

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 621.762537.523.4

ИЗНОСОСТОЙКИЕ И АНТИКОРРОЗИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ
НА ОСНОВЕ КАРБИДА ХРОМА Cr₇C₃, ПОЛУЧЕННЫЕ
ЭЛЕКТРОИСКРОВЫМ ОСАЖДЕНИЕМ

© 2020 г. А. А. Бурков¹ *, М. А. Кулик¹

¹Институт материаловедения Хабаровского НЦ Дальневосточного отделения Российской академии наук,
Тихоокеанская, 153, Хабаровск, 680042 Россия

*e-mail: burkovalex@mail.ru

Поступила в редакцию 02.09.2019 г.

После доработки 19.09.2019 г.

Принята к публикации 26.09.2020 г.

Работа посвящена нанесению порошка карбида хрома Cr₃C₂ на сталь 35 электроискровой обработкой в среде титановых гранул. Было приготовлено три смеси гранул с содержанием порошка Cr₃C₂ от 7.4 до 15.6 об. %. Рентгенофазовый анализ покрытий показал преобладание фазы Cr₇C₃, которая является продуктом декарбидизации карбида хрома Cr₃C₂ при его взаимодействии с железом подложки. С ростом содержания порошка в смеси гранул повышалась микротвердость покрытий от 8.2 до 9.8 ГПа. Средний коэффициент трения покрытий находились в диапазоне от 0.42 до 0.68. Износостойкость покрытий в режиме сухого износа была от 20 до 57 раз выше, чем у стали 35. Поляризационные испытания покрытий в 3.5% растворе NaCl показали значительно более низкий потенциал и ток коррозии, и более высокое сопротивление поляризации по сравнению со сталью 35. Изучение жаростойкости при температуре 700°C показало, что применение покрытий на стали 35 повышает стойкость ее поверхности к высокотемпературной газовой коррозии в 14–18 раз за 100 часов испытаний. Проведенные испытания показали, что оптимальное содержание порошка Cr₃C₂ в смеси с гранулами находится в интервале 11.7–15.6 об. %.

Ключевые слова: покрытия, карбида хрома Cr₇C₃, электроискровая обработка в гранулах, сталь 35, электроискровое легирование, износостойкость, жаростойкость

DOI: 10.31857/S0044185620060066

1. ВВЕДЕНИЕ

Инженерия поверхности является одним из наиболее эффективных путей улучшения коррозионных и триботехнических свойств материалов. В последнее десятилетие наиболее распространенными методами нанесения покрытий являются физическое осаждение в паровой фазе, газопламенное напыление, лазерная наплавка и электроискровое легирование (ЭИЛ) [1–5]. Преимуществами лазерной наплавки и ЭИЛ являются высокая плотность энергии, снижающая размер зоны термического влияния на материал основы и высокая адгезия покрытия к подложке по сравнению с методами термического напыления [6–8]. Отличительной особенностью технологии ЭИЛ является простота, компактность, низкая стоимость оборудования и возможность нанесения покрытий на любые токопроводящие материалы без особых требований к подготовке поверхности. При ЭИЛ материал анода подвергается электрической эрозии в условиях воздействия электрических разрядов, переносится на катод,

перемешивается и образует покрытие, металлургически связанное с подложкой [9, 10]. В последнее время проводится много исследований по развитию электроискровой технологии нанесения покрытий. Так в работе [11] предложена программно-аппаратная компоновка фрезерного станка и электроискровой установки, с целью автоматизации ЭИЛ при обработке криволинейной поверхности. Кроме того, разрабатываются новые порошковые электродные материалы, применяются источники ультразвука [12], изучаются комбинации ЭИЛ обработки с лазерными [13], дуговыми и магнетронными источниками с целью улучшения качества покрытий [14, 15].

