

Состав, структура, износостойкость поверхностных наноструктур, получаемых при электроискровом легировании стали 65Г

Е. В. Юрченко^{a,*}, Г. В. Гилецки^b, С. А. Ватаву^b, В. И. Петренко^c,
Д. Харя^c, К. Бубулинкэ^d, **А.И. Дикусар^{a,c}**

^aПриднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко,
Инженерно-технический институт, г. Тирасполь, 3300, Республика Молдова

^bМолдавский государственный университет, факультет физики и инженерии,
г. Кишинев, MD-2009, Республика Молдова

^cИнститут прикладной физики Молдавского государственного университета,
г. Кишинев, MD- 2028, Республика Молдова

^dНациональный научно-исследовательский институт криогенных и изотопных технологий
Рымнику Вылча, Департамент энергетики, г. Рымнику Вылча, 240050, Румыния

*e-mail: e.iurcenko@mail.ru

Поступила в редакцию 30.01.2023

После доработки 06.03.2023

Принята к публикации 15.03.2023

Сочетанием рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа показано, что образующийся при электроискровом легировании стали 65Г обрабатываемым электродом из твердого сплава Т15К6 упрочненный слой представляет собой нанокристаллический материал, соотношение кристаллической и аморфной фаз в котором достигается изменением энергии разряда. Поскольку увеличение энергии разряда приводит к росту шероховатости поверхности и ее аморфизации, существует оптимальное значение энергии разряда, при котором достигается максимальная износостойкость получаемых нанокомпозитов. При $E = 0,2$ Дж износостойкость упрочненного слоя в 7–10 раз превышает износостойкость необработанной поверхности.

Ключевые слова: электроискровое легирование, нанокристаллические материалы, трибология, износостойкость, сталь 65Г, твердый сплав, карбиды

УДК 621.9.048.4

<https://doi.org/10.52577/eom.2023.59.5.01>

ВВЕДЕНИЕ

Среди различных методов модифицирования поверхности, таких как электроосаждение, осаждение из паровой фазы (PVD), магнетронное и плазменное напыление, плазменно-электролитическое насыщение поверхности и др., особое место занимает электроискровое легирование (ЭИЛ) благодаря таким своим достоинствам, как: а) сильная металлургическая связь модифицированной поверхности с исходной; б) высокая коррозионная и износостойкость; в) относительно малое температурное воздействие и, как следствие, минимальные механические повреждения. К очевидным достоинствам метода следует отнести его простоту, доступность и относительно низкую стоимость оборудования и собственно технологии. Метод основан на использовании переноса материала анода на обрабатываемую поверхность искровыми разрядами в различной среде: воздухе, инертном газе, диэлектрической жидкости и т.д., а также в вакууме.

Зарождению этого метода технологи и иссле-

дователи обязаны инженерам из СССР супругам Б.Р. и Н.И. Лазаренко, о чем свидетельствуют их ранние публикации, относящиеся еще к 50-м гг. прошлого века, а также более поздние [1, 2]. Использование электроискровой модификации поверхностей, первоначально сталей, а впоследствии широкого круга материалов, обеспечивало эффективное и экономически обоснованное решение целого ряда задач технологии: упрочнение поверхности и повышение ее износостойкости [1–3], увеличение коррозионной стойкости [4, 5], а в настоящее время и получение биологически совместимых поверхностей [6]. Как показано в ряде работ, выполненных в последнее время, в процессе ЭИЛ происходит наноструктурирование поверхности [7–18], что достигается либо естественным путем [7–9, 11, 16], либо введением в обрабатываемый электрод (ОЭ) ультрадисперсных материалов [10, 12, 17, 18]. Более того, на основе экспериментов [19] при использовании в качестве ОЭ углеродных нанотрубок можно говорить о

Таблица 1. Режимы работы установки Alier-31

Режим	Длительность импульса, мкс, $\pm 10\%$	Амплитуда импульса А, $\pm 20\%$	Энергия, Дж	Частота, Гц, $\pm 10\%$
1	16	125	0,036	3200
2	31	125	0,070	1600
3	62	175	0,200	800
4	125	175	0,390	400
5	250	175	0,790	200
6	500	175	1,580	100

Таблица 2. Химический состав ОЭ и обрабатываемой поверхности (масс.%)

	Fe	C	Si	Mn	W	Ti	Co
ОЭ	–	–	–	–	79(WC)	15(TiC)	6
Сталь 65Г	98	0,6–0,7	0,17–0,37	0,8–1,2	–	–	–

технической оправданности наноэлектроэрозии и электроэрозионной обработки метаматериалов и наноструктур [20]. Учитывая тот факт, что в результате процесса ЭИЛ получаемые поверхности представляют собой нанокомпозиты [13, 19, 21], состав которых определяется как материалом ОЭ, так и обрабатываемой поверхности, их свойства также в значительной степени определяются и материалом ОЭ, и обрабатываемой поверхности [22].

В настоящее время кажется очевидным, что наноструктурирование поверхностных слоев и нанесение наноструктурированных покрытий – эффективный метод упрочнения современных конструкционных и инструментальных материалов. С использованием понятия о нанокристаллических материалах [23], для которых объем отдельных элементов (зерен) меньше объема границ между ними, возникает возможность управления свойствами поверхностных слоев, основанных на наноструктурировании. Одним из методов реализации этого процесса является ЭИЛ.

Целью настоящей работы является исследование состава, структуры и свойств стали 65Г, подвергнутой модификации с использованием ЭИЛ и применением в качестве ОЭ твердого сплава T15K6, содержащего карбиды W и Ti, а в качестве связующего материала Co. Поскольку одно из основных применений этой стали – использование в качестве деталей почвообрабатывающих машин, изменение свойств поверхности стали после ее модификации ЭИЛ оценивали измерением ее износостойкости в зависимости от режимов электроискрового воздействия. Согласно [24] ЭИЛ является одной из современных технологий, обеспечивающих повышение износостойкости почвообрабатывающей техники. Исследование предполагало получение ответа на основной вопрос материаловедения: состав–структура–свойство применительно к ЭИЛ-модификации

исследуемой стали, что, в свою очередь, должно обеспечить эффективные методы ее обработки.

