

Влияние качества поверхности подложек при электроискровом легировании

А. А. Бурков, А. Ю. Быцура *

Хабаровский Федеральный исследовательский центр Дальневосточного отделения Российской академии наук, Хабаровск, 680042, Россия, * e-mail: Alex_btsr@mail.ru

Поступила в редакцию 06.02.2023

После доработки 05.09.2023

Принята к публикации 12.09.2023

Осаждение защитных покрытий позволяет улучшить сопротивляемость коррозии и трибологическое поведение поверхности металлических деталей. Подготовка поверхности перед нанесением покрытий повышает стоимость единицы площади покрытия. Были подготовлены подложки из стали Ст3 с шероховатостью поверхности R_a от 0,01 до 0,597 мкм, а также со слоем ржавчины и проведено электроискровое осаждение покрытия Cr-Fe-Cu. Проведенные исследования привели к выводу о том, что исходная шероховатость поверхности стали Ст3 не оказывает влияния на характер осаждения материала при ЭИЛ и структуру осажденных покрытий. Это однозначно подтверждают данные по жаростойкости и трибологическим свойствам покрытий. Электроискровая обработка может проводить самоочистку слоя ржавчины, однако полностью избавиться от нее не удастся, и в формируемом покрытии присутствуют крупные поры, что отразилось на существенном снижении жаростойкости и износостойкости покрытия.

Ключевые слова: электроискровое легирование, покрытие Cr-Fe-Cu, шероховатость, жаростойкость, износ

УДК 621.9.048.4

<https://doi.org/10.52577/eom.2023.59.6.18>

ВВЕДЕНИЕ

Нанесение защитных металлических покрытий позволяет значительно улучшить сопротивляемость коррозии и трибологические характеристики поверхности металлических деталей [1]. Известно, что перед нанесением защитных покрытий на металлические детали обрабатываемую поверхность подготавливают. Как правило, подготовка поверхности включает несколько этапов: 1) удаление загрязнений и ржавчины металлическими щетками или пескоструйной обработкой; 2) шлифование с постепенным уменьшением размера абразивного зерна, чередующееся с ультразвуковой очисткой от абразивных частиц; 3) полировка с применением абразивных паст (от 1 до 5 мкм) и 4) обезжиривание спиртом или ацетоном и сушка. Каждый из этих этапов сопряжен с затратами, что приводит к существенному удорожанию единицы площади поверхности осаждаемого покрытия. Физическое и химическое осаждение из паровой фазы и гальванические методы нанесения покрытий очень требовательны к качеству поверхности, и соответственно ее подготовка должна включать все четыре этапа. Вместе с тем в ряде работ указывается, что одним из преимуществ электроискрового легирования (ЭИЛ) является низкая требовательность к качеству

обрабатываемой поверхности [2, 3], по-видимому, подразумевая то, что диаметр микрованны разряда на катоде составляет от десятков до сотен микрометров с глубиной до ~20 мкм. Более того, скорости эрозии материала катода при ЭИЛ имеют тот же порядок величин, что и скорости осаждения анодного материала. Эти два фактора сильно преобразуют поверхность обрабатываемой детали независимо от ее исходного качества. Тем не менее во многих работах по ЭИЛ подготовка поверхности подложек включала: шлифовку до качества бумаги №1000 и обезжиривание [4, 5]. ЭИЛ характеризуется сверхвысокой скоростью охлаждения материала, а также металлургической связью между покрытием и подложкой [6]. Поэтому представляет интерес исследование влияния качества исходной поверхности стальных подложек на структуру границы раздела и эксплуатационные свойства образцов с ЭИЛ покрытиями. В качестве покрытия на сталях используют хром из-за образования на его поверхности пассивного оксида Cr_2O_3 , который обеспечивает высокую коррозионную стойкость [7]. Поэтому цель настоящей работы – исследование влияния шероховатости и наличия ржавчины на поверхности подложек из стали Ст3 на фазовый состав, структуру, коррозионные и

Таблица 1. Способ подготовки поверхности стали Ст3 и обозначение образцов

Наименование образцов	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>R</i>	<i>C</i>
Способ подготовки подложки	Полировка	Шлифование на бумаге М40	Шлифование на бумаге 10Н	Выдержка образца <i>M</i> в солевой камере
Шероховатость (R_a), мкм	0,01±0,004	0,151±0,017	0,597±0,134	3,707±0,478