В качестве развития метода ЭИЛ нами была предложена методика электроискрового осаждения покрытий в среде гранул (ЭИЛГ) из осаждаемого материала, выполняющих функцию рабочего электрода-инструмента (анода) [16]. При этом, обрабатываемая деталь (катод) погружена в гранулы, и соответственно, покрытие формируется на всей ее поверхности контактирующей с грану-

Таблица 1. Обозначение образцов и объемная доля порошка карбида хрома в смеси гранул

№	Обозначение покрытий	Концентрация порошка Cr_3C_2 , об. %
1	C7	7.4
2	C11	11.7
3	C15	15.6

лами одновременно. Данный подход позволяет автоматизировать процесс нанесения покрытий в т.ч. на подложки с криволинейной поверхностью. Кроме того, ЭИЛГ хорошо подходит для нанесения порошковых материалов в среде металлических гранул с целью получения металло-керамических покрытий [17], поскольку при традиционном ЭИЛ существуют ограничения по концентрации керамического компонента в покрытиях. Во-первых, это высокое электрическое сопротивление и низкая прочность электродных материалов с высокой объемной долей керамики, а во вторых неизбежное участие металла подложки в составе покрытия, где его доля может достигать 60 вес. %.

Особенность нанесения металлокерамических покрытий методом ЭИЛГ заключается в использовании керамического порошка (оксиды, карбиды, силициды металлов или чистых неметаллов и т.п.), который засыпается в реактор электроискровой установки вместе с металлическими гранулами. При прохождении разрядов между гранулами и подложкой происходит внедрение порошка в поверхность последней. Высокие температуры в области воздействия разряда обеспечивают плавление, конвективное и диффузионное перемешивание компонентов порошка, гранул и подложки и протекание сопутствующих химических взаимодействий.

Карбиды вольфрама и хрома являются наиболее распространенным материалом для металлокерамических покрытий, поскольку сочетают высокую твердость и износостойкость с уникальными окислительными свойствами, благодаря образованию плотной гомогенной оксидной пленки Cr_2O_3 [18]. В частности карбид хрома Cr_7C_3 известен сильной ковалентной атомной связью, высокой твердостью, и отличной стабильностью при высокой температуре, что делает его превосходным кандидатом в качестве армирующей фазы для износостойких композиционных покрытий [19]. Поэтому целью настоящей работы является изучение условий формирования и свойств покрытий на стали 35, полученных электроискровой обработкой в смеси титановых гранул с добавлением разного количества порошка карбида хрома Cr_3C_2 . В качестве металлической связки будут выступать железо из подложки, титан, переносимый из гранул,

и хром как продукт частичного обезуглероживания карбида хрома. Присутствие металлической связки Fe–Ti–Cr, призвано улучшить ударную вязкость покрытия.

2. МЕТОДИКА

Схема установки для осаждения покрытий в смеси гранул с порошком подробно описана в работе [17]. Порошок карбида хрома Cr_3C_2 (ТУ 6-09-03-10-75) имел средний размер частиц 8 мкм. Гранулы изготавливались путем нарезания титановой проволоки марки ВТ1-00 диаметром 4 ± 0.5 мм на кусочки длиной 4 ± 1 мм. Были приготовлены три смеси из гранул титанового сплава ВТ1-00 и порошка карбида хрома с содержанием последнего от 7.4 до 15.6 об. % (табл. 1). Гранулы и порошок засыпались в стальной контейнер установленный под углом 40° и соединенный с двигателем. Частота вращения контейнера с гранулами составляла $1 \text{ об } \text{с}^{-1}$. Цилиндрическая подложка из стали 35, диаметром 12 мм и высотой 10 мм, размещалась в центре контейнера, и подключалась к отрицательному выводу генератора импульсов. Подложка также подсоединялась к двигателю для вращения с аналогичной контейнеру частотой, но в противоположном направлении. Положительный вывод генератора подсоединялся к стенкам контейнера. Генератор импульсов IMES-40 вырабатывал импульсы тока прямоугольной формы амплитудой 110 А при напряжении 30 В, длительностью (τ) 100 мкс с частотой 1000 Гц. В контейнер подавался защитный газ – аргон со скоростью $10 \text{ л } \text{мин}^{-1}$ для предотвращения окисления и азотирования образцов.