МЕТОДИКА ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ПОЛУЧАЕМЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Обработку осуществляли с использованием установки для нанесения электроискровых покрытий Alier-31 (Scinti, Молдова), применение которой обеспечивало режимы обработки, представленные в табл. 1.

С использованием вышеуказанных режимов обработки осуществляли модификацию поверхностей образцов из стали 65Г (ГОСТ 1050–88), химический состав которой представлен в табл. 2. Там же приведен химический состав ОЭ из твердого сплава T15K6.

Обработку проводили в автоматическом режиме при перемещении образца относительно ОЭ со скоростью 0,16 мм/мин. Полное время обработки одного образца 8 мин, что при размере образцов 30×40 мм (1200 мм²) обеспечивало скорость модификации поверхности 0,66 мин/см². ОЭ площадью 2×2 мм закрепляли в вибраторе, работающем с частотой, представленной в табл. 1, в зависимости от режимов обработки. В процессе модификации поверхности по мере выработки массы ОЭ осуществлялась регулировка расстояния между ОЭ и образцом. Сигналом служило уменьшение интенсивности искровых разрядов.

Коэффициент переноса материала ОЭ на образец (отношение массы металла ОЭ, перешедшего в виде расплава или при испарении в межэлектродный зазор к массе материала, осажденного на подложку) составил в среднем ~ 0,5 со средней погрешностью ~ 17%. Не было обнаружено заметного влияния энергии разряда на коэффициент переноса.

Элементный состав (масс.%) полученных композитов определяли с применением рентге-

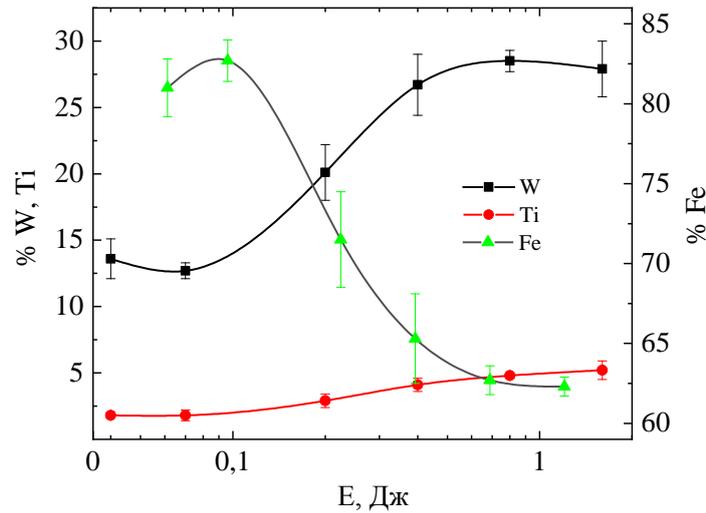


Рис. 1. Влияние энергии разряда на концентрацию тяжелых элементов в покрытии после ЭИЛ.

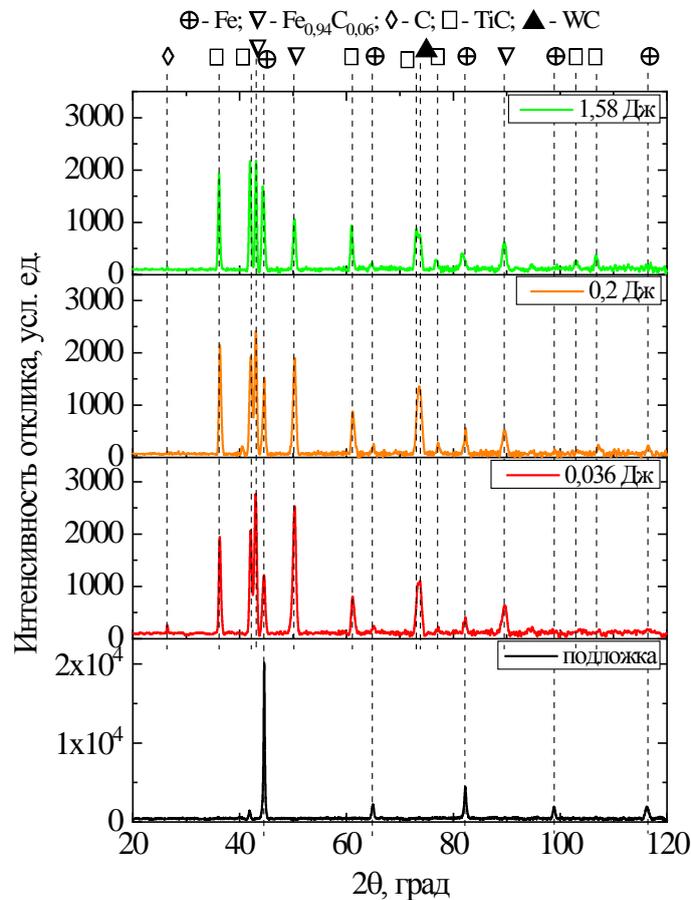


Рис. 2. XRD-спектры поверхностей, полученных при различных энергиях разряда в сравнении со спектром подложки.

нофлуоресцентного анализа (Xenometrix, Израиль). Легкие элементы (углерод, кислород, азот) в использованном варианте метода не определяли. Анализ поверхностных слоев осуществляли на глубину 3–5 мкм.

Влияние энергии разряда оценивали также измерением шероховатости поверхности после ее модификации (R_z , мкм) с использованием профилографа–профилометра Surtronic (Taylor Hobson, Великобритания). В качестве интервальных ниже приведены стандартные отклонения.

Структуру поверхности после ее модификации исследовали с применением XRD. Детали анализа получаемых спектров дифракции будут представлены на рис. 2 и рис. 3.

Микроструктурные исследования проводились с помощью сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss FESEM, оснащенного системой EDX.