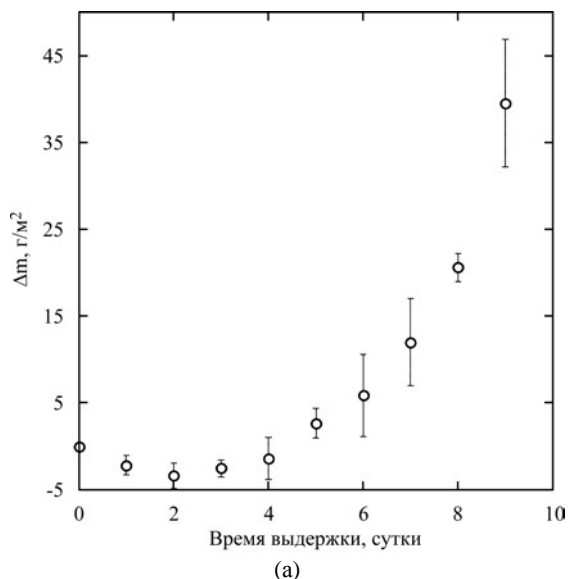


Рис. 1. Изменение массы подложки из стали Ст3 в процессе выдержки в солевой камере (а) и ее изображение (б).

трибологические характеристики образцов с покрытиями Cr-Fe-Cu.

МЕТОДИКА И МАТЕРИАЛЫ

Покрyтия наносились методом электроискрового легирования нелокализованным электродом [8]. В качестве анодной смеси использовались медные и титановые гранулы с молярным соотношением 3:2 ($\text{Cu}_{60}\text{Ti}_{40}$) и порошок хрома марки ПХ чистотой 98,5%. Анодная смесь $\text{Cu}_{60}\text{Ti}_{40}$ была выбрана в качестве источников титана и меди, поскольку хром-титановые композиции обладают высокой коррозионной стойкостью [9], а медь выбрана в качестве антисептического агента [10]. Данная смесь гранул использовалась в том числе для придания антисептических свойств поверхности стали Ст3, что отражено в работе [11]. Гранулы изготавливались путем нарезания медной (М0) и титановой (ВТ1-00) проволоки диаметром 4 мм на отрезки длиной $4\pm 0,5$ мм. Порошок хрома предварительно измельчался с использованием планетарной мельницы Retsch PM400 в спирте и атмосфере аргона при 250 мин^{-1} в течение 80 минут. Средний размер частиц хрома после измельчения составил $1,90\pm 0,98$ мкм. Перед добавлением порошка хрома в анодную смесь проводилась его сушка в сушильном шкафу при температуре $175 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 минут с

последующим охлаждением. Количество хрома, добавляемого в анодную смесь, составляло 13,26 вес.%.

Подложка (катод) была изготовлена из стали Ст3 в форме цилиндра диаметром 12 мм и высотой 10 мм. Были подготовлены четыре группы подложек (табл. 1): 1) шлифованные на абразивной бумаге 10Н, 2) шлифованные до уровня абразивной бумаги М40, 3) шлифованные до качества абразивной бумаги Р2500 и отполированные на алмазной пасте со средним размером зерна 1 мкм; 4) прошедшие атмосферную коррозию в солевой камере, следуя процедуре ГОСТ 9.308-85 [12]. Изменение массы образцов фиксировалось каждые 24 часа на аналитических весах с точностью 0,1 мг. Продолжительность испытания составляла 216 часов. В начальный период коррозии масса подложек снижалась в связи с отслаиванием фрагментов слоя ржавчины. Однако затем скорость коррозии возрастала с увеличением числа циклов выдержки в солевой камере из-за расширения площади контакта металла со средой (рис. 1).

Схема установки для осаждения покрытий нелокализованным анодом с добавлением порошка подробно описана в работе [13]. Генератор разрядных импульсов IMES-40 вырабатывал импульсы тока прямоугольной формы амплитудой 110 А, длительностью

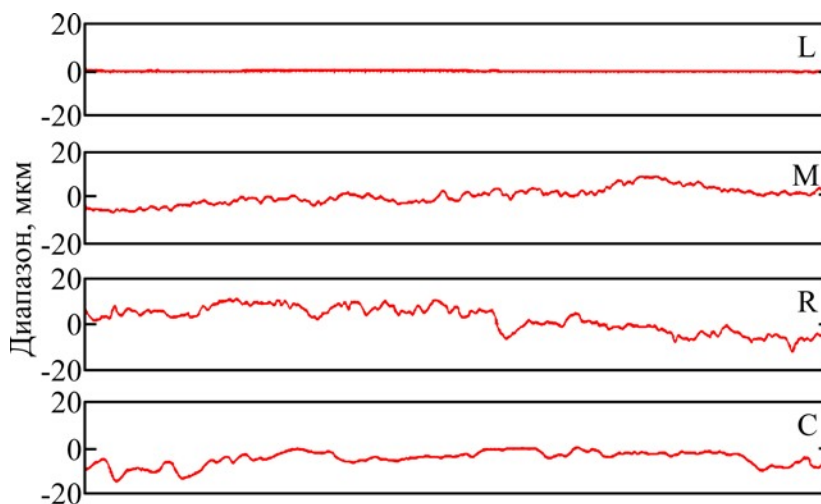


Рис. 2. Типичные профили поверхности подложек.

