/j.apt.2020.02.014.
 18. Renaudin G., Yvon K., Dolukhanyan S.K., Aghajanyan N.N., Shekhtman V.Sh. Crystal structures and thermal properties of titanium carbo-deuterides as prepared by combustion synthesis. *J. Alloys Compd.* 2003. Vol. 356–357. P. 120–127. DOI: 10.1016/S0925-8388(03)00107-5.
 19. Khidirov I. Neutron diffraction study of hydrogen thermomission phenomenon from powder crystals. In: *Neutron Diffraction*. Ed. Prof. Irisali Khidirov. InTech, 2012. DOI: 10.5772/37597.
 20. Dolukhanyan S.K., Aghajanyan N.N. Receiving of compact carbides and carbohydrides based on titanium and vanadium. In: *Carbon nanomaterials in clean energy hydrogen systems. NATO Science for Peace and Security. Series C: Environmental Security*. Ed. B. Baranowski, S.Y. Zaginai-chenko, D.V. Schur, V.V. Skorokhod, A. Veziroglu. Dordrecht: Springer, 2008. DOI: 10.1007/978-1-4020-8898-8.
 21. Sivkov A., Shanenkov I., Pak A.Ya., Gerasimov D.Yu., Shanenkova Yu. Deposition of a TiC/Ti coating with a strong substrate adhesion using a high-speed plasma jet. *Surf. Coat. Technol.* 2016. Vol. 291. P. 1–6. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.02.022.
 22. Dong H. Tribological properties of titanium-based alloys. In: *Surface engineering of light alloys. Aluminium, magnesium and titanium alloys*. Oxford: Woodhead Publishing, Series in Metals and Surface Engineering, 2010. P. 58–80. DOI: 10.1533/9781845699451.1.58.
 23. Блинков И.В., Волхонский А.О., Лаптев А.И., Свиридова Т.А., Табачкова Н.Ю., Белов Д.С., Ершова А.В. Керамико-металлические (TiN—Cu) наноструктурные ионно-плазменные вакуумно-дуговые покрытия для режущего твердосплавного инструмента. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2013. No. 2. С. 54–59. DOI: 10.17073/1997-308X-2013-2-54-59.
Blinkov I.V., Volkhonskii A.O., Laptev A.I., Sviridova T.A., Tabachkova N.Yu., Belov D.S., Ershova A.V. Ceramic-metallic (TiN—Cu) nanostructural ion-plasma vacuum-arc coatings of cutting carbide tools. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2013. No. 2. P. 54–59 (In Russ.).
 24. Kharanzhevskiy E., Reshetnikov S. Chromium oxide dissolution in steels via short pulse laser processing. *Appl. Phys. A*. 2014. Vol. 115. P. 1469–1477. DOI: 10.1007/s00339-013-8064-x.
 25. Костенков С.Н., Харанжевский Е.В., Кривилев М.Д. Метод определения характеристик взаимодействия лазерного излучения с нанокompозитными порошковыми материалами. *Физика металлов и материаловедение*. 2012. Т. 113. No. 1. С. 98–103.
Kostenkov S.N., Kharanzhevskii E.V., Krivilev M.D. Determination of characteristics of laser radiation interaction with nanocomposite powder materials. *Phys. Met. Metallogr.* 2012. Vol. 113. P. 93–97. DOI: 10.1134/S0031918X12010061.
 26. Chu Q., Li J., Tong X.W., Xu S., Zhang M., Yan C. Nanoindentation and microstructure analysis of Ti/Fe dissimilar joint. *Mater. Lett.* 2019. Vol. 238. P. 98–101. DOI: 10.1016/j.matlet.2018.11.152.
 27. Buckley D.H. Surface effects in adhesion, friction, wear, and lubrication. Amsterdam — Oxford — New York: Elsevier Sci. Publish. Comp., 1981. P. 262. <https://www.sciencedirect.com/bookseries/tribology-series/vol/5/suppl/C>.