

Электроискровое осаждение твердых, износостойких и антифрикционных покрытий на подложки из сплава γ -TiAl в контролируемой газовой среде

Е. И. Замулаева*, К. А. Купцов, М. И. Петржик,
С. К. Муканов, П. А. Логинов, Е. А. Левашов

Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,
г. Москва, 119049, Россия
*e-mail: zamuлаeva@gmail.com

Поступила в редакцию 18.06.2024

После доработки 12.07.2024

Принята к публикации 19.07.2024

Изучено влияние среды осаждения Ag, C₂H₂, N₂ на структуру, механические и трибологические свойства покрытий, полученных по технологии импульсной электроискровой обработки интерметаллидного сплава 4822 циркониевым электродом. В среде Ag образуется сплошное однородное покрытие на основе твердого раствора β -Zr с низким модулем упругости 83 ГПа, твердостью 6,2 ГПа и толщиной ~ 50 мкм. В среде C₂H₄ формируется покрытие с матрицей β -Zr, в которой распределены зерна карбидной фазы (Zr, Ti)C и фазы Лавеса h-Zr₂Al, характеризующееся твердостью 10,6 ГПа и модулем Юнга 144 ГПа. В среде N₂ образуется двухслойное покрытие на основе зерен (Ti, Zr)N с матрицей TiAl во внутреннем и TiAl₃ в верхнем ее слое покрытия. Доля мелких зерен (Ti, Zr)N на глубине до 5–7 мкм от поверхности больше и плотность их распределения выше, чем в глубине покрытия. Покрытие обладает низкими значениями износа и коэффициента трения (0,12), твердостью 14,6 ГПа, модулем Юнга 240 ГПа. Толщина покрытий, осажденных в средах C₂H₄ и N₂, составляет ~ 25–35 мкм.

Ключевые слова: электроискровое осаждение, газовая среда, сплав γ -TiAl; Zr электрод, механические и трибологические свойства

УДК 621.9.048

<https://doi.org/10.52577/eom.2024.60.4.01>

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы на основе титана и циркония широко применяются в разных областях, включая авиакосмическое и энергетическое машиностроение [1–3]. Интерес к этим сплавам основан на сочетании их высоких значений удельной прочности, температуры плавления, коррозионной стойкости [1–3]. Возможность целенаправленного изменения свойств сплавов связана с фазовыми и структурными превращениями, реализуемыми в них при разумном выборе системы легирования [1, 2], термической [4] и термомеханической [5] обработки, и позволяет расширять область применения.

Титан имеет высокотемпературную объемноцентрированную кубическую (β) и низкотемпературную гексагональную (α) фазы. Цирконий является изоструктурным подобием титана и испытывает при внешних воздействиях такие же фазовые превращения, как и титан. Легирование V, Mo, Nb, Ta стабилизирует структуру β -твердого раствора, а при закалке сплавы испытывают мартенситное превращение и приобретают структуру орторомбического мартенсита или метастабильной β -фазы [1]. Сплавы могут изме-

нять механические свойства в широком диапазоне за счет активации одного из нескольких возможных механизмов деформации, таких как мартенситное превращение, механическое двойникование или скольжение дислокаций [6–9].

На активацию различных механизмов деформации оказывает существенное влияние стабильность β -фазы, которая зависит от нескольких факторов: количества легирующих элементов [1–3], текстуры [9], размера зерна [10] и условий нагружения. Доля легирующих элементов считается решающим фактором для управления стабильностью β -фазы.

Для создания конструкционных сплавов используют легирование алюминием [1], который стабилизирует гексагональную α -фазу, а при больших концентрациях приводит к образованию интерметаллидов Me₃Al, MeAl (Me=Ti, Zr).

Недавно разработанные тройные ZrTiAl [11], TiZrAl [12] и четверные ZrTiAlV [13, 14], TiZrAlV [15] сплавы обладают превосходным комплексом свойств. Ti (или Zr) вводят в качестве основного легирующего элемента, а добавки Al и V – для изменения стабильности β -фазы. В работе [13] показано, что по

сравнению с традиционным сплавом на основе Zr сплав β -ZrTiAlV обладает лучшими коррозионной стойкостью, износостойкостью, механическими свойствами и имеет потенциал применения в атомной и аэрокосмической промышленности в качестве конструкционного материала.

Благодаря повышенным значениям износостойкости и коррозионной стойкости эти новые сплавы представляют интерес в качестве основы для разработки новейших систем защитных покрытий. Так, методом лазерной наплавки удалось существенно повысить твердость циркониевого сплава Zr702, получив покрытия на основе твердого раствора ZrTiAl и ZrTiCr толщиной 250–280 мкм [16]. В работах [17–19] сплавы 47Zr-45Ti-5Al-3V и Ti-20Zr-6,5Al-4V подвергались азотированию на глубину 20–580 мкм для повышения твердости, коррозионной стойкости и износостойкости. Полученные азотированные слои в основном состояли из фаз TiN, Ti₂N и ZrN.

Электроискровое осаждение (ЭИО) является одной из немногих доступных экологичных и энергоемких технологий, которая обеспечивает формирование покрытий с высокой адгезией [20]. При определенных режимах процесс похож на микросварку и характеризуется быстрым локальным разогревом и быстрым охлаждением рабочих поверхностей осаждаемого электрода и подложки, что уменьшает зону термического влияния. ЭИО может быть реализовано как в защитной (инертной) [21, 22], так и в реакционных средах [23, 24]. ЭИО апробировано для упрочнения и выглаживания поверхности изделий из никелевых сплавов Inconel 625 [25], ЭП741НП [26, 27], CompNiAl-M5-3 [28] и титанового сплава ВТ6 [29], выращенных по технологии селективного лазерного спекания. В настоящее время основной материало-ведческой задачей для ЭИО является подбор пар электрод–подложка для формирования новых фаз за счет взаимодействия электрода с материалом основы и газовой средой, которые повышают функциональные свойства обрабатываемого изделия.

Цель работы – разработка твердых, износостойких и антифрикционных покрытий состава ZrTiAl, полученных методом ЭИО с использованием Zr-электрода в контролируемых газовых средах, для защиты сплава Ti-48Al-2Cr-2Nb.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Нанесение покрытий проводилось на установке импульсного вакуумного электроискрового осаждения, в камере которой установлен станок ЧПУ с вращающимся электродом [21]. Обработку осуществляли при

катодной полярности электрода по отношению к подложке при скорости вращения электрода 800 об/мин, скорости движения электрода 500 мм/мин, шаге сканирования поверхности 0,5 мм, скорости обработки 0,2 см²/мин, частоте электрических импульсов 500 Гц, импульсном напряжении 50 В, длительности импульсов 50 мкс. Перед заполнением газом вакуумную камеру откачивали до давления 10 Па. Затем в камеру подавали рабочий газ. Осаждение покрытий производили на пластины толщиной 3 мм из сплава на основе алюминиды титана 4822 (Ti-48Al-2Cr-2Nb) электродом из циркония марки Zr705 (Zr – основа, C<0,05, Cr<0,02, N<0,025, Nb 2,00÷3,00, Fe<0,2) в среде аргона высокой чистоты (99,9995%) при давлении в камере, равном 10⁵ Па, в среде азота высокой чистоты (99,9999%) при давлении в камере, равном 10⁵ Па, и в среде этилена высокой чистоты (99,9%) при давлении в камере, равном 2×10³ Па.

Структуру и состав покрытий изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопах Hitachi S-3400N, JEOL JSM-7600F, оснащенных рентгеновскими энергодисперсионными спектрометрами NORAN и INCAx соответственно, а также на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения (ПЭМ ВР) JEM-2100 (Jeol, Япония), оснащенный кремний-дрейфовым SDD детектором X-Max80 T компании Oxford Instruments (Великобритания). Ламели, вырезанные из участков поперечного шлифа покрытий, изготавливали методом сфокусированного ионного пучка на микроскопе Helios NanoLab 650 (FEI Company, США).

Для качественного и количественного анализа фазового состава покрытий применялся метод дифракции рентгеновских лучей. Съемку образцов проводили на дифрактометре D2 PHASER (Bruker AXS GmbH, Германия) с использованием Cu-K α излучения в диапазоне углов 2 θ от 10° до 120°, с шагом 0,02° и экспозицией 0,6 с. Полученные спектры анализировали с применением базы данных JCPDS.

Состав и химическое состояние элементов в покрытиях определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре PHI5000VersaProbeII. Для возбуждения фотоэмиссии использовали монохроматизированное Al K α излучение ($h\nu = 1486,6$ эВ) мощностью 25 Вт. На поверхности покрытий анализировалась точечная область покрытий диаметром 100 мкм. С целью очистки поверхности проводили травление ионами Ar⁺ с энергией 2 кэВ, растром 2×2 мм в течение 8 мин.