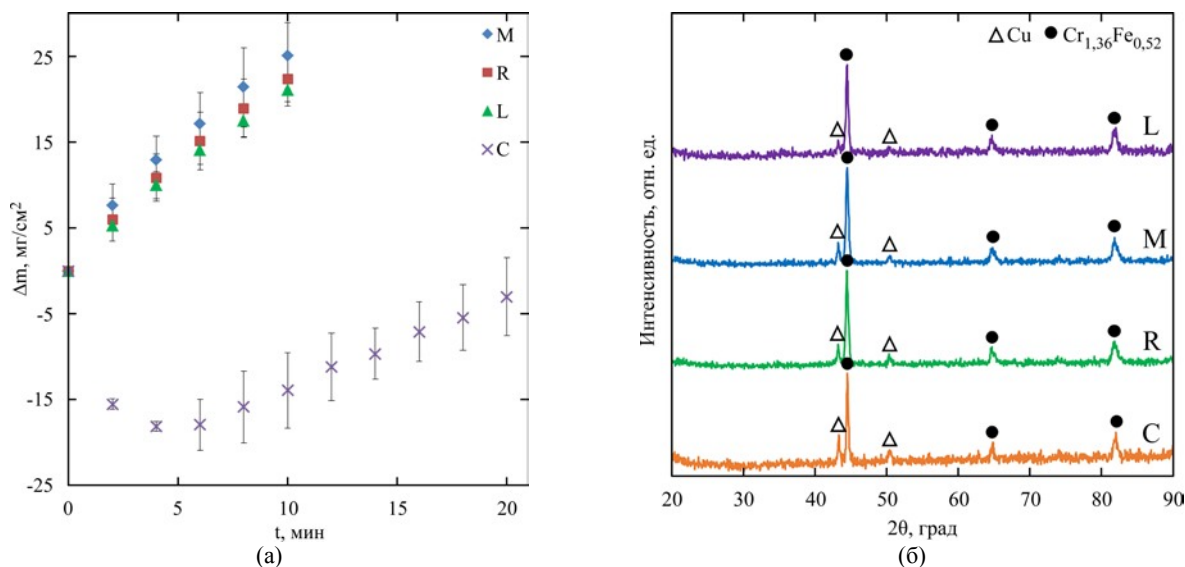


Рис. 3. Кинетика привеса катода при электроискровом нанесении покрытий (а) и рентгеновские дифрактограммы осажденных покрытий (б).

100 мкс и частотой 1000 Гц при напряжении 30 В. Для предотвращения окисления поверхности образцов в рабочий объем контейнера подавался аргон со скоростью 5 л/мин.

Кинетика массопереноса исследовалась поочередным взвешиванием катода через каждые 2 минуты ЭИЛ на аналитических весах Vibra НТ120 с точностью 0,1 мг. Для обеспечения воспроизводимости результатов привес катода был исследован для трех образцов из каждой серии. Фазовый состав приготовленных покрытий исследовался с применением рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 в Cu-K α излучении с диапазоном углов 2θ – 20–90°. Микроструктура покрытий изучалась с применением сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Vega 3 LMN (Tescan, Чехия), оснащенного энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) X-max 80 (Oxford Instruments, Великобритания). Профили

поверхности подложек были получены на профилометре TR 200 (рис. 2). Тесты на циклическую жаростойкость проводили при температурах 700 и 900 °С на воздухе. Образцы в виде куба с ребром 6 мм выдерживали при заданной температуре в течение ~ 6 часов в муфельной печи, затем извлекали из нее и охлаждали в эксикаторе до комнатной температуры. Во время испытания на жаростойкость образцы помещались в керамические тигли для учета массы отслоившихся оксидов. Изменение массы образцов измеряли гравиметрическим способом. Износостойкость и коэффициент трения образцов исследовались согласно процедуре ASTM G99 – 17 при сухом трении скольжения на скорости 0,47 м \times с $^{-1}$ при нагрузке 25 Н. Время тестирования составляло 10 минут. В качестве контртела использовались диски из быстрорежущей стали М45 с твердостью 60 HRC. Износ измеряли гравиметрическим способом. Объем