Фазовый состав и структура покрытий исследовались с применением рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 в CuK_α -излучении. Твердость покрытий измерялась на микротвердомере ПМТ-3М при нагрузке 0.5 Н по методу Виккерса. Износостойкость покрытий исследовались по стандарту ASTM G99 при сухом трении скольжения, с применением контртела в виде диска из быстрорежущей стали Р6М5 на скорости 0.47 мс^{-1} при нагрузках 25 и 70 Н. Было проведено не менее трех измерений для каждого образца. Износ измеряли гравиметрическим способом с точностью 0.1 мг и рассчитывали интенсивность изнашивания по формуле: $W = \Delta m / (\rho Pl)$, где Δm – потеря массы образца при истирании; ρ – плотность покрытия, которая принималась равной плотности стали 35; P – нагрузка и l – длина пути трения. Образцы подвергались трению попеременно после каждого акта измерения массы для устранения погрешности, вводимой возможным изменением свойств поверхности контртела. Поляризационные испытания проводились в трехэлектродной ячейке, после 20, минутной выдержки образцов в

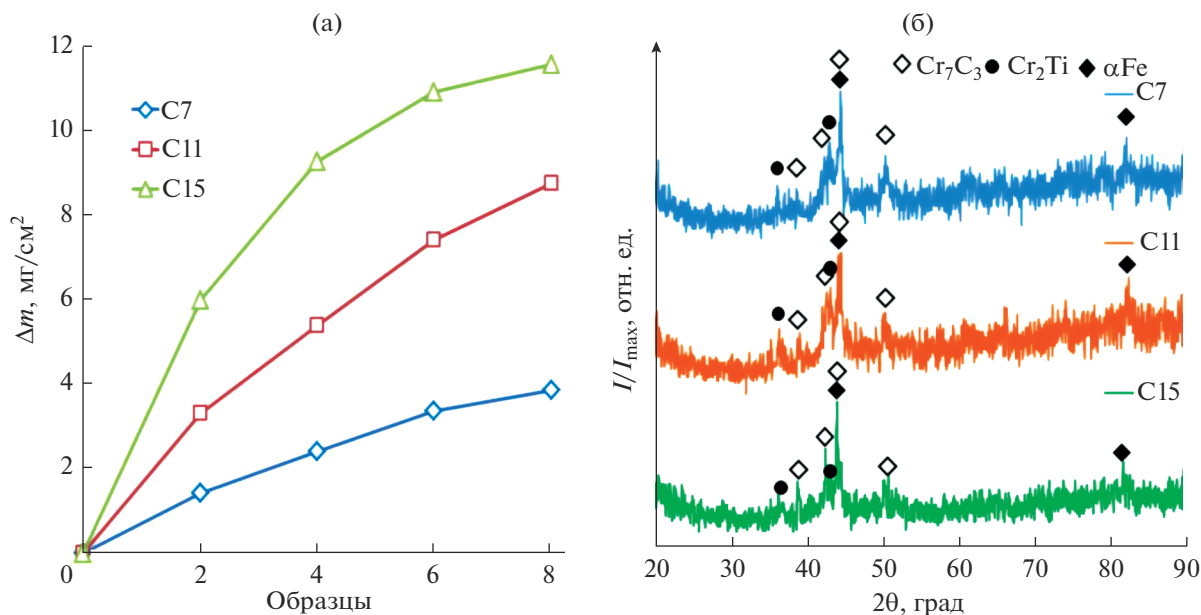


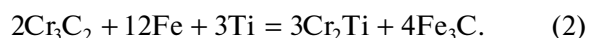
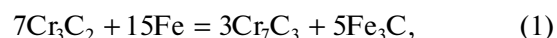
Рис. 1. Кинетика привеса подложек в процессе электронисковой обработки в смеси титановых гранул с порошком Cr₃C₂ (а) и рентгеновские спектры полученных покрытий (б).