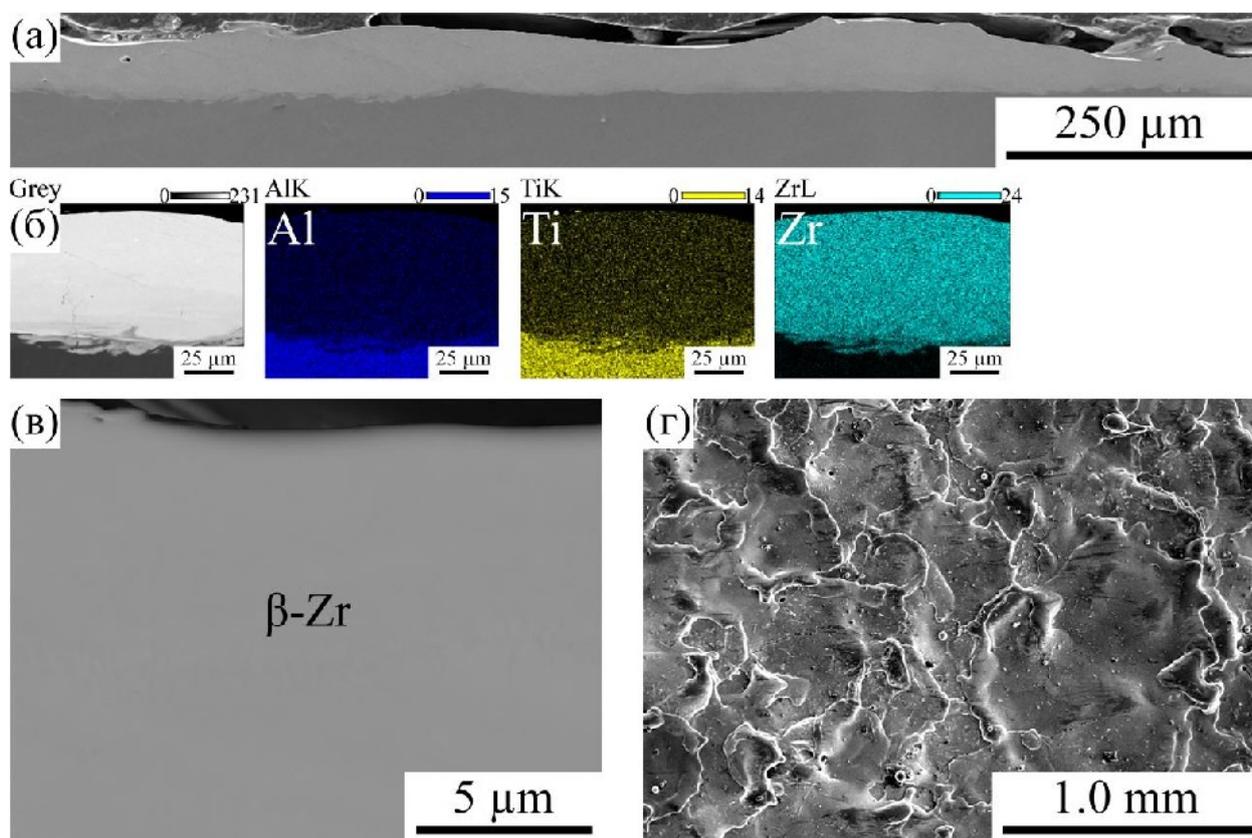


Рис. 1. РЭМ-изображения поперечного шлифа (а) и поверхности покрытия (г), осажденного в среде аргона; карта распределения элементов по толщине покрытия (б); микроструктура покрытия в приповерхностной области (в).

Скорость травления, определенная на термическом SiO_2 , составляла $\sim 9,7$ нм/мин. Атомные концентрации элементов рассчитывались по обзорным спектрам методом факторов относительной чувствительности. Обработку спектров высокого разрешения проводили путем аппроксимации нелинейным методом наименьших квадратов (функциями Гаусса и Лоренца).

Твердость (H) и модуль Юнга (E) определяли методом измерительного индентирования на установке NanoHardnessTester (CSM Instruments, Switzerland) с использованием программного обеспечения Indentation 3.0. Испытания проводились путем вдавливания алмазного индентора Берковича при нагрузке 10 мН, линейной скорости нагружения/разгрузки 20 мН/мин и времени удержания нагрузки на контакте 5 с. Кривые индентирования обрабатывали по ISO 14577-1:2002.

Трибологические свойства определяли в соответствии с международными стандартами ASTM G 99-959 и DIN 50324 на высокотемпературной машине трения High-temperature Tribometer фирмы CSM Instruments (Швейцария) по схеме pin-on-disk. В качестве контртела брали шарик из WC-Co диаметром 6 мм. Линейная скорость скольжения контртела выбрана 5 см/с, нагрузка – 2 Н, пробег 6000 циклов. Велась непрерывная регистрация коэффициента трения

(K_{mp}) от времени эксперимента и пути трения с помощью программного обеспечения InstrumX. Площадь пятна износа шарика измеряли с помощью масштабной линейки оптического микроскопа. Профиль канавки износа, шероховатость и среднее арифметическое отклонение профиля – R_a образцов измеряли на оптическом профилометре Veeco WYKONT NT 1100 (США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1–3 приведены структуры поперечных шлифов и морфология поверхности покрытий, полученных циркониевым электродом в различных газовых средах. Образованное в аргоне покрытие обладает идеальной сплошностью и толщиной ~ 50 мкм (рис. 1а). Согласно картам распределения (рис. 1б) и данным рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) было сформировано покрытие на основе твердого раствора циркония с равномерным распределением алюминия (9 ат.%) и титана (12 ат.%), содержащихся в подложке. Содержание Zr в покрытии достигает 64 ат.% (табл. 1). Покрытие представляет собой светлый слой β -Zr (рис. 1в), на поверхности видны перекрывающиеся капли расплава (рис. 1г). Параметр шероховатости $R_a = 10,4$ мкм.

Покрытие, сформированное в среде этилена, имеет меньшую толщину ~ 25 – 30 мкм (рис. 2а),

Таблица 1. Данные РСМА поверхности покрытий, осажденных в различных средах

Среда осаждения	Концентрация, ат. %								
	C	O	N	Al	Ti	Cr	Zr	Nb	Mo
Ar		12,1		9,2	12,3	0,6	64,4	0,9	0,5
C ₂ H ₄	23,1	8,4		16,8	18,2	0,5	32,2	0,6	0,2
N ₂		9,5	32,5	22,2	20,7	0,3	13,4	1,1	0,3

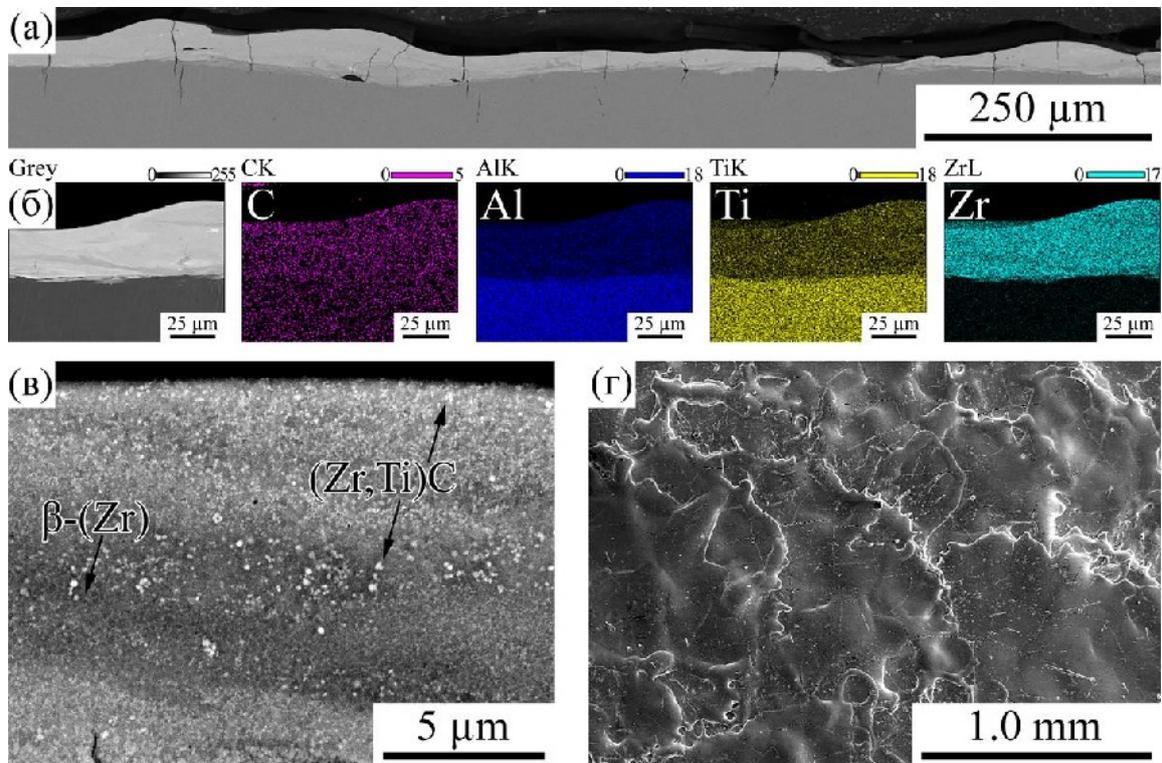


Рис. 2. РЭМ-изображения поперечного шлифа (а) и поверхности покрытия (г), осажденного в среде этилена; карта распределения элементов по толщине покрытия (б); микроструктура покрытия в приповерхностной области (в).