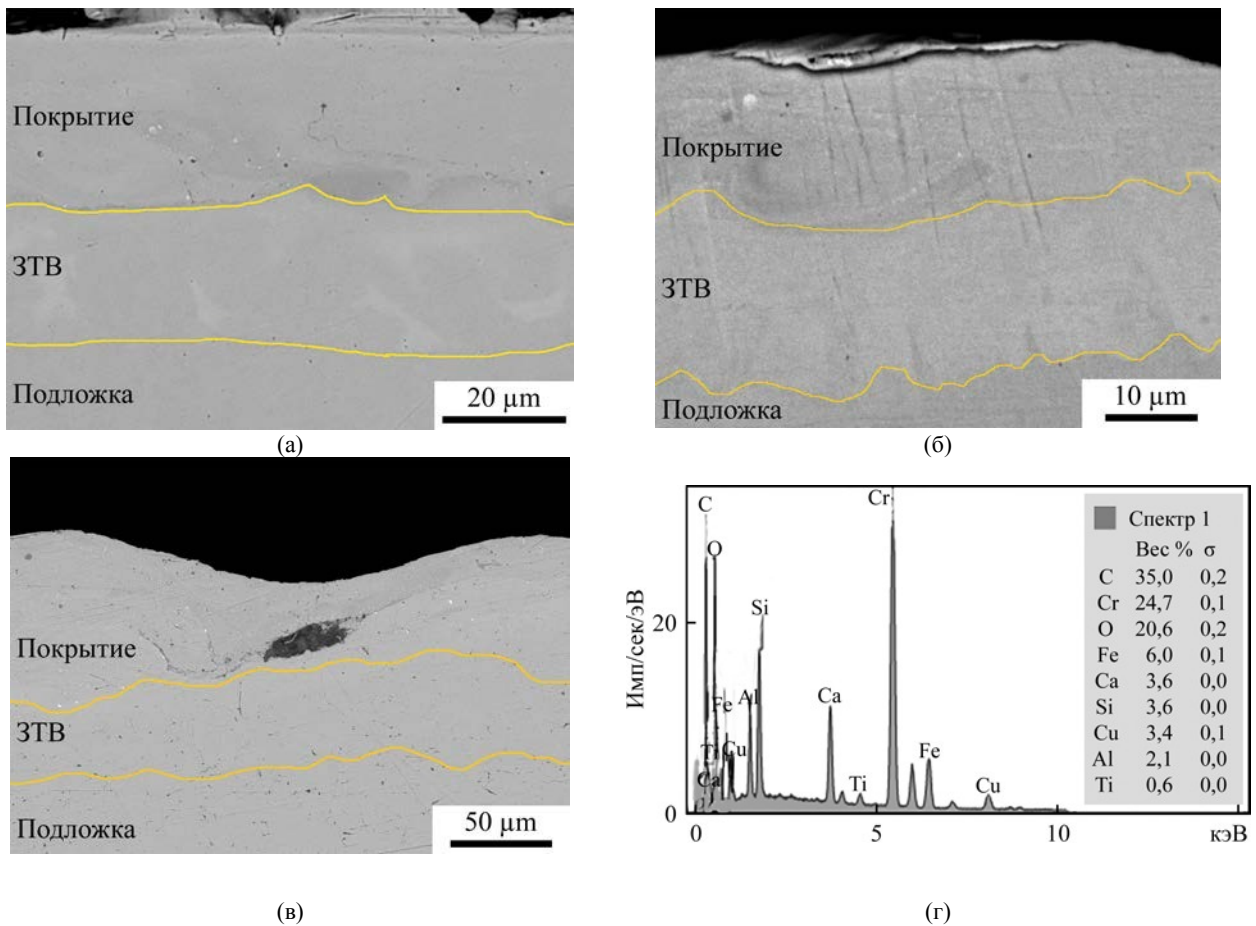


Рис. 4. СЭМ-изображения поперечного сечения покрытий *M* (а); *R* (б); *C* (в) и ЭДС спектр темного включения на [рис. 4в,г.](#) износа рассчитывался через плотность покрытия, которую принимали равной плотности стали Ст3. Образец каждого типа испытывался по меньшей мере трехкратно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На [рис. 3а](#) показаны графики привеса подложек в процессе электроискрового осаждения покрытия. С ростом времени электроискровой обработки механически подготовленные подложки непрерывно набирали массу с примерно одинаковой скоростью. Однако поведение образца *C* сильно отличалось от остальных образцов, поскольку в начальные периоды времени он эродировал из-за электроискровой эрозии слоя ржавчины, а затем начал монотонно набирать массу. Скорость привеса образца *C* также была ниже по сравнению с остальными образцами.