3.5%-ном растворе NaCl, с использованием потенциостата 8P-nano со скоростью сканирования 30 мВ с⁻¹. Площадь образцов контактирующая с раствором электролита составляла 1 см². Контр-электрод представлял собой платиновый электрод “ЭТП-02”, а электродом сравнения выступал стандартный хлорсеребряный электрод. Потенциал коррозии, а также плотность тока коррозии были извлечены с участков методом экстраполяции Тафеля. Испытания на жаростойкость проводили в печи при температуре 700°C. Общее время тестирования составляло 100 ч. Образцы выдерживали при заданной температуре в течение ~6 ч, затем удаляли и охлаждали в эксикаторе до комнатной температуры. Во время испытания образцы помещались в корундовый тигель для учета массы отслоившихся оксидов. Изменение массы всех образцов измеряли с использованием лабораторных весов с чувствительностью 0.1 мг.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При осаждении покрытий в смеси титановых гранул и порошка Cr₃C₂ наблюдалось увеличение массы подложек в результате отложения материала из гранул и порошка на катод (рис. 1а). С увеличением времени обработки он замедлялся. Поэтому оптимальное время осаждения МГ покрытий составило 8 мин. Привес подложек увеличивался с ростом содержания порошка в смеси с гранулами. Это свидетельствует о слабом переносе титана из гранул на стальную подложку и об активном участии порошка в формировании покрытий.

Рентгенофазовый анализ полученных покрытий показал, что в их составе преобладает карбид хрома Cr₇C₃ (рис. 1б). Помимо него были обнаружены αFe и интерметаллид Cr₂Ti. Интенсивность рефлексов фазы Cr₇C₃ повышалась с увеличением доли карбида хрома в смеси гранул на фоне рефлексов остальных фаз. Формирование карбида Cr₇C₃ и интерметаллида Cr₂Ti в процессе электронисковой обработки происходило в результате обезуглероживания Cr₃C₂ при его взаимодействии с железом, согласно реакциям (1) и (2), соответственно:



Эти результаты согласуются с данными из литературных источников для подобных систем. Так в работе [20], где было сообщено о полном превращении Cr₃C₂ в Cr₇C₃ при лазерной наплавке порошковой смеси NiCr и Cr₃C₂ на нержавеющую сталь ASTM 0Cr18Ni9. К аналогичным результатам пришли в работе [21] было отмечено формирование Cr₇C₃ и TiC после лазерной наплавки порошковой смеси Cr₃C₂–50 вес. % NiCr на подложке TiAl, в то время как никаких признаков Cr₃C₂ не было обнаружено на рентгенограмме сформированного плакированного материала.

Средняя твердость покрытий возрастала от 8.2 до 9.8 ГПа с увеличением концентрации порошка Cr₃C₂ в смеси гранул (рис. 2). Это выше чем у стали 35 в 5–6 раз ГПа. Кинетика изменения коэффициента трения образцов при испытании на из-

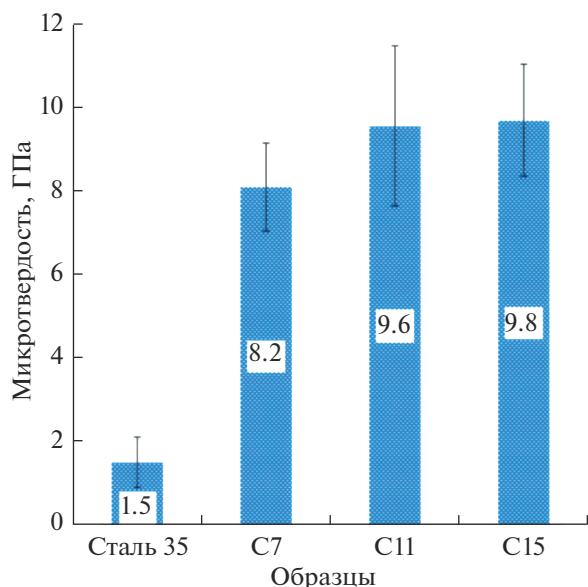


Рис. 2. Микротвердость покрытий по сравнению со сталью 35.