Трибологические свойства образцов оценивались на приборе Bruker UMT TriboLab при 20 °С с использованием пары трения шар–плоскость [25, 26] (диаметр шара из нитрида

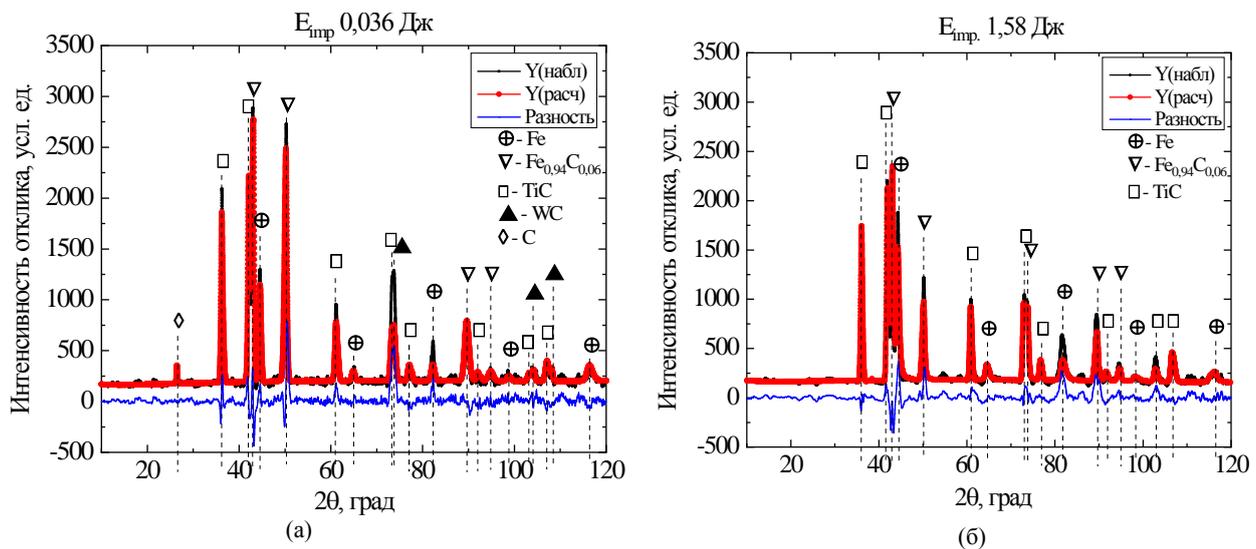


Рис. 3. Результаты количественного анализа спектров XRD для энергии разряда 0,036 Дж (а) и 1,58 Дж (б).

кремния 3 мм, твердость $NV > 12$, плотность $3,2 \text{ г/см}^3$, нормальная сила 300 Н и скорость трения 0,015 м/с). Глубина дорожки трения определялась автоматически.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав и структура поверхности после ЭИЛ

При ЭИЛ происходит перенос материала ОЭ на поверхность обрабатываемой детали в условиях искровых разрядов различной интенсивности. Как указано выше, интенсивность переноса оценивалась при различной энергии разряда по: а) относительной величине переноса массы (измерением коэффициента переноса – отношения увеличения массы обрабатываемой поверхности к массе, удаленной с поверхности ОЭ); б) результатам рентгенофлуоресцентного (XRF) (элементного) анализа, фиксирующего концентрацию (по существу, относительную) тяжелых элементов ОЭ, перенесенных на обрабатываемую поверхность, а также тяжелых элементов обрабатываемой поверхности; в) результатам рентгенофазового (XRD) анализа, позволяющего оценить состав и концентрацию кристаллических структур в поверхностном слое после ЭИЛ.

Выше показано, что коэффициент переноса при использованном варианте метода модифицирования поверхности в пределах ошибки измерений не изменялся в зависимости от энергии разряда. Что же касается элементного состава, то согласно результатам, представленным на рис. 1, при увеличении энергии разряда наблюдается рост содержания карбидов W и Ti (судя по увеличению концентрации этих элементов) и снижение концентрации основного компонента стали (Fe). Однако вне зависимости

от энергии разряда этот элемент составлял основу поверхностного слоя, поскольку его концентрация составляла $\sim 60\text{--}80\%$ (масс). Результаты, представленные на рис. 1, не дают ответа на вопрос о структуре фаз поверхностного слоя (кристаллической или аморфной), а также об их химическом составе (наличии соответствующих металлов в виде оксидов карбидов или нитридов, например).

Существенная дополнительная информация может быть получена при использовании рентгеновской дифракции, основные результаты которой показаны на рис. 2 и 3. Представленные спектры получены с использованием рентгеновской трубки с $\text{CuK}\alpha$ излучением при $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ в конфигурации $\theta\text{--}2\theta$ по следующей методике:

- с целью удаления флуоресценции Fe и Ti применяли алгоритм согласно [27];
- для удаления дефектов, обусловленных дифракцией излучения, при $\lambda = 1,54439 \text{ \AA}$ использовали метод, описанный в [28];
- сравнение позиций максимумов излучения проводили по ICDD;
- количественный анализ осуществляли по методу Ритвельда (Rietveld) в соответствии с [29];
- для определения размеров кристаллитов использовали модифицированный метод Вильямсона–Холла [30].

Из представленных спектров следует, что в отличие от подложки (сталь 65Г) на обработанной поверхности наблюдаются не только рефлексы, обусловленные материалом ОЭ (карбидов W и Ti), но и карбида железа ($\text{Fe}_{0,94}\text{C}_{0,06}$), а также при низкой энергии фиксируется пик, соответствующий кристаллическому углероду (рис. 2, 3). Следует отметить

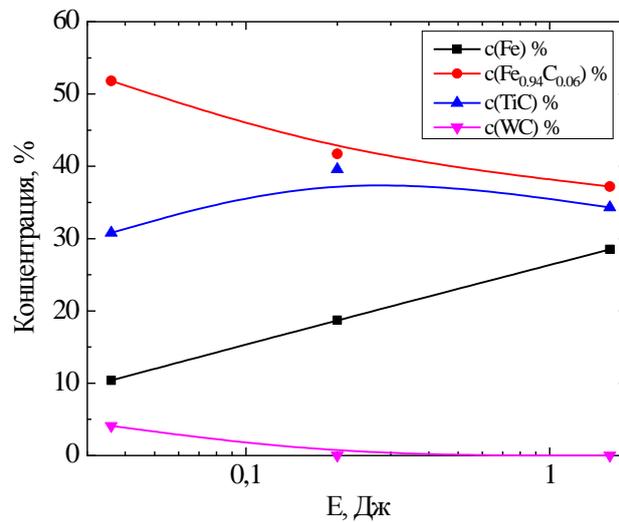


Рис. 4. Влияние энергии разряда на концентрацию различных кристаллических форм, содержащихся в поверхности.