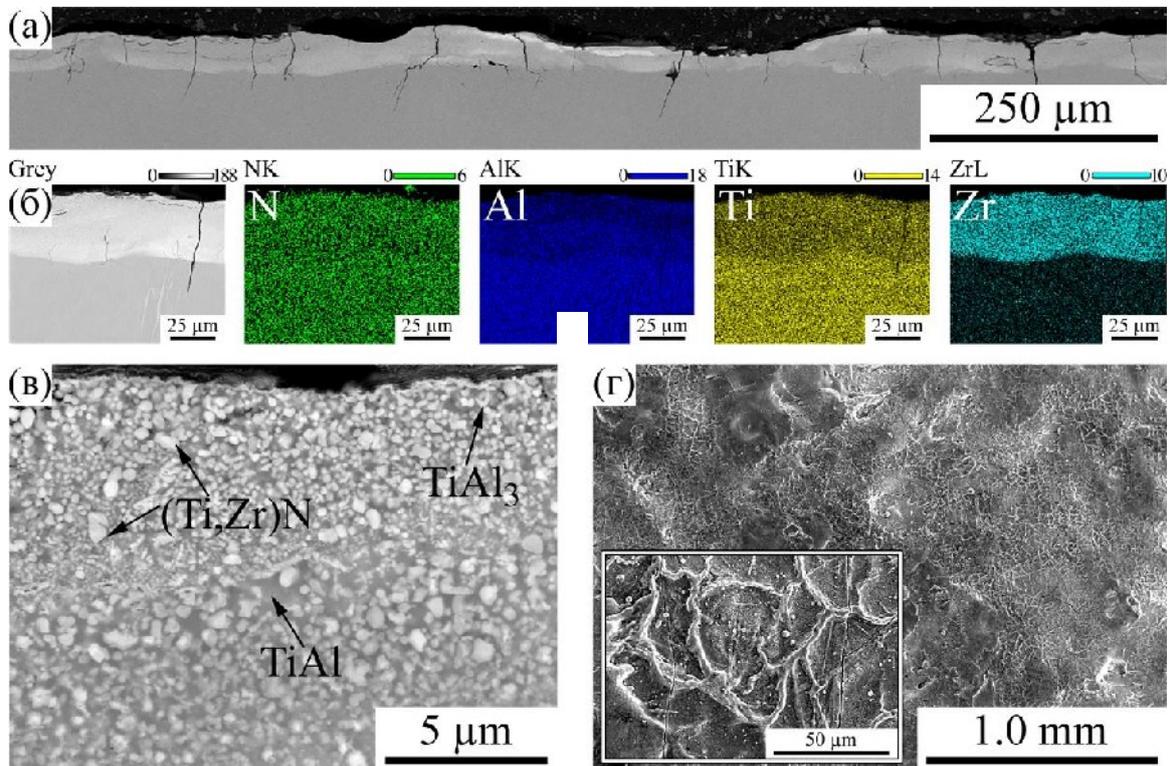


Рис. 3. РЭМ-изображения поперечного шлифа (а) и поверхности покрытия (г), осажденного в среде азота; карта распределения элементов по толщине покрытия (б); микроструктура покрытия в приповерхностной области (в).

также характеризуется равномерным распределением элементов (рис. 2б) и выраженной границей раздела между покрытием и подложкой. Содержание Zr в покрытии составляет 32 ат.%, а концентрация Al и Ti – 16 и 18 ат.% соответственно, что существенно выше по сравнению с покрытием, нанесенным в Ar. При большем увеличении в приповерхностной области покрытия (рис. 2в) видны зерна двойного карбида Zr и Ti размером 250–400 нм, равномерно распределенные в металлической матрице. Содержание C в покрытии составляет 23 ат.% (табл. 1). Поверхность представляет собой перекрывающиеся крупные застывшие капли расплава с плавно растекшимися рваными краями (рис. 2г). При этом параметр шероховатости Ra = 8,9 мкм. По всей ширине шлифа в покрытии заметны сквозные поперечные трещины. Часть трещин не останавливается у границы, а распространяется в подложку на глубину, примерно равную толщине покрытия.

Причиной появления трещин в электроискровых покрытиях являются остаточные термические напряжения, которые возникают при быстрой кристаллизации расплава и разнице коэффициентов термического расширения материалов подложки и покрытия. В случае однофазного покрытия, сформированного в аргоне, отсутствие трещин можно объяснить высокой пластичностью твердого раствора β -Zr и отсутствием керамических (карбидных или нитридных) частиц. Обработка в этилене приводит к образованию двойного титаноциркониевого карбида (Zr, Ti)C и интерметаллида Zr_2Al . В этом случае различие коэффициентов термического расширения карбидной и металлической фаз обуславливает появление трещин.

В покрытии, сформированном в среде азота, также наблюдаются поперечные трещины, уходящие в подложку. Толщина покрытия составляет ~ 30–35 мкм (рис. 3а). Покрытие имеет самую высокую концентрацию титана и алюминия (22 и 20 ат.% соответственно) из всех трех покрытий. Из карты распределения элементов в покрытии (рис. 3б) видно, что граница раздела между покрытием и подложкой слабо заметна. Покрытие преимущественно состоит из светлых зерен фазы двойного нитрида (Ti, Zr)N, распределенных в более темной интерметаллидной матрице (рис. 3в). Доля мелких зерен нитрида на глубине до 5–7 мкм от поверхности больше и плотность их распределения выше, чем в глубине покрытия. Размер зерен нитридов в покрытии изменяется в

широком диапазоне от десятков нанометров до 1 мкм. Поверхность покрытия более гладкая (рис. 3г), характерные для двух предыдущих случаев перекрывающиеся капли расплава отсутствуют. При этом наблюдается выступающая сетка, состоящая из контуров затвердевшего расплава (вставка на рис. 3г). Параметр Ra = 7,9 мкм.

На рис. 4 представлены рентгенограммы покрытий, нанесенных в средах Ar, C_2H_4 и N_2 . Для покрытия, осажденного в Ar, пики, расположенные при $36,9$, $54,1$ и $67,7^\circ 2\theta$, относятся к рефлексам (110), (200) и (211), что соответствует фазе высокотемпературного метастабильного твердого раствора β -Zr (ICDD 89–4792) с ОЦК-решеткой. Уменьшение параметра решетки ($a = 3,440 \text{ \AA}$) связано с растворением атомов Ti и Al и остаточными напряжениями из-за быстрой кристаллизации. Также наблюдалась текстура в направлении (200), предположительно вызванная направленной кристаллизацией из-за быстрого отвода тепла в подложку.

Для покрытия, осажденного в этилене, выявлены пики твердого ОЦК раствора β -Zr, двойного ГЦК карбида (Zr, Ti)C и гексагональной фазы Лавеса Zr_2Al (P63/mmc). Измеренный период решетки фазы ГЦК ($4,597 \text{ \AA}$) выше периода решетки карбида титана ($4,327 \text{ \AA}$) и несколько ниже периода решетки карбида циркония ($4,693 \text{ \AA}$), что свидетельствует о формировании двойного карбида (Zr, Ti)C.

В среде азота формируется покрытие, состоящее из двойного нитрида (Ti, Zr)N и алюминидов титана $TiAl$, $TiAl_3$, в составе которых растворен цирконий. В этом случае покрытие не содержит твердого раствора β -Zr. Измеренный период решетки фазы ГЦК ($4,305 \text{ \AA}$) выше периода решетки нитрида титана ($4,235 \text{ \AA}$) и несколько ниже периода решетки нитрида циркония ($4,567 \text{ \AA}$), что свидетельствует о формировании двойного нитрида (Ti, Zr)N.

Для более детального анализа структуры покрытий был проведен РФЭС анализ. Рассчитанный по обзорным спектрам состав покрытий представлен в табл. 2. Несмотря на одинаковые энергетические параметры осаждения, содержание циркония существенно меняется при изменении атмосферы. В аргоне содержание Zr достигает максимального значения 67,9 ат.%. Однако в реакционно-способных средах, таких как этилен, содержание Zr снижается до 47,4 ат.%, а в атмосфере N_2 падает еще больше – до 13,7 ат.%.