Рентгеновские дифрактограммы приготовленных покрытий показаны на [рис. 3б](#). На рентгеновских спектрах покрытий наблюдались рефлексы феррохрома Fe-Cr (#34-396 базы PDWin) и меди (#4-836). Судя по интенсивностям рефлексов, в составе покрытий преобладал феррохром, представляющий собой твердый раствор хрома в железе. Это согласуется с данными работы [14], где обрабатывали сталь

M50 методом ЭИЛ, используя хромовый электрод. Рентгеновские спектры всех образцов были практически одинаковые. Данные по привесу катода и рентгенофазового анализа приводят к выводу, что электроискровое воздействие в методе ЭИЛ производит самоочистку поверхности от ржавчины, поскольку в образце *C* не обнаружены рефлексы оксидов железа.

На [рис. 4](#) показаны электронные изображения поперечного сечения покрытий *M*, *R* и *C* в режиме обратно отраженных электронов. В микроструктуре покрытий наблюдаются области конвективного перемешивания металлов. Покрытия имеют плотную структуру с малым количеством мелких пор и трещин. В верхних слоях подложки залегает зона термического влияния (ЗТВ) ([рис. 3](#)). Ее глубина составляла около 25 мкм, что свидетельствует о слабом термическом влиянии ЭИЛ на подложку. На некоторых участках покрытия *C* наблюдались крупные оксидные включения, представляющие собой остатки слоя ржавчины ([рис. 4в](#)). В составе включения помимо оксидов присутствуют компоненты абразивных материалов, используемых при подготовке шлифа. В целом данные СЭМ свидетельствуют о том, что величина шероховатости поверхности перед нанесением электроискровых покрытий Cr-Fe-Cu

Таблица 2. Шероховатость поверхности покрытий по критерию R_a

Образцы	L	M	R	C
Шероховатость, мкм	4.50	4.76	5.47	3.45
Стандартное отклонение, мкм	0.86	0.94	0.70	0.77

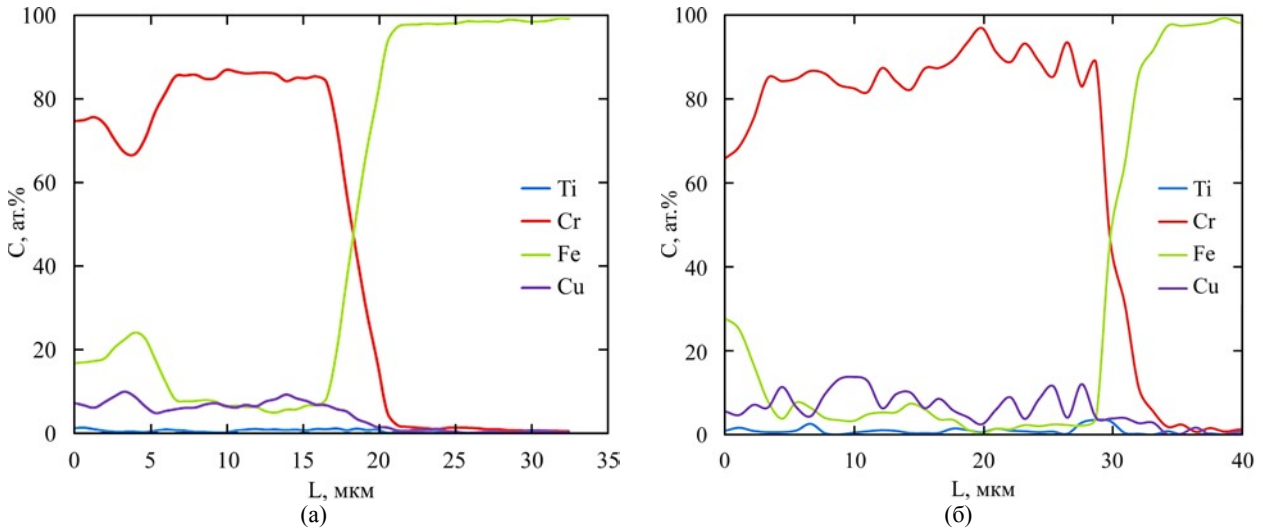


Рис. 5. Типичное распределение элементов по сечению покрытий M (а) и C (б).