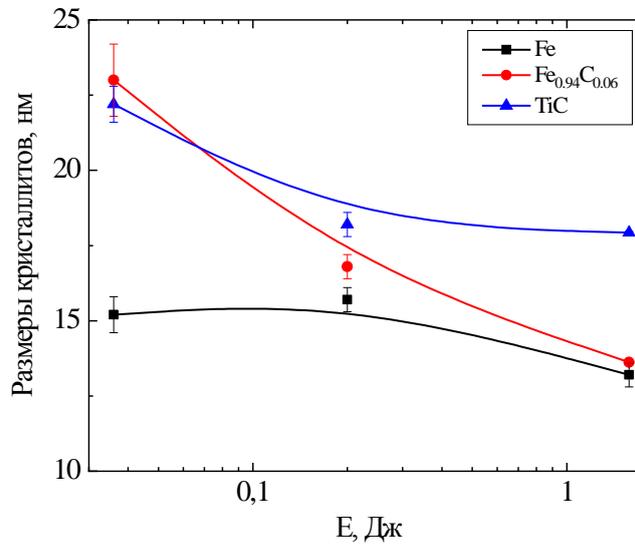


Рис. 5. Влияние энергии разряда на размеры кристаллитов.

также, что рефлекс, соответствующий WC (основного компонента ОЭ), присутствует при обработке низкой энергией разряда, но отсутствует при обработке при энергии разряда 1,56 Дж (рис. 3). Кажется очевидным, что в процессе ЭИЛ карбиды ОЭ не только переносятся на обрабатываемую поверхность, но и синтезируются в процессе ее обработки. При этом содержание карбида Fe в кристаллической форме может не только превышать содержание Fe, но и составлять больше 50% по массе от всех обнаруженных кристаллических форм в поверхности (рис. 4).

Однако, как видно на примере основного карбида ОЭ – карбида W, при переносе в условиях искровых разрядов происходит модификация его структуры (рис. 1, 3), а именно имеет место ее аморфизация. Об этом свидетельствуют несколько фактов. Во-первых, сопоставление результатов элементного (рис. 1) и рентгенофазового (рис. 4) анализа. Если по результатам XRF содержание W составляет 15–30% (рис. 1), то по результатам рентге-

новской дифракции – не более 5% (рис. 4). Совершенно очевидно, что значительная часть карбида вольфрама, а не исключено, что и других соединений вольфрама, переносится в покрытие в аморфном состоянии. Во-вторых, наблюдается существенное уменьшение кристаллической формы WC при увеличении энергии разряда (рис. 2–4). При максимально используемой энергии (1,56 Дж) фаза WC в покрытии отсутствует (рис. 3), в то время как концентрация W достигает ~ 30% (рис. 1). То есть W переносится, но в аморфной, а не кристаллической форме. Оценка размеров кристаллитов, присутствующих в поверхности в значительном количестве, показывает, что они соответствуют нанометрическому масштабу (рис. 5).

Учитывая вышесказанное, можно заключить, что полученные поверхности при ЭИЛ определяются по классификации [23] как частично или полностью наноструктурированный материал (НсМ). Схематически его можно представить, как показано на рис. 6. Это кристаллические

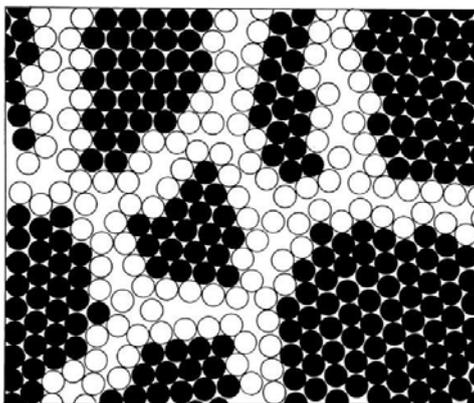


Рис. 6. Двумерная модель наноструктурированного материала. Атомы, соответствующие кристаллической форме материала, показаны черными кружками. Граничные области, представленные белыми кружками, соответствуют аморфной фазе [23].

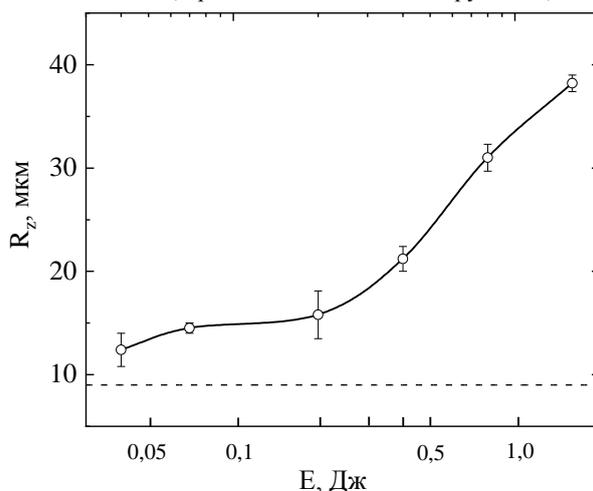


Рис. 7. Влияние энергии разряда на шероховатость поверхности. Пунктирная линия соответствует средней шероховатости образцов до ЭИЛ.

фазы нанометрических размеров, находящиеся в окружении аморфной фазы. По меньшей мере для фазы WC (основной фазы ОЭ) это установлено достаточно надежно.

На рис. 7 представлены результаты измерения шероховатости поверхности после ЭИЛ при различных энергиях разряда (по R_z). Очевидно, что во всех случаях имеет место рост шероховатости при увеличении энергии разряда. Однако, если при относительно низкой энергии R_z увеличивается незначительно (например, при повышении энергии разряда от 0,036 до 0,2 Дж рост R_z составляет ~ 30%), то при больших энергиях возрастает в 2,5 раза (рис. 7). Топография поверхности (рис. 8) подтверждает результаты измерения шероховатости.