Также следует заметить, что в покрытии, осажденном в среде этилена, наблюдается

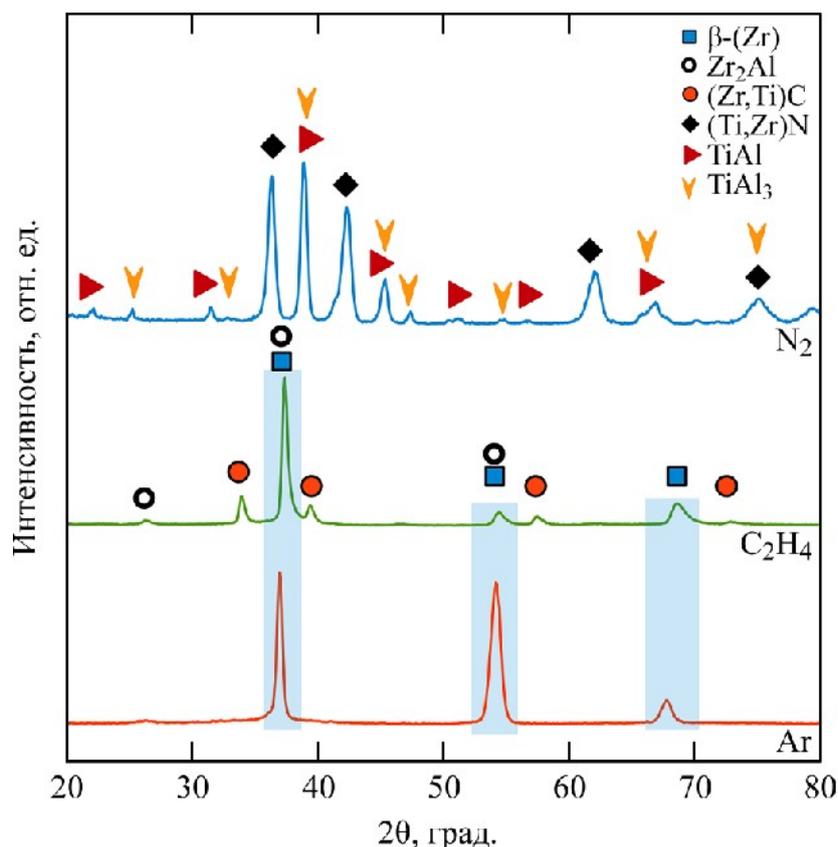


Рис. 4. Рентгенограмма покрытий, сформированных в Ar, C₂H₄, и N₂.

Таблица 2. Элементный состав покрытий, полученных по РФЭС-спектрам

Среда осаждения	Концентрация, ат.%					
	C	O	N	Al	Ti	Zr
Ar	2,2	12,4		8,8	8,7	67,9
C ₂ H ₄	9,0	11,8		16,2	15,6	47,4
N ₂	2,8	13,1	29,6	21,0	19,8	13,7

повышенное содержание углерода (9 ат.%), а в покрытии, осажденном в среде азота, концентрация азота составила 29,6 ат.%. Содержание кислорода примерно одинаково для всех образцов, и его наличие, по-видимому, может быть связано как с присутствием остаточного кислорода в камере при осаждении покрытий, так и с недостаточным временем травления поверхности перед проведением измерений.

РФЭС-спектры покрытий, осажденных в различных средах, Zr 3d, Ti 2p, Al 2p, O 1s, N 1s и C 1s приведены на рис. 5. Спектры покрытий, сформированных в Ar и C₂H₄, близки. Цирконий хорошо описывается одним дублетом с энергией связи (Есв.) линии 3d_{5/2}, равной 178,8 эВ, что соответствует металлическому состоянию. В источнике [30] для металлического состояния циркония приводятся значения Есв., равные 178,8–178,9 эВ. Также титан находится в металлическом состоянии с Есв. линии 2p_{3/2}, равной 453,9 эВ, что совпадает со справочными данными для указанной линии [30].

Энергия связи пика Al 2p при 71,9 эВ ниже, чем у Al в металлическом состоянии (72,8–72,9 эВ [30]) и в большей степени свойственна интерметаллическим соединениям. Например, для интерметаллида TiAl значение энергии связи составляет 72,0 эВ [31]. Кроме того, для связей Al–O характерно наличие широкого пика малой интенсивности при энергии связи 74,5 эВ. Спектры O 1s кислорода характеризуются единственным пиком при 531,3 эВ, который соответствует оксидам металлов [30]. Углерод в покрытии, нанесенном в среде C₂H₄, существует в двух химических состояниях. Пик с энергией связи 285 эВ соответствует адсорбированным углеводородам или свободному углероду, тогда как пик при 282 эВ характерен для карбидов. Карбидный пик составляет 75% от общего содержания углерода. Отсутствие карбидных пиков в РФЭС-спектрах Zr, Ti или Al можно объяснить низкой концентрацией углерода в покрытии, что затрудняет различение этих пиков.

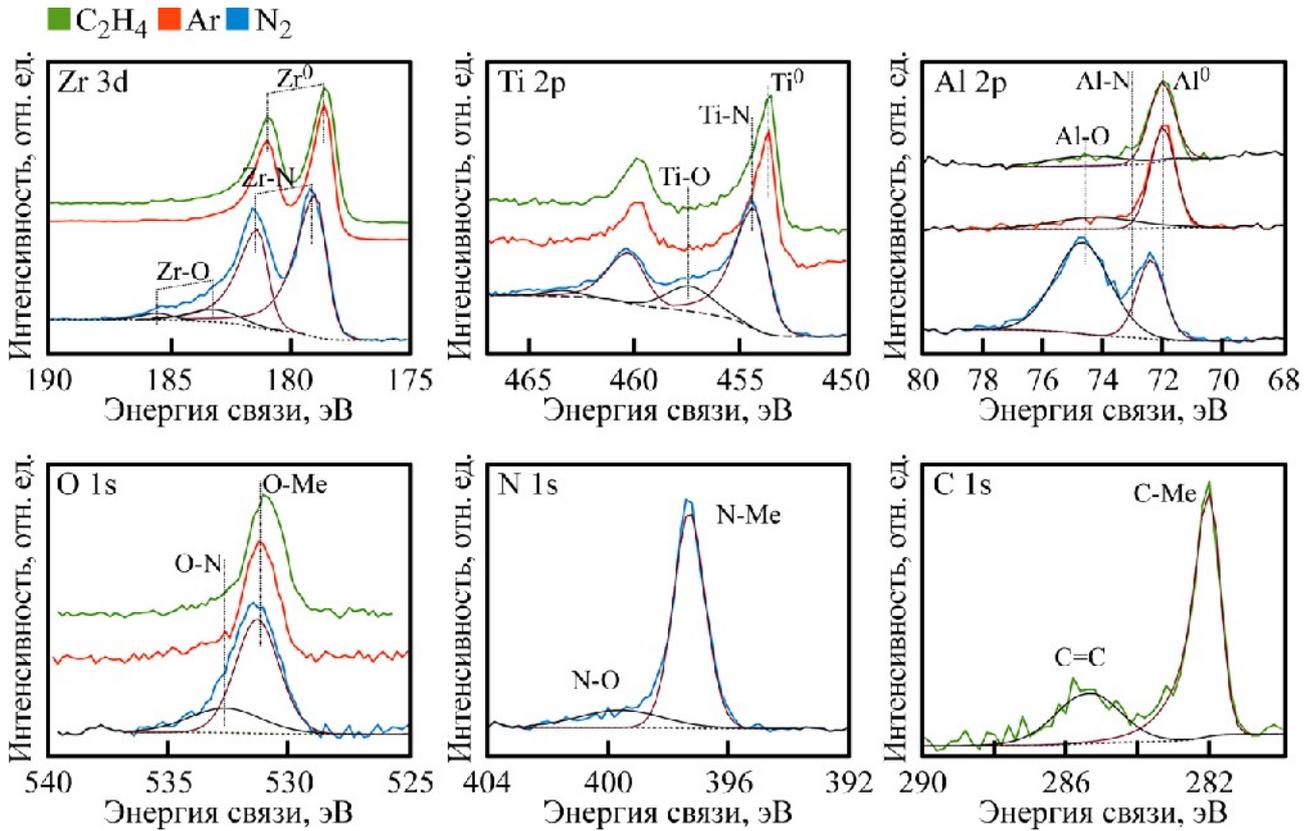


Рис. 5. РФЭС-спектры высокого разрешения элементов покрытий Zr, Ti, Al, O, N и C.

Спектры покрытия, полученного в N_2 , претерпевают существенные изменения. В частности, пики Ti и Zr стали шире и сместились в сторону более высоких значений энергий связи. Пик Zr 3d $_{5/2}$ с энергией связи 179,5 эВ расположен между положениями, характерными для металлического состояния (178,9 эВ [30]) и нитрида циркония (180,2–180,5 эВ [32, 33]). Аналогично в спектре Ti 2p наблюдался пик Ti 2p $_{3/2}$ при 454,8 эВ, который находился между металлическим (453,9 эВ) и нитридным (455,8 эВ [30, 32]) состояниями. Промежуточные положения этих пиков позволяют предположить образование нестехиометрического или смешанного нитрида. Более длинные высокоэнергетические хвосты, наблюдаемые в пиках Zr и Ti, можно объяснить образованием связей Ti–O и Zr–O.