нос в режиме сухого скольжения при нагрузках 25 и 70 Н показана на рис. 3а. Средние значения коэффициента трения покрытий находились в диапазоне от 0.42 до 0.68, что на 25–50% ниже, чем у стали 35. Такое снижение коэффициента трения объясняется более высокой твердостью покрытий. Более того, в случае стали без покрытия наблюдался высокий уровень шума на кривых коэффициента трения. Шум объясняется периоди-

ческим отложением и отслоением переносимого между трущимися поверхностями материала. При обеих нагрузках, наиболее низкие значения коэффициента трения наблюдались у образца С11. Результаты испытания образцов на износостойкость показаны на рис. 3б. Из него следует, что скорость износа покрытий находилась в диапазоне $1.0\text{--}2.4 \times 10^{-7}$ и $0.9\text{--}2.1 \times 10^{-7}$ $\text{мм}^3/\text{Нм}$ при нагрузках 25 и 70 Н, соответственно. Наиболее низкие значения скорости износа показали покрытия С11 и С15 при обеих нагрузках. Скорость износа образцов была ниже, чем у стали 35 от 20 до 57 раз. Характерно, что при нагрузке 70 Н скорость износа снижалась при повышении концентрации Cr_3C_2 до 11.7 об. %, а сверх этого значения возросла почти вдвое. Вероятно, это вызвано снижением объема металлической связки в покрытии С15 и нарастающей хрупкостью в условиях трения под большей нагрузкой. Таким образом, оптимальная концентрация порошка карбида Cr_3C_2 в смеси гранул, при осаждении покрытий для триботехнических применений, находится в интервале от 11.7 до 15.6 об. %.

На рис. 4а показаны потенциодинамические поляризационные кривые покрытий и стали 35 в 3.5% растворе NaCl при комнатной температуре. На основе этих данных были рассчитаны ток коррозии I_{corr} , потенциал коррозии E_{corr} и сопротивление поляризации R_p (табл. 2). R_p было рассчитано используя упрощенное выражение (3):