Необходимо также подчеркнуть, что именно при высоких энергиях разряда увеличивается степень аморфизации поверхности.

Результаты трибологических тестов

Измерения износа твердых и сверхтвердых материалов трением не всегда тривиальная задача. Трудность состоит в том, что пары трения имеют сходные или близкие по значению

механические параметры. В этом случае степень износа исследуемого материала зависит не только от числа циклов трения, но также непосредственно от модификации формы контртела за счет его износа. В данной работе использованы шары Si3N4, которые показывают существенную разницу износостойкости с измеряемыми материалами, что позволяет пренебречь износом контртела.

В общем случае процесс изнашивания пары трения состоит из трех периодов – приработки, нормального и ускоренного изнашивания. Процесс приработки, в основе которого лежат сложные механические, физические и химические процессы, во многом определяет общую износостойкость деталей. К концу периода приработки основные эксплуатационные характеристики поверхности, такие как шероховатость, микротвердость, остаточные напряжения, структура граничного слоя металла, цельность поверхности, приобретают оптимальные значения, соответствующие данным условиям эксплуатации. Эти условия определяются материалом трущихся пар, скоростью скольжения, температурой в зоне контакта, удельным давлением и т.д. В начале

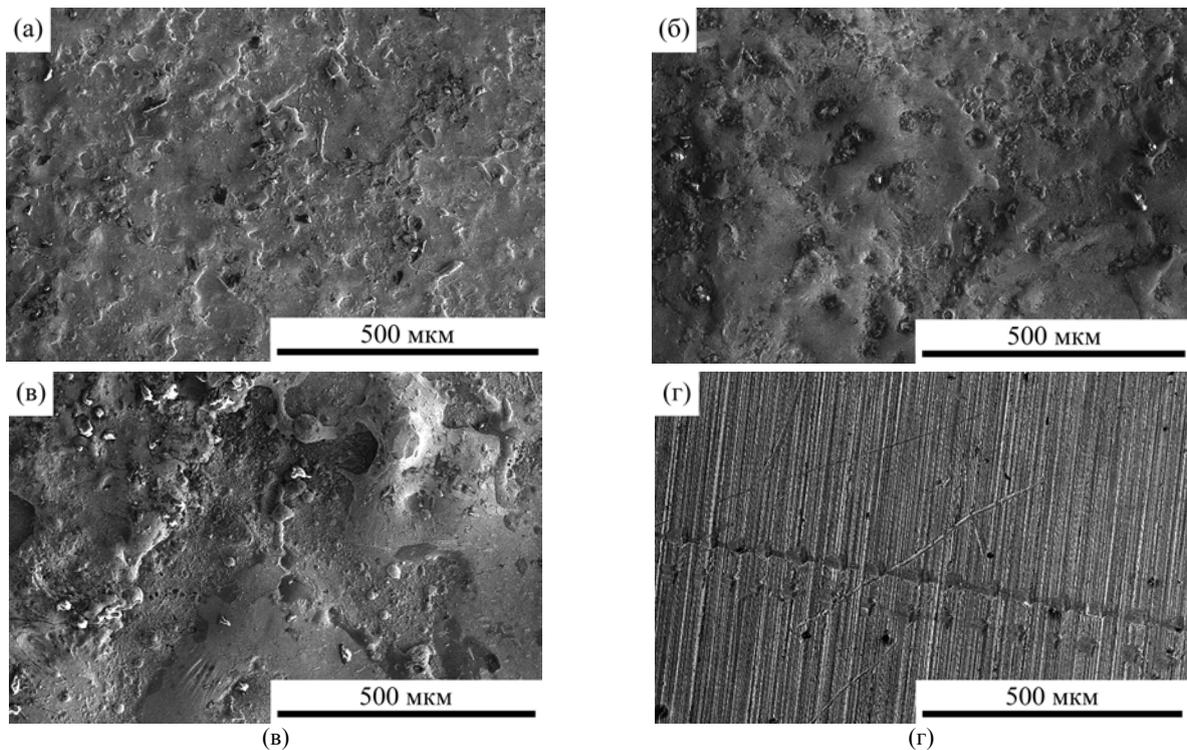


Рис. 8. Топология поверхности после обработки: при $E = 0,036$ Дж (а), при $E = 0,2$ Дж (б), при $E = 1,6$ Дж (в), поверхность подложки (г).

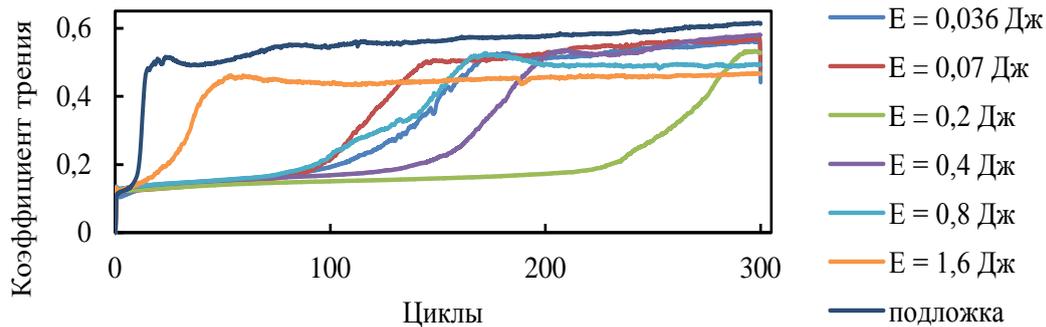


Рис. 9. Диаграмма коэффициента трения в зависимости от количества циклов трения.

периода приработки фактическая поверхность контакта пары трения составляет лишь небольшую часть от расчетной величины, так как соприкосновение происходит по вершинам микронеровностей, где развиваются большие удельные давления. Под их действием в местах контакта происходит упругопластическая деформация, приводящая к формированию нового микропрофиля поверхности.