Спектр Al 2p покрытия, полученного в N_2 , демонстрирует два различных химических состояния алюминия. Пик при 72,4 эВ сместился в сторону более высоких значений энергии связи по сравнению с покрытиями, осажденными в Ar и C_2H_4 . Однако его положение остается ниже, чем у металлического состояния, что позволяет предположить образование другого интерметаллического соединения. Еще одним видимым изменением является образование заметного пика при 74,5 эВ, характерного для связей Al–O или Al–O–N. Последнее подтверждается

спектром O 1s, который показывает появление вторичного пика при 532,5 эВ, указывающего на связи O–N, в дополнение к пику оксида, который также немного сместился в сторону более высоких энергий связи. Энергия связи пика N 1s (397,3 эВ) может соответствовать нитриду циркония (397,3 эВ [33]), нитриду титана (396,9 эВ [30]) и нитриду алюминия (397,3 эВ [34]).

Интересно, что, несмотря на одинаковое содержание кислорода (11,8–13,1 ат.%) во всех трех покрытиях, наличие оксидных связей более выражено в покрытии, осажденном в N_2 . По-видимому, в покрытиях, нанесенных в Ar и C_2H_4 , большая часть кислорода растворяется в металлической матрице. Разницу можно объяснить давлением газа во время обработки. В Ar и C_2H_4 кислород склонен растворяться в металлической матрице, тогда как в N_2 он преимущественно образует оксидные связи.

На рис. 6 показаны ПЭМ-изображения покрытия, осажденного в C_2H_4 . Структура покрытия состоит из мелких равноосных зерен ГЦК-фазы ZrC диаметром 20–50 нм, равномерно распределенных в матрице на основе Zr со средним размером зерен 0,5 мкм. Интересно, что эта матрица состоит из смеси кристаллической (твердый раствор β -(Zr, Ti) и h-Zr $_2$ Al) и аморфных фаз на основе Zr.

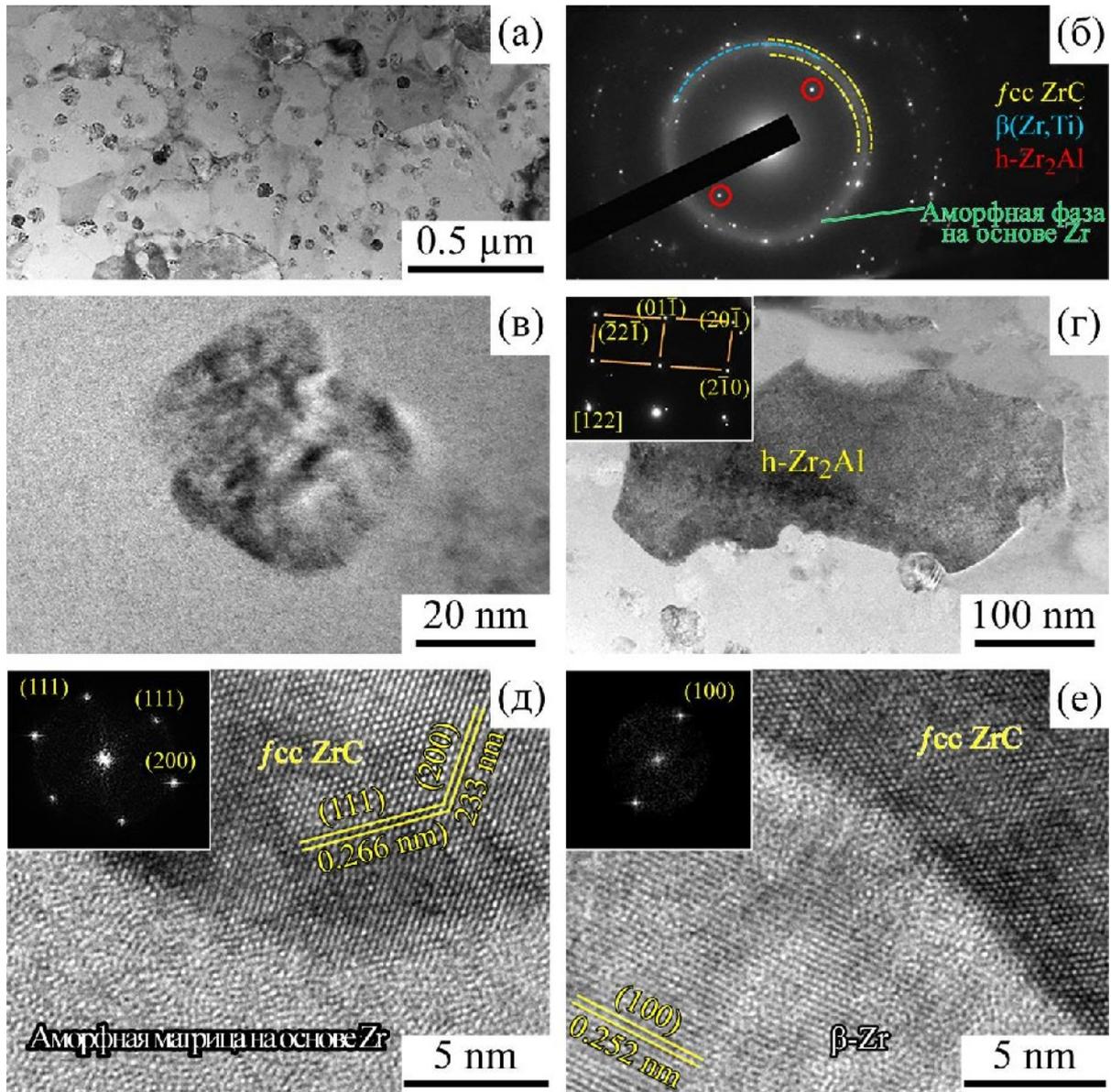


Рис. 6. ПЭМ-изображения структуры покрытия, полученного в C_2H_4 : общий вид (а) с соответствующей картиной дифракции (б), одиночные зерна ZrC (в) и Zr_2Al (г), изображения высокого разрешения зерен ZrC в аморфной (д) и кристаллической β - Zr (е) матрице. Вставки на (г), (д) и (е) представляют собой соответствующие картины быстрого преобразования Фурье фаз ГЦК ZrC и β - Zr .

Напротив, покрытие, нанесенное в N_2 , имеет двухслойную структуру (рис. 7). Верхняя часть представлена ГЦК-зернами $(Ti, Zr)N$ размером 80–200 нм, равномерно распределенными в матрице интерметаллида $TiAl_3$. В нижней части покрытия наблюдается более крупная структура с меньшим количеством зерен $(Ti, Zr)N$ размером до 500 нм, расположенных в матрице на основе интерметаллида $TiAl$. Стоит отметить, что давление рабочего газа при ЭИО оказывает существенное влияние на получаемую структуру. В то время как покрытие, полученное в C_2H_4 при давлении 2000 Па, имеет небольшое количество мелких карбидных зерен, покрытие, полученное в N_2 при давлении 1 атм., демонстрирует гораздо большее количество более крупных зерен нитрида.

Двухслойную структуру покрытия можно объяснить двухстадийным процессом его формирования (рис. 8). На начальном этапе осаждения (стадия I) процесс характеризуется большим объемом расплава с малым содержанием азота и относительно низкими температурой и скоростью кристаллизации, что приводит к образованию толстого покрытия (~ 30 мкм) на основе крупных зерен $(Ti, Zr)N$, редко распределенными в матрице $TiAl$. По мере продолжения процесса на поверхности как электрода, так и покрытия накапливается азот, и образуется тонкий слой с повышенным содержанием $(Ti, Zr)N$, который замедляет дальнейший массоперенос. На стадии II повышаются температура и скорость кристаллизации, а также уменьшается объем расплава. В результате