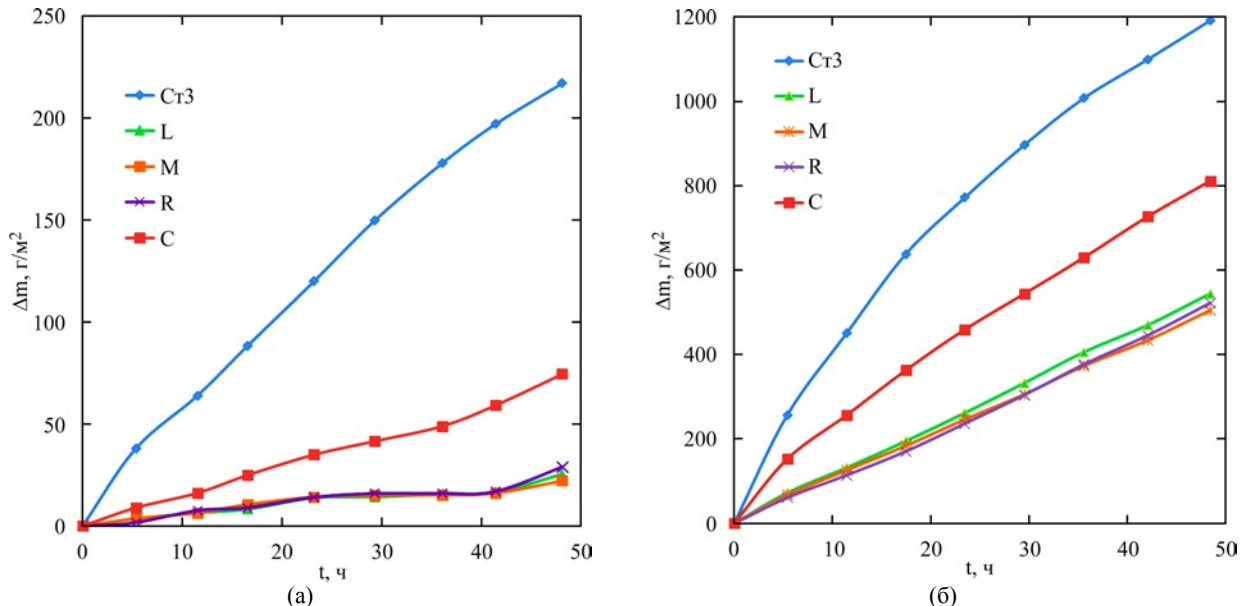


Рис. 6. Циклическая жаростойкость покрытий при температуре 700 (а) и 900 °С (б) по сравнению со сталью Ст3.

не сказывается на структуре покрытий, тогда как слой ржавчины вызывает возникновение крупных пор в покрытии. Шероховатость поверхности покрытий находилась в диапазоне от 3.45 до 5.47 (табл. 2).

Концентрация хрома в составе покрытий находилась в диапазоне от 65 до 90 ат.%. (рис. 5). Средняя концентрация меди в покрытиях составляла 7 ат.%, среднее содержание титана в покрытиях – 0,7 ат.%. Сопоставление данных по меди и титану показывает, что медь из гранул гораздо активнее переходит в покрытие по сравнению с титаном в процессе ЭИЛ. Это может быть обусловлено более высокой температурой плавления титана (1660 °С) по сравнению с медью (1083 °С). Данные по

элементному составу покрытий указывают на то, что порошковый компонент (хром) гораздо активнее переходит в структуру легированного слоя по сравнению с объемными электродами (гранулами). В общем данные ЭДС свидетельствуют о том, что качество подготовки поверхности не сказывается на распределении элементов в составе электроискровых покрытий.

На рис. 6 показаны результаты циклических испытаний образцов стали Ст3 с покрытиями Cr-Fe-Cu на жаростойкость при температурах 700 и 900 °С. Привес образцов обусловлен фиксацией кислорода в виде оксидов. По результатам 48 часов испытаний привес образцов с покрытиями составил от 22 до 74 и от 504 до 811 гм⁻² при температурах 700 и 900 °С