В настоящей работе использован метод непрерывного измерения коэффициента трения на протяжении 300 циклов. Давление между парами трения достигалось за счет использования относительно малого диаметра шара (3 мм) и довольно большой нормальной нагрузки (300Н), что приводило к быстрой приработке контакта трения. При скользящем циклическом взаимодействии шаров Si_3N_4 , с исследуемой поверхностью диаграмма коэффициента трения

довольно точно показывала момент изнашивания упрочненного слоя (рис. 9). Момент перехода от периода приработки к стадии нормального износа в нашем случае характеризуется на диаграмме коэффициента трения переходом к повышенному коэффициенту трения и его относительной стабилизации. Этот момент означает для упрочненных поверхностей, что влияние нанесенных слоев свелось на нет.

Все обработанные образцы показали значительный рост сопротивления износу по сравнению с необработанной поверхностью подложки. Таким образом, необработанная подложка «притерлась» меньше чем за 30 циклов. Наилучший результат показал образец, модифицированный ЭИЛ при $E = 0,2$ Дж, который притерся за 295 циклов, что почти в десять раз увеличивает время работы деталей, упрочненных по методике и при параметрах, использованных

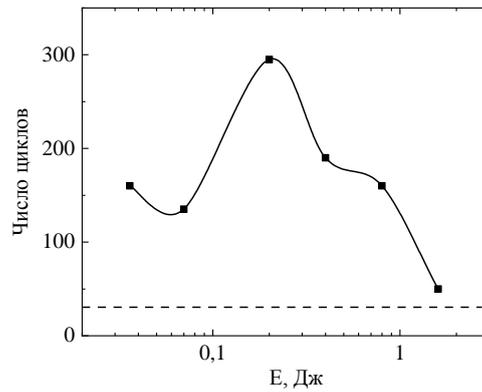


Рис. 10. Зависимость числа циклов, необходимых для полного изнашивания упрочненного слоя от энергии разряда при ЭИЛ. Пунктирная линия соответствует числу циклов износа необработанной поверхности.

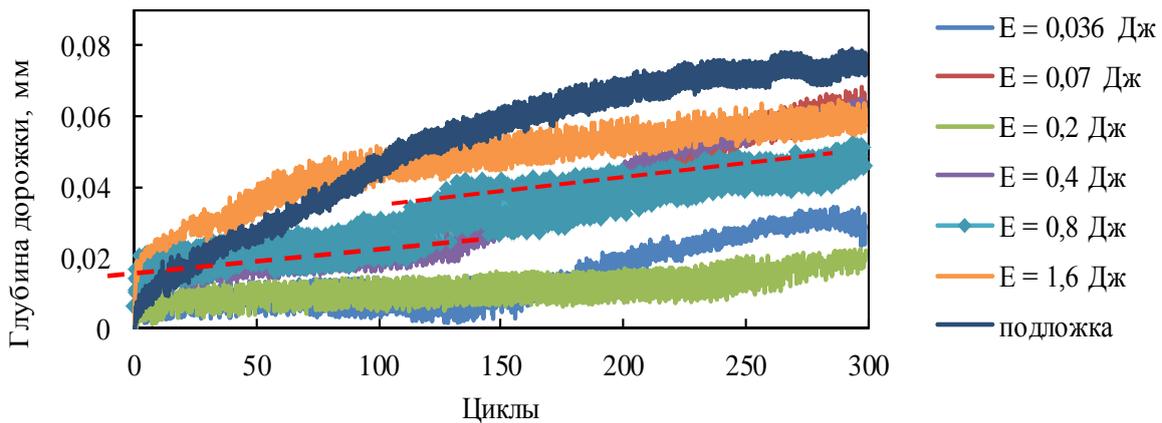


Рис. 11. Глубина дорожек трения в зависимости от количества циклов.

для получения образца, обработанного при $E = 0,2$ Дж. Количественно это показано на рис. 10. Видно, что резкое увеличение степени изнашивания происходит с ростом шероховатости при обработке энергиями, превышающими 0,2 Дж (рис. 7). Учитывая же, что увеличение энергии разряда приводит также к аморфизации поверхности (рис. 3, 4), можно заключить, что сочетание этих двух факторов влечет существенное снижение износостойкости (рис. 10).

Таким образом, с ростом энергии нанесения, с одной стороны, поверхность разупрочняется за счет уменьшения содержания кристаллической фазы и увеличения концентрации аморфных фаз, с другой стороны, структурированная поверхность до определенного предела увеличивает сопротивление износу.

Погружение шарика в исследуемую поверхность во время трения (рис. 11) показало, что на всех полученных кривых, за исключением кривой для подложки, виден отчетливый скачкообразный переход, свидетельствующий об изменении скорости погружения (то есть увеличении скорости износа). Для наглядности это показано прерывистой линией на кривой образца, полученного при энергии разряда 0,8 Дж. Надо заметить, что область перехода соответствует началу области нормального износа на диаграмме коэффициентов трения

(рис. 9). Очевидно также, что максимальное сопротивление износу демонстрирует поверхность, обработанная при $E = 0,2$ Дж. В этом случае контртело за 300 циклов трения углубилось только на 0,020 мм, что существенно ниже в сравнении с необработанной подложкой, которая показала углубление 0,075 мм. В пересчете на объем удаленного материала, учитывая длину дорожки в 1 см, получаем семикратное уменьшение объема удаленного при трении материала, обработанного в вышеуказанных оптимальных условиях легирования, в сравнении с подложкой.

Следует также обратить внимание на тот факт, что для поверхностей, обработанных при высоких энергиях разряда, то есть аморфизированных, и одновременно обладающих высокой шероховатостью, в начальный период трения глубина дорожки может даже превышать достигаемую для подложки (рис. 11).

Микроскопический анализ поверхностей трения

Микрофотографии поверхностей, полученных при ЭИЛ с различными энергиями разряда после трибоиспытаний, представлены на рис. 12.