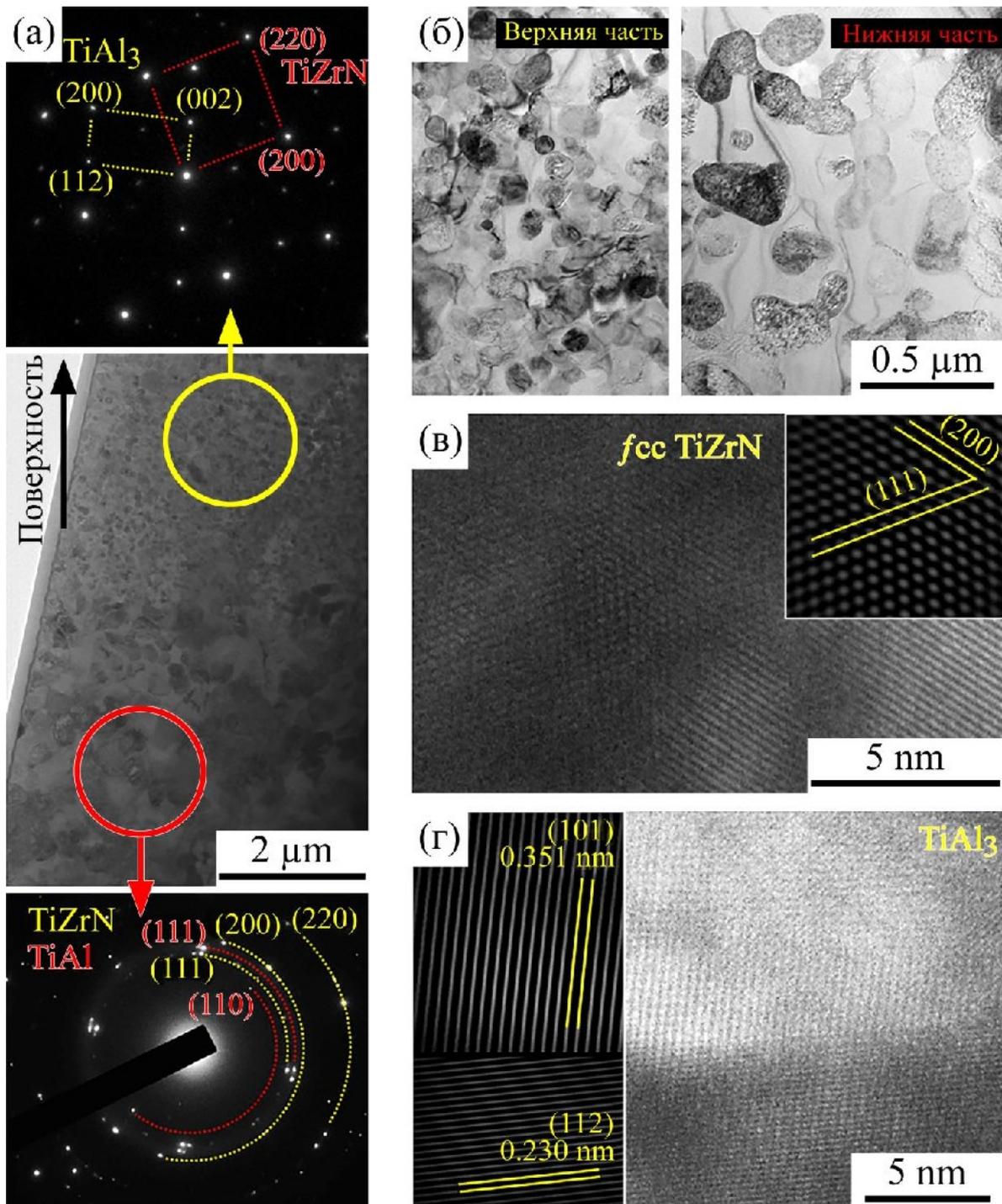


Рис. 7. ПЭМ-изображения покрытия, нанесенного в N_2 : общий вид с соответствующими картинками дифракции, полученными в верхней и нижней частях (а), в том числе при большем увеличении (б), изображения высокого разрешения зерна $TiZrN$ (в) и матрицы $TiAl_3$ (г).

формируется верхний слой покрытия толщиной 5–7 мкм, содержащий больше фазы $(Ti, Zr)N$ с более мелкой структурой. Поскольку больше Ti и Zr реагирует с азотом с образованием нитридной фазы, расплав обогащается алюминием, что приводит к образованию матрицы $TiAl_3$.

По сравнению с покрытием, осажденным в среде аргона ($H = 5,2$ ГПа), покрытия, полученные в среде этилена ($H = 10,6$ ГПа) и азота ($H = 14,6$ ГПа), имеют более высокую

твердость (табл. 3). Несмотря на то, что подложка из сплава γ - $TiAl$ и покрытие на основе β - Zr имеют близкие значения твердости, модуль Юнга отличается в два раза – 162 ГПа и 83 ГПа соответственно. Полученные значения совпадают с литературными данными как для сплава γ - $TiAl$ (160–180 ГПа) [35, 36], так и для сплавов на основе β - Zr (78–94 ГПа) [37, 38]. По сравнению с покрытием, осажденным в среде аргона, модуль Юнга также возрастает в 1,6 раза в случае покрытия, полученного в среде этилена,

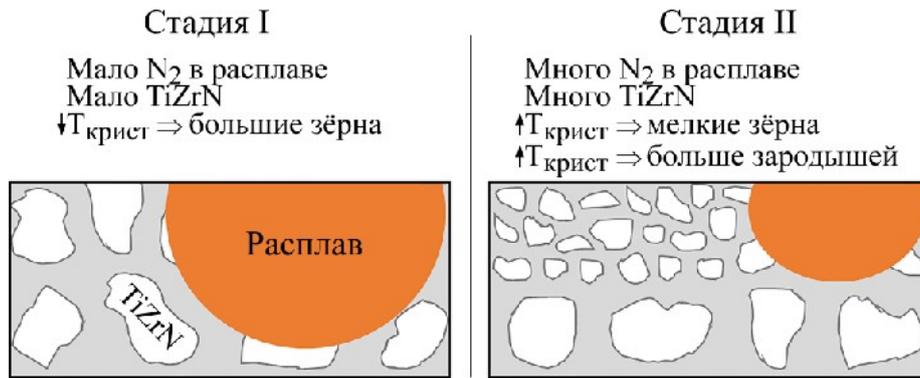


Рис. 8. Схема двухстадийного процесса формирования покрытия в среде N_2 .

Таблица 3. Механические и трибологические свойства покрытий

Параметр	Среда осаждения			γ -TiAl (подложка)
	Ar	C_2H_4	N_2	
H , ГПа	6,2	10,8	14,6	5,2
E , ГПа	83	149	247	162
W , $\times 10^{-6}$ мм ³ /Нм	720	1390	<0,1	280
K_{mp}	0,57	0,69	0,12	0,66

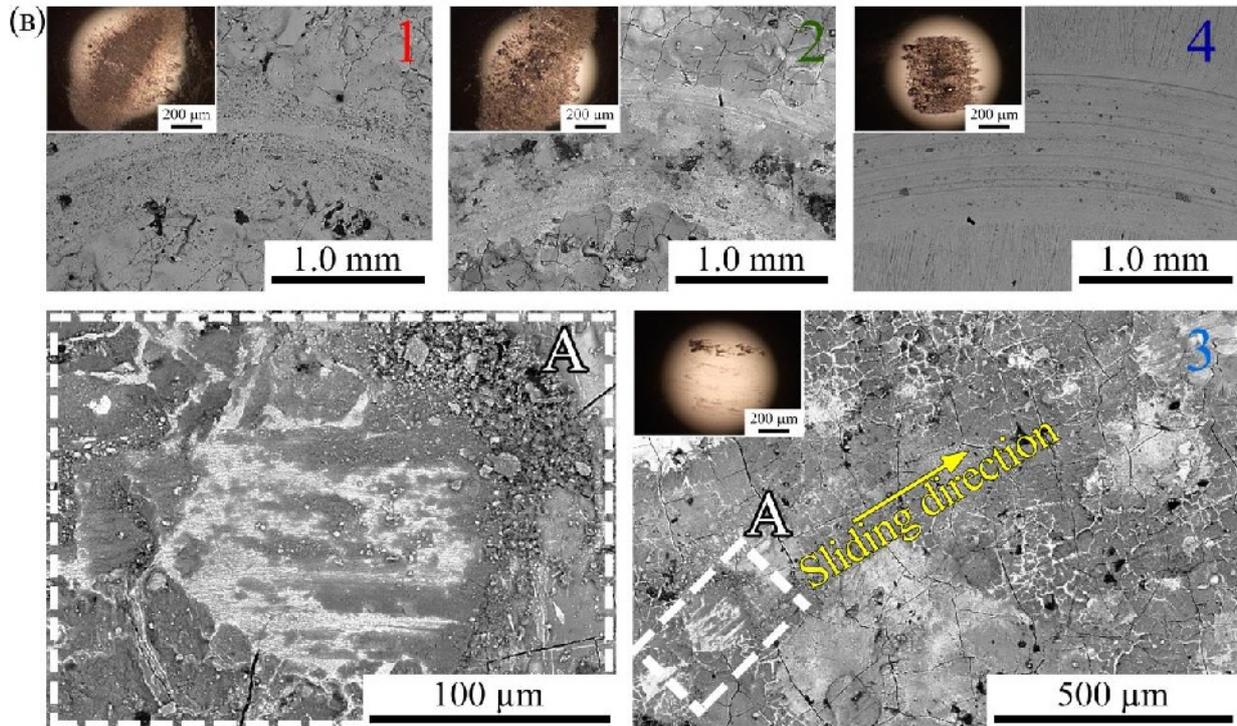
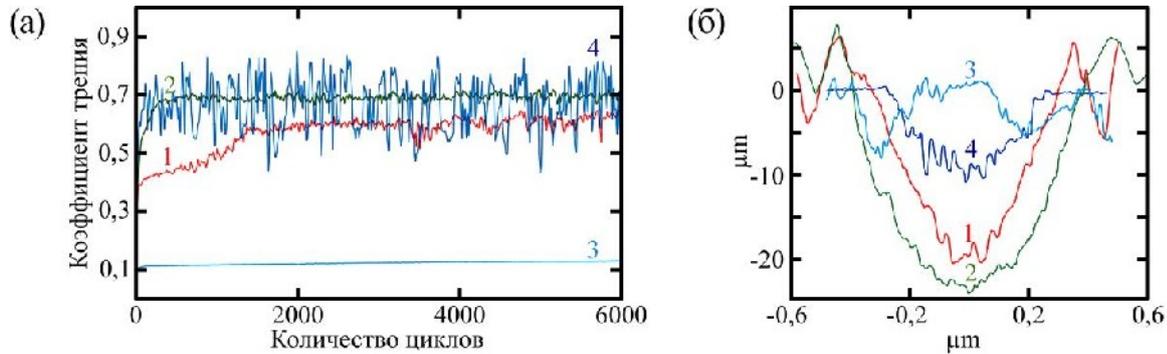


Рис. 9. Зависимости коэффициента трения покрытий от количества циклов испытаний (а) и соответствующие профили износа (б); РЭМ-изображения канавок износа покрытий и соответствующие изображения пятен износа контртел (в). 1 – Ar; 2 – C_2H_4 ; 3 – N_2 ; 4 – γ -TiAl (подложка).