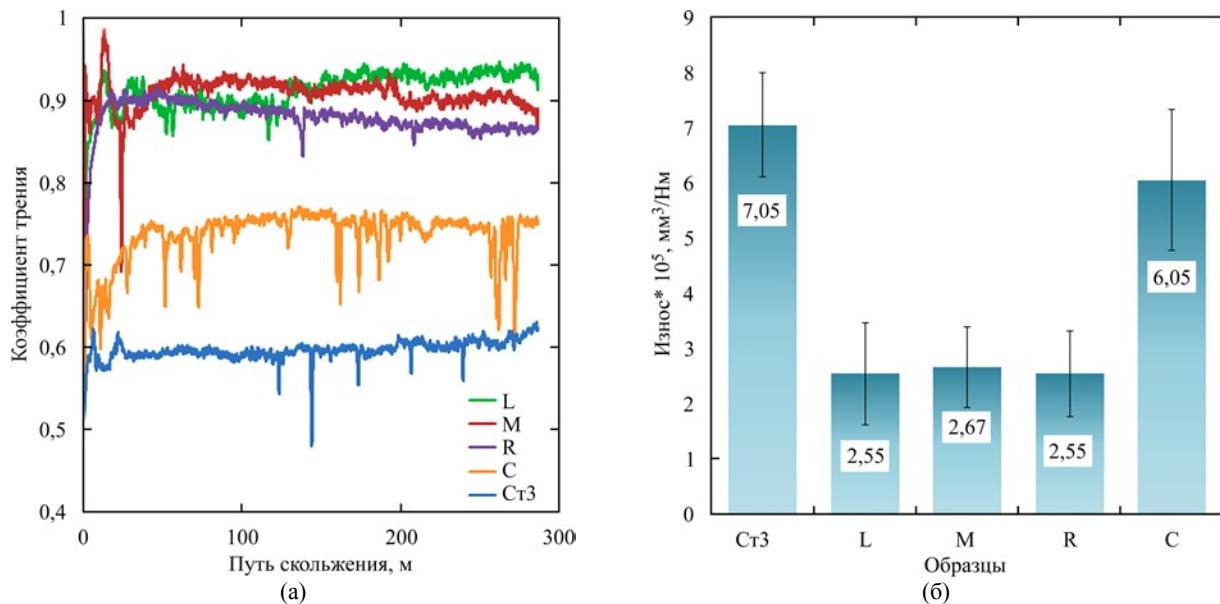


Рис. 7. Коэффициент трения (а) и износ (б) покрытий по сравнению со сталью Ст3 при нагрузке 25Н.

соответственно, что свидетельствует об ускорении окисления образцов более чем на порядок. В обоих случаях наибольший привес был у образца С. Характер высокотемпературного окисления остальных образцов был очень схожим. Это подтверждает данные о несущественной роли исходной шероховатости подложек на структуру электроискровых покрытий. Более высокая скорость окисления образца С связана с присутствием пор и каналов для проникновения кислорода в сформированном покрытии. Сравнение итогового привеса образцов позволяет заключить, что применение электроискровых Cr-Fe-Cu покрытий позволяет повысить жаростойкость стали Ст3 от 2,4 до 5 раз при температуре 700 °С и от 1,5 до 2,4 раза при 900 °С.

Средние значения коэффициента трения покрытий находились в диапазоне от 0,74 до 0,91 (рис. 7а). Высокие значения коэффициента трения согласуются с данными работы по покрытию Fe-Cr, приготовленному индукционной наплавкой, где коэффициент составил 0,9 [15]. Коэффициент трения покрытий был выше, чем у стали Ст3 (0,59). Наиболее низкий коэффициент трения был у покрытия С. Несмотря на относительно высокие коэффициенты трения, приведенный износ Fe-Cr-Cu покрытий был ниже, чем у стали без покрытия (рис. 7б). Несмотря на наиболее низкий коэффициент трения, покрытие С показало наибольший износ. Вероятно, это связано с откалыванием фрагментов покрытия С из-за наличия крупных пор и сопутствующих дефектов. Это отражено в усилении колебаний силы трения на кривых коэффициента трения для образца С (рис. 7а). В случае остальных

покрытий средние значения износа были близкими и находились в диапазоне от $2,55 \times 10^{-5}$ до $2,67 \times 10^{-5} \text{ мм}^3/\text{Нм}$.