Поверхности, полученные при максимальной и минимальной энергиях разряда после фрикционного контакта с шариками (рис. 12а,е), представляют собой области с плотно упакованными остатками износа [31]. Остальные

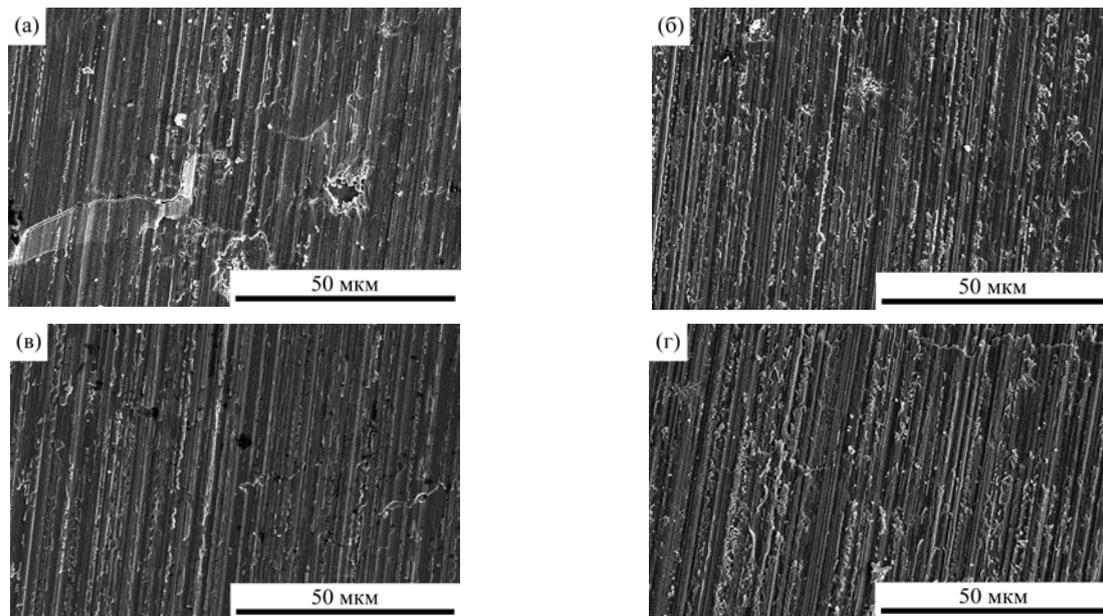


Рис. 12. Поверхности, полученные после 300 циклов трения и при различных энергиях разряда, Дж: 0,2 (а), 0,4 (б), 0,8 (в), 1,6 (г).

образцы показали наличие так называемого гофрированного износа с незначительным количеством остатков. Минимальное количество остатков ожидаемо наблюдается на поверхности трения образца поверхности, полученной при $E = 0,2$ Дж (рис. 12в).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере ЭИЛ стали 65Г обрабатываемым электродом из твердого сплава Т15К6 сочетанием рентгенофазового и XRF анализа поверхности показано, что ее модификация, сопровождающаяся переносом материала ОЭ, одновременно является методом получения нанокристаллического материала, соотношением концентрации аморфной и кристаллической фаз, в котором можно управлять энергией разряда. При этом:

- значительную часть кристаллической фазы составляет карбид железа, синтезируемый в процессе обработки;

- размеры кристаллитов находятся в пределах нанометрического масштаба;

- степень аморфизации поверхности увеличивается с ростом энергии разряда.

Сочетание роста шероховатости поверхности и ее аморфизации с увеличением энергии заряда при ЭИЛ является причиной того, что наблюдается оптимум энергии разряда, при котором достигается максимум износостойкости:

- при использовании различных методов оценки износостойкости (число циклов трения до полного удаления упрочненного слоя и оценка глубины дорожки при трении) показано, что максимальная износостойкость достигается

при энергии разряда 0,2 Дж;

- при вышеуказанных условиях ЭИЛ износостойкость модифицированного слоя возрастает в 7–10 раз в сравнении с необработанной поверхностью.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящая работа выполнена в рамках финансирования проекта ANCD (Молдова) № 20.80009.5007.18 Manufacturing of new micro- and nanostructuring materials by physicochemical methods and the elaboration on their base, а также бюджетного финансирования Приднестровского государственного университета им. Т.Г. Шевченко.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лазаренко, Б.Р., Лазаренко, Н.И., *Электроискровой способ изменения свойств исходных поверхностей*. М.: Изд. АН СССР, 1958. 177 с.
2. Лазаренко, Н.И., *Электроискровое легирование металлических поверхностей*. М.: Машиностроение, 1976. 46 с.
3. Rukanskis, M., Control of metal surface mechanical and tribological characteristics using cost effective electrospark deposition, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2019, vol. 55, no. 5, с. 607.
4. Чернова, Г.П., Томашов, Н.Д., Федосеева, Т.А., и др., Повышение коррозионной стойкости сплавов нанесением на них покрытий методом электроискрового легирования, *ЭОМ*, 1977, № 4, с. 42.