и в 2,8 раза – в среде азота.

На рис. 9а показаны зависимости коэффициента трения (K_{mp}) покрытий и подложки от количества циклов (оборотов) вращения шарика. Соответствующие им профили сечения бороздки износа приведены на рис. 9б. Покрытие, осажденное в аргоне, имеет $K_{mp} = 0,57$. Глубина канавки износа составила 20 мкм при средней толщине покрытия 50 мкм, то есть за время испытания покрытие износилось не полностью. На контртеле наблюдается налипание продуктов износа, что свидетельствует о преимущественно адгезионном характере износа.

Покрытие, сформированное в этилене, несмотря на более чем в 1,5 раза высокую твердость по сравнению с материалом подложки, показало меньшую износостойкость. При этом значения K_{mp} обоих образцов близки и составили 0,69 (покрытие, полученное в среде C_2H_4) и 0,66 (подложка без покрытия). Возможной причиной низкой износостойкости является выкрашивание твердых частиц (Zr, Ti)C размером 20–400 нм, которые являются абразивом, что ускоряет износ покрытия. Глубина канавки износа составила 25 мкм, что сопоставимо со средней толщиной покрытия 25–30 мкм. Согласно микроскопическим исследованиям (рис. 9в), испытание образца, осажденного в среде этилена, привело к частичному истиранию покрытия. Налипание продуктов износа на контртело и характерные бороздки износа позволяют предположить схожий абразивно-адгезионный характер износа исходного сплава γ -TiAl и покрытия, осажденного в этилене. При этом износ (W) подложки значительно ниже (табл. 3).

Покрытие, нанесенное в среде азота, обладает наименьшим и стабильным коэффициентом трения, равным 0,12. Интересно отметить, что покрытия близкого состава в системе Ti-Zr-N, полученные методом магнетронного напыления и испытанные в похожих условиях, также имеют $K_{mp} = 0,1$ на всем пути скольжения [39–41]. Для покрытия, сформированного в азоте, рассчитать величину приведенного износа не представилось возможным из-за отсутствия видимой канавки износа (рис. 9в).

ВЫВОДЫ

1. Методом ЭИО проведено модифицирование поверхности подложки интерметаллидного сплава 4822 вращающимся циркониевым электродом в различных газовых средах (Ar, C_2H_4 , N_2). В результате установлены закономерности формирования состава и структуры покрытий, зависящие от характера взаимодействия элементов подложки и электрода с газами. В среде Ar образуется покрытие со структурой

твердого раствора β -Zr; в C_2H_4 – покрытие с матрицей β -Zr, в которой распределены карбидные зерна (Zr, Ti)C размером 20–400 нм и фазы Лавеса Zr_2Al ; в N_2 – двухслойное покрытие, состоящее из зерен (Ti, Zr)N с преимущественным размером от 80–200 нм (и матрицей $TiAl_3$) в верхнем слое и до 500–1000 нм (и матрицей TiAl) в глубине.

2. Газовая среда и давление газа оказывают существенное влияние на толщину и морфологию покрытий. В среде C_2H_4 при 2×10^3 Па и в среде Ar при 10^5 Па преобладает жидкофазный массоперенос материала электрода, и поверхность покрытий представляет собой перекрывающиеся застывшие капли. В N_2 при 10^5 Па формирование покрытия происходит преимущественно за счет взаимодействия подложки и электрода с газовой средой, поверхность покрытия более гладкая с выступающей сеткой из контуров затвердевшего расплава. В случае использования реакционных газов жидкофазный массоперенос замедляется, и толщина покрытий составляет 25–35 мкм. В аргоне формируется покрытие толщиной ~ 50 мкм.

3. Механические и трибологические свойства также значительно зависят от среды формирования покрытий. При осаждении в среде этилена $H = 10,8$ ГПа, $E = 149$ ГПа; в азоте – $H = 14,6$ ГПа, $E = 247$ ГПа; в аргоне – $H = 6,2$ ГПа, $E = 83$ ГПа. Характер износа покрытия, полученного в аргоне, является преимущественно адгезионным с $K_{mp} = 0,57$, а в этилене – абразивно-адгезионным с $K_{mp} = 0,66$. В случае покрытия, полученного в среде азота, заметного износа не наблюдалось, и коэффициент трения имел наименьшее значение, равное 0,12.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (проект 0718-2020-0034).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

- Collings, E.W., *The Physical Metallurgy of Titanium Alloy*. Ohio: Metals Park, American Society for Metals, 1984. 261 p.
- Mehjabeen, A., Song, T., Xu, W., Tang, H.P., et al., Zirconium alloys for orthopaedic and dental applications, *Adv. Eng. Mater.*, 2018, vol. 20, art. ID 1800207. <https://doi.org/10.1002/adem.201800207>

3. Zinkle, S.J. and Was, G.S., Materials challenges in nuclear energy, *Acta Mater.*, 2013, vol. 61, p. 735. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.11.004>
4. Yumak, N. and Aslantaş, K., A review on heat treatment efficiency in metastable β titanium alloys: the role of treatment process and parameters, *J. Mater. Res. Technol.*, 2020, vol. 9, p. 15360. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.10.088>
5. Sheremetyev, V., Petrzlik, M., Zhukova, Yu., Kazakbiev, A., et al., Structural, physical, chemical, and biological surface characterization of thermomechanically treated Ti-Nb- based alloys for bone implants, *J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater.*, 2020, vol. 108, p. 647. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.34419>
6. Sun, F., Zhang, J.Y., Marteleur, M., Gloriant, T., et al., Investigation of early stage deformation mechanisms in a metastable β titanium alloy showing combined twinning-induced plasticity and transformation-induced plasticity effects, *Acta Mater.*, 2013, vol. 61, p. 6406. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.07.019>
7. Isaenkova, M.G., Tenishev, A.V., Krymskaya, O.A., Stolbov, S.D., et al., Influence of the structural state and crystallographic texture of Zr-2.5% Nb alloy samples on the anisotropy of their thermal expansion, *Nucl. Mater. Energy*, 2021, vol. 29, art. ID 101071. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2021.101071>
8. Dubinskiy, S.M., Prokoshkin, S.D., Brailovski, V., Inaekyan, K.E., et al., Structure formation during thermomechanical processing of Ti-Nb-(Zr, Ta) alloys and the manifestation of the shape-memory effect, *Phys. Metals Metallogr.*, 2011, vol. 112, p. 503. <https://doi.org/10.1134/S0031918X11050206>
9. Elias, L.M., Schneider, S.G., Schneider, S., Silva, H.M., et al., Microstructural and mechanical characterization of biomedical Ti-Nb-Zr(-Ta) alloys, *Mater. Sci. Eng. A*, 2006, vol. 432, p. 108. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.06.013>
10. Schulson, E.M., The tensile and corrosion behavior of ordered Zr_3Al -based alloys, *J. Nucl. Mater.* 1974, vol. 50, p. 127. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(74\)90150-0](https://doi.org/10.1016/0022-3115(74)90150-0)
11. Jiang, X.J., Zhang, X.Y., Jiao, L.S., Qi, H.B., et al., Ultra-high strength ZrTiAl alloy fabricated by laser metal deposition and subsequent heat treatment, *J. Alloys Compd.*, 2022, vol. 928, art. ID 167144. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167144>
12. Jiang, X.J., Wang, X.Y., Feng, Z.H., Xia, C.Q., et al., Effect of rolling temperature on microstructure and mechanical properties of a TiZrAl alloy, *Mater. Sci. Eng. A*, 2015, vol. 635, p. 36. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2015.03.051>
13. Liao, Z., Luan, B., Zhang, X., Liu, R., et al., A multi-deformation mechanisms assisted metastable β -ZrTiAlV alloy exhibits high yield strength and high work hardening rate, *J. Alloys Compd.*, 2020, vol. 816, art. ID 152642. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152642>
14. Chunxiang, Z., Limin, W., Riping, L. and Bojun, Z., ZrTiAlV alloy grain refining under high-pressure torsion and electric field-assisted heat treatment, *Mater. Charact.*, 2017, vol. 127, p. 231. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2017.03.020>
15. Jing, R., Liang, S.X., Liu, C.Y., Ma, M.Z., et al., Structure and mechanical properties of Ti-6Al-4V alloy after zirconium addition, *Mater. Sci. Eng. A*, 2012, vol. 552, p. 295. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2012.05.043>
16. Wang, Y., Chai, L., Zhang, F., Qi, L., et al., Laser-clad Al-Ti-Zr and Cr-Ti-Zr coatings on Zr alloy: composition-induced microstructural and hardness differences, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 2022, vol. 109, art. ID 105956. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2022.105956>
17. Ai, X.Y., Lin, H.L., Zhang, B., Lv, J.W., et al., Hydrogen-free nitridation of ZrTiAlV by double glow plasma discharge improving the wear resistance, *Mater. Sci. Technol.*, 2018, vol. 34, p. 1303. <https://doi.org/10.1080/02670836.2018.1446266>
18. Song, T., Xia, C., Ding, Y., Liu, S., et al., Improvement of corrosion and wear resistance of novel Zr-Ti-Al-V alloy with high strength and toughness by thermal nitridation treatment, *Corros. Sci.*, 2022, vol. 208, art. ID 110685. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110685>
19. Feng, Z.H., Sun, X.Y., Han, P.B., Fu, H., et al., Microstructure and microhardness of a novel TiZrAlV alloy by laser gas nitridation at different laser powers, *Rare Met.*, 2020, vol. 39, p. 270. <https://doi.org/10.1007/s12598-019-01362-8>
20. Johnson, R.N., Sheldon, G.L., Advances in the electrospark deposition coating process, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1986, vol. 4, p. 2740. <https://doi.org/10.1116/1.573672>
21. Kuptsov, K.A., Sheveyko, A.N., Zamulaeva, E.I., Sidorenko, D.A., et al., Two-layer nanocomposite WC/a-C coatings produced by a combination of pulsed arc evaporation and electro-spark deposition in vacuum, *Mater. Des.*, 2019, vol. 167, art. ID 107645. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107645>
22. Zamulaeva, E.I., Levashov, E.A., Skryleva, E.A., Sviridova, T.A., et al., Conditions for formation of MAX phase Cr_2AlC in electrospark coatings deposited onto titanium alloy, *Surf. Coat. Technol.*, 2016, vol. 298, p. 15. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.04.058>
23. Sheveyko, A.N., Manakova, O.S., Zamulaeva, E.I., Kudryashov, A.E., et al., Structural transformations in $TiC-CaO-Ti_3PO_{(x)}-(Ag_2Ca)$ electrodes and biocompatible $TiCaPCO(N)-(Ag)$ coatings during pulsed electrospark deposition, *Surf. Coat. Technol.*, 2016, vol. 302, p. 327. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.06.012>
24. Kuptsov, K.A., Sheveyko, A.N., Sidorenko, D.A., Shtansky, D.V., et al., Electrospark deposition in vacuum using graphite electrode at different electrode polarities: Peculiarities of microstructure, electrochemical and tribological properties, *Appl. Surf.*