ВЫВОДЫ

Была подготовлена серия подложек из стали Ст3 с шероховатостью поверхности в диапазоне R_a от 0,01 до 0,597 мкм для нанесения покрытий Fe-Cr-Cu методом электроискрового легирования. Проведенные исследования методами электронной микроскопии с ЭДС анализатором, рентгенофазового анализа, высокотемпературной газовой коррозии и трибологических испытаний позволяют сделать однозначный вывод о том, что исходная шероховатость поверхности стали Ст3 не оказывает влияния на характер осаждения материала при ЭИЛ и структуру осажденных покрытий. Это уверенно подтверждают данные по жаростойкости и трибологическим свойствам покрытий. Показано, что метод электроискрового легирования нелокализованным электродом с добавлением порошка хрома обеспечивает высокую воспроизводимость осаждаемых покрытий. Установлено, что электроискровая обработка может производить самоочистку слоя ржавчины до некоторой степени, однако полностью избавиться от нее не удастся, и в формируемом покрытии присутствуют крупные поры. Это отразилось на существенном снижении жаростойкости и износостойкости покрытия, нанесенного на подложку после атмосферной коррозии.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них отсутствует конфликт интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Attarzadeh, N., Molaie, M., Babaei, K. and Fattah-alhosseini, A., New promising ceramic coatings for corrosion and wear protection of steels: a review, *Surf. Interf.*, 2021, vol. 23, art. ID 100997.
2. Самсонов, Г.В., Верхотуров, А.Д., Бовкун, Г.А., Сычев, В.С., *Электроискровое легирование металлических поверхностей*. Киев: Наук. думка, 1976. 220 с.
3. Aghajani, H., Hadavand, E., Peighambaroust, N.S. and Khameneh-asl, S., Electro spark deposition of WC–TiC–Co–Ni cermet coatings on St52 steel. *Surfaces and Interfaces*, 2020, vol. 18, art. ID 100392.
4. Xie, Y. and Wang, M., Epitaxial MCrAlY coating on a Ni-base superalloy produced by electrospark deposition, *Surf. Coat. Technol.*, 2006, vol. 201, № 6, p. 3564.
5. Yang, S., Gao, S., Xue, W., Wu, B., et al., Investigations on microstructure, oxidation, and tribological behavior of NiCoCrAlYTa/Y2O3 blade tip protective coating produced by electro spark deposition over a wide temperature range, *Tribol.Internat.*, 2023, vol. 180, art. ID 108274.
6. Верхотуров, А.Д., *Формирование поверхностного слоя металлов при электроискровом легировании*, Дальневост. отделение РАН. Ин. материаловедения. Владивосток: Дальнаука, 1995. 320 с.
7. Wang, D., Deng, S., Chen, H., Wang, W., et al., Effect of Y₂O₃ addition on the microstructure and properties of NiCoCrAlYTa coatings prepared by electrospark deposition: From a perspective of thermal physical properties, *Surf. Coat Technol.*, 2022, vol. 451, art. ID 129040.
8. Cao, G., Zhang, 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, p. 4086.
9. Бурков, А.А., Кулик, М.А. Износостойкие и антикоррозионные покрытия на основе карбида хрома Cr₇C₃, полученные электроискровым осаждением, *Физикохим. поверхн. защита материалов*, 2020, т. 56, № 6, с. 667.
10. Bahrami, A., Delgado, A., Onofre, C., Muhl, S., et al., Structure, mechanical properties and corrosion resistance of amorphous Ti-Cr-O coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 2019, vol. 374, p. 690.
11. Бурков, А.А., Крутикова, В.О., Быцура, А.Ю., Хе, В.К., Ti-Cr-Cu электроискровые покрытия на стали СТ3, *Пробл. черн. мет. материаловед.*, 2023, № 1, с. 93.
12. ГОСТ 9.308-85 Покрытия металлические и неметаллические неорганические взамен ГОСТ 9.012-73; введ.01.01.87, Москва: Изд-во стандартов, 1987. 4 с.
13. Бурков, А.А., Крутикова, В.О., Осаждение аморфных упрочняющих покрытий электроискровой обработкой в смеси кристаллических гранул, *Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*, 2019, т. 2, с. 57.
14. Cao, G., Zhang, 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, p. 4086.
15. Yu, J., Liu, Y., Song, B. and Wang, J., Microstructure and properties of Fe-based alloy coating on gray cast iron fabricated using induction cladding, *Coatings*, 2020, vol. 10, no. 9, p. 801.

Summary

The deposition of protective coatings can significantly improve the corrosion resistance and tribotechnical behavior of the surface of metal parts. Surface preparation before a coating deposition increases the cost per unit area of coating. Substrates were prepared from steel St3 with the surface roughness Ra from 0.01 to 0.597 μm, as well as with a rust layer, and the electrospark deposition (ESD) of a Cr-Fe-Cu coating was carried out. The conducted studies lead to the conclusion that the initial surface roughness of St3 steel in the Ra range from 0.01 to 0.597 μm does not affect the material deposition nature during ESD and the structure of the deposited coatings. This is unambiguously confirmed by the data on oxidation resistance and tribological behavior of coatings. With this in mind, it can be concluded that the method of ESD with a non-localized electrode with the addition of chromium powder provides high reproducibility of the deposited coatings. ESD can clean the rust layer to some extent, but it is not possible to completely get rid of it, and large pores are present in the formed coating. This was reflected in a significant decrease in the oxidation resistance and the wear resistance of the coatings.

Keywords: electrospark deposition, Cr-Fe-Cu coating, roughness, oxidation resistance, heat resistance, wear