5. Cao, G., Zhabg, X., Tang, G. and Ma, X., Microstructure and corrosion behavior of Cr coating on M50 steel fabricated by electrospark deposition, *J. Mater. Eng. Perform.*, 2019, vol. 28, no. 7, p. 4086.
6. Tang, Chang-bin, Liu, Duo-xin, Wang, Zhan, Gao, Yang, Electro-spark alloying using graphite electrode on titanium alloy surface for biomedical applications, *Appl. Surf. Sci.*, 2011, vol. 257, c. 6304.
7. Yurchenko, V.I., Yurchenko, E.V., Fomichev, V.M., et al., Obtaining nanowires under conditions of electrodischarge treatment with Al-Sn alloy, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2009, vol. 45, no. 4, c. 259.
8. Dikumar, A.I., Obtaining nanowires under conditions of electrodischarge treatment, In: *Nanowires – Implementations and Applications*, Ch. 16, Abbas Hashim, Ed., Rijeka (Croatia): IntechOpen, 2011, p. 357.
9. Nicolenco, S.V., Nanostructuring a steel surface by electrochemical treatment with new electrode materials based on tungsten carbide, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2001, vol. 47, no. 4, p. 217.
10. Левашов, Е.А., Минина, Е.С., Сематуллин, Б.Р., и др., Особенности влияния нанокристаллических порошков на структуру и свойства Ti-C-40% ХН70Ю, полученных методом СВС, *Физика металлов и металловедение*, 2003, т. 95, № 6, с. 38.
11. Topala, P., Ojegov, E. and Ursaki, V., Nanostructures obtaining using electric discharges at atmospheric pressure In: *Nanostructures and Thin Films for Multifunctional Applications*, Tigineanu, I., Topala, P., Ursaki, V., (Eds), Cham: Springer, 2016, p. 43.
12. Zamulaeva, E.I., Levashov, E.A., Kudryashov, P.V., et al., Electrospark coatings deposited onto an Armco Iron substrate with nano- and microstructured WC-Co electrodes: deposition process, structure and properties, *Surf. Coat. Technol.*, 2008, vol. 202, p. 3715.
13. Kuptsov, E.A., Sheveyko, A.N., Zamulaeva, E.I., et al., Two-layer nanocomposite WC/a-C coatings produced by a combination of a pulsed arc evaporation and electrospark deposition in vacuum, *Mater. Design*, 2019, vol. 117, art ID 107645.
14. Nicolenco, S.V., Burkov, A.A., Dvornik, M.I., et al., Effect of parameters of electric spark discharge on the physico-chemical characteristics of steel 45 surface after the ESA electrodes based on WC-8% Co with chromium carbide additives, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 251.
15. Левашов, Е.А., Кудряшов, А.Е., Потапов, Н.Т., Новые СВС-материалы для электроискрового легирования с использованием ультрадисперсных порошков, *Изв. ВУЗов. Цветная металлургия*, 2000, № 6, с. 67.
16. Parkansky, N., Beilis, I., Rapoport, L., et al., Electrode erosion and coatings properties in pulsed air arc WC-based hard alloys, *Surf. Coat. Technol.*, 1998, vol. 105, p. 130.
17. Kudryashov, A.E., Zamulaeva, E.I., Levashov, E.A., et al., Application of electrospark deposition process and modified SHS electrode materials to improve the endurance of hot mill rolls. Part 1. Features of coating formation on SPHN-60 white cast Iron substrate, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2019, vol. 55, no. 4, p. 390.
18. Kudryashov, A.E., Zamulaeva, E.I., Levashov, E.A., et al., Application of electrospark deposition process and modified SHS electrode materials to improve the endurance of hot mill rolls. Part.2. Structure and properties of the formed coatings, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2019, vol. 55, no. 5, p. 502.
19. Dai, H., Hafner, J., Rinzler, A., Colbert, D., et al., Nanotubes as nanopores in scanning probe microscopy, *Nature*, 1996, vol. 384, p. 147.
20. Slobodyan, S.M., Nanoelectroerosion: correction of the effect of “SWCNT-Electrode”, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2021, vol. 57, no. 6, p. 627.
21. Kroitoru, D.M., Silkin, S.A., Kazak, N.N., et al., Physico-mechanical and tribological properties of carbon-containing nanocomposites produced by electrospark alloying, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2021, vol. 57, no. 6, p. 617.
22. Беньковский, Ю.В., Кройтору, Д.М., Петренко, В.И., и др., Влияние состава стали на свойства композитной поверхности, получаемой электроискровым легированием, *ЭОМ*, 2022, т. 58, № 1, с. 1.
23. Gleiter, H., Nanostructured materials: basic concepts and microstructure, *Acta Mater.*, 2000, vol. 48, no. 1, p. 1.
24. Аулов, В.Ф., Лужных, П.В., Кирейнов, А.В., и др., Результаты полевых испытаний упрочнения рабочих органов почвообрабатывающих машин, *Труды Всероссийского научно-исследовательского технологического института ремонта и эксплуатации машинно-тракторного парка ГОСНИТИ*. М., 2013, т.113, с. 300.
25. Harea, E., Stoček, R., Storozhuk, L., Sementsov, Yu., et al., Study of tribological properties of natural rubber containing carbon nanotube and carbon black as hybrid filler, *Appl. Nanosci.*, 2019, vol. 9, p. 899.
26. Harea, E., Stoček, R. and Machovský, M., Study of friction and wear thermoplastic vulkanizates: the correlation with abraded surfaces topology, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2017, vol. 843, art ID 012070.
27. Someveld, E.J. and Visser, J.W., Automatic collection of powder data from photographs, *J. Appl. Cryst.*, 1975, vol. 8, p. 1.
28. Rachinger, W.A., A correction for α_1 ; α_2 doublet in the measurement of widths of X-ray diffraction lines, *J. Sci. Instrum.*, 1948, vol. 25, p. 254.
29. Hill, R.J. and Howard, C.J., Quantitative phase analysis from powder diffraction data using the Rietveld method, *J. Appl. Cryst.*, 1987, vol. 20, p. 467.
30. Langford, J.L., The use of the Voigt function in determining microstructural properties from diffraction data by means of pattern decomposition, In: *Accuracy in powder diffraction II*, Prince, E.O. and Stalick, J.K., (Eds), NIST Special Publ., 846, Washington: US Dep. Commers, 1992, p. 110.
31. Harea, E., Lapsker, I., Laikhtman, A. and Rapoport, L., Bauschinger’s effect and dislocation structure under friction of LiF single crystals, *Tribol. Lett.*, 2013, vol. 52, no. 2, p. 205.

Summary

By a combination of the X-ray phase and fluorescence analyses, it was shown that a hardened layer formed during electric spark alloying of 65G steel using a processing electrode made of T15K6 hard alloy is a nanocrystalline material. The ratio of the crystalline and the amorphous phases in it was achieved by changing the discharge energy. Since an increase in the discharge energy leads to an increase in the surface roughness and

its amorphization, there is an optimal value of the discharge energy at which the maximum wear resistance of the resulting nanocomposites is achieved. At $E = 0.2$ J, the wear resistance of the hardened layer is 7–10 times higher than that of an untreated surface.

Keywords: electric spark alloying, nanocrystalline materials, tribology, wear resistance, 65G steel, hard alloy, carbides