- Sci.*, 2021, vol. 566, art. ID 150722. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150722>
25. Enrique, P.D., Marzbanrad, E., Mahmoodkhani, Y., Jiao, Z., et al., Surface modification of binder-jet additive manufactured Inconel 625 via electrospark deposition, *Surf. Coat. Technol.*, 2019, vol. 362, p. 141. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.01.108>
 26. Mukanov, S.K., Baskov, F.A., Petrzhik, M.I. and Levashov, E.A., Electro-spark treatment with low-melting Al–Si and Al–Ca electrodes in order to improve wear and oxidation resistance of EP741NP alloy prepared by selective laser melting, *Metall.*, 2022, vol. 66, p. 317. <https://doi.org/10.1007/s11015-022-01331-0>
 27. Sheveyko, A.N. Kuptsov, K.A., Kiryukhantsev-Korneev, Ph.V., Kaplansky, Yu.Yu., et al., Protective coatings for LPBF Ni-based superalloys using a combination of electrospark deposition and pulsed arc evaporation methods, *Appl. Surf. Sci.*, 2022, vol. 581, art. ID 152357. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152357>
 28. Kudryashov, A.E., Kiryukhantsev-Korneev, Ph.V., Mukanov, S.K., Petrzhik, M.I., et al., The effect of electrospark deposition using zirconium electrodes on structure and properties of nickel-containing alloy obtained selective laser melting, *Izv. Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya*, 2022, vol. 16, p. 63. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2022-3-63-77>
 29. Mukanov, S.K., Kudryashov, A.E. and Petrzhik, M.I., Surface modification of titanium VT6 alloy obtained by additive technologies using reactive electrospark treatment, *Inorg. Mater.: Appl. Res.*, 2022, vol. 13, p. 732. <https://doi.org/10.1134/S2075113322030261>
 30. Moulder, J.F., Stickle, W.F., Sobol, P.E. and Bomben, K.D., *Handbook of X-ray photoelectron Spectroscopy*. Minnesota: Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, 1992. 261 p.
 31. Mencer, Jr., D.E., Hess, T.R., Mebrahtu, T., Cocke, D.L., et al., Surface reactivity of titanium–aluminum alloys: Ti₃Al, TiAl, and TiAl₃, *J. Vac. Sci. Technol. A.*, 1991, vol. 9, p. 1610. <https://doi.org/10.1116/1.577669>
 32. Höchst, H., Bringans, R.D., Steiner, P. and Wolf, T., Photoemission study of the electronic structure of stoichiometric and substoichiometric TiN and ZrN, *Phys. Rev. B*, 1982, vol. 25, p. 7183. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.25.7183>
 33. Badrinarayanan, S., Sinha, S. and Mandale, A.B., XPS studies of nitrogen ion implanted zirconium and titanium, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1989, vol. 49, p. 303. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(89\)85018-2](https://doi.org/10.1016/0368-2048(89)85018-2)
 34. Taylor, J.A. and Rabalais, J.W., Reaction of N₂⁺ beams with aluminum surfaces, *J. Chem. Phys.*, 1981, vol. 75, p. 1735. <https://doi.org/10.1063/1.442251>
 35. Liu, Z., Ma, R., Xu, G., Wang, W., et al., Effects of annealing on microstructure and mechanical properties of γ -TiAl alloy fabricated via laser melting deposition, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2020, vol. 30, p. 917. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(20\)65265-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(20)65265-7)
 36. Pan, H., Zhang, K., Chen, J., Zhang, X., et al., Variant selection of massive γ subgrains and corresponding mechanical properties in Ta containing γ -TiAl-based alloys, *Mater. Lett.*, 2023, vol. 333, art. ID 133689. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.133689>
 37. Zhang, X., Zhang, B., Liu, S.G., Zhang, X.Y., et al., Microstructure and mechanical properties of novel Zr–Al–V alloys processed by hot rolling, *Intermetallics*, 2020, vol. 116, art. ID 106639. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2019.106639>
 38. Xia, C.Q., Jiang, X.J., Wang, X.Y., Zhou, Y.K., et al., Microstructure and mechanical properties of hot-rolled ZrB alloys, *Mater. Sci. Eng. A.*, 2015, vol. 628, p. 168. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2015.01.052>
 39. El-Hossary, F.M., Abd El-Rahman, A.M., Raaif, M., Qu, S., et al., Effect of DC-pulsed magnetron sputtering power on structural, tribological and biocompatibility of Ti–Zr–N thin film, *Appl. Phys. A*, 2018, vol. 124, art. ID 42. <https://doi.org/10.1007/s00339-017-1462-8>
 40. Purushotham, K.P., Ward, L.P., Brack, N., Pigram, P.J., et al., Tribological studies of Zr-implanted PVD TiN coatings deposited on stainless steel substrates, *Wear*, 2003, vol. 254, p. 589. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(03\)00187-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(03)00187-X)
 41. Cuia, W., Cheng, J. and Liua, Z., Bio-tribocorrosion behavior of a nanocrystalline TiZrN coating on biomedical titanium alloy, *Surf. Coat. Technol.* 2019, vol. 369, p. 79. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.04.036>

Summary

The development of hard, wear-resistant and anti-friction Ti-Zr-Al-based coatings via electrospark for the protection of Ti-48Al-2Cr-2Nb alloy using a Zr electrode in controlled gaseous environments was carried out. In the Ar atmosphere, a 50 μm thick coating based on a β -Zr solid solution with a low Young's modulus ($E = 83$ GPa) and hardness ($H = 6.2$ GPa) values was formed. In C₂H₄, a coating with a β -Zr_{ss} matrix, in which (Zr,Ti)C grains (20–400 nm) of the carbide phase and the Laves phase h-Zr₂Al are uniformly distributed, was formed, characterized by moderate hardness ($H = 10.6$ GPa) and Young's modulus ($E = 144$ GPa) values. In the N₂ atmosphere, a bilayer coating based on (Ti,Zr)N grains with a TiAl matrix in the lower and TiAl₃ in the upper layer of the coating was formed. The upper layer is characterized by a higher content of (Ti, Zr)N grains, with the grain size being smaller than in the bottom layer. The coating had high wear resistance, low friction coefficient (0.12), and high hardness ($H = 14.6$ GPa) and Young's modulus ($E = 240$ GPa). The thickness of the coatings deposited in C₂H₄ and N₂ atmospheres was 25–35 μm .

Keywords: electrospark deposition; gas environment, TiAl alloy, Zr electrode, tribological properties, mechanical properties, Zr-Ti-Al-based coatings