$$R_p = \frac{b_a b_c}{2.303 I_{\text{corr}} (b_a + b_c)}, \quad (3)$$

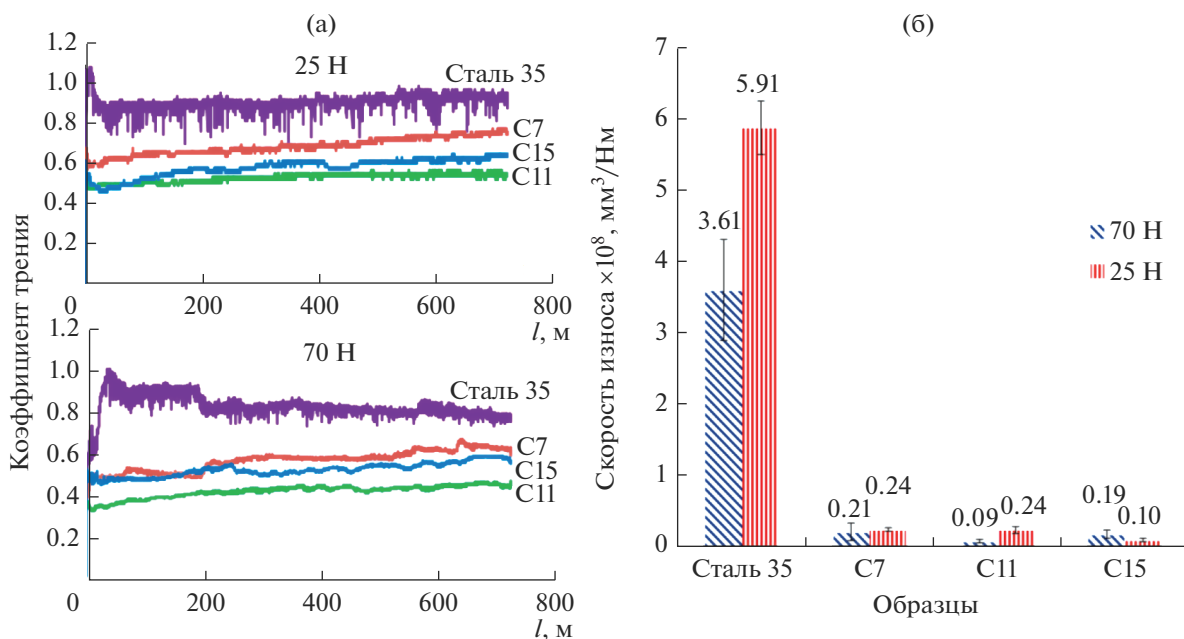


Рис. 3. Коэффициент трения (а) и скорость износа (б) покрытий при нагрузках 25 и 70 Н по сравнению со сталью 35.

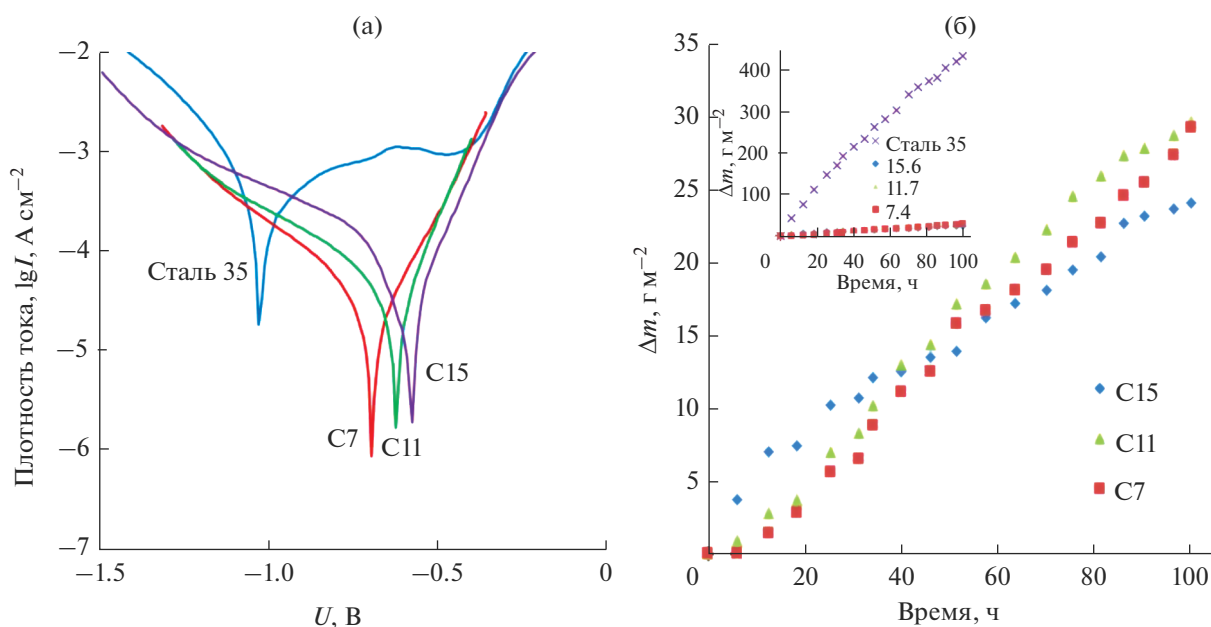


Рис. 4. Тафельские поляризационные спектры (а) и жаростойкость покрытий при температуре 700°C (б) по сравнению со сталью 35.

где b_a и b_c это наклоны тафельского участка анодной и катодной кривых, соответственно. Из рис. 4а и табл. 2 следует, что потенциал коррозии полученных покрытий был значительно ниже, чем у стали 35. Ток коррозии покрытий был меньше, чем у стали 35 от 4 до 11 раз. Сопротивление поляризации покрытий было выше, чем у исходной стали от 2.6 до 11 раз.

На рис. 4б показана кинетика изменения массы образцов с покрытиями при температуре 700°C. Привес образцов обусловлен фиксацией кислорода на поверхности образцов в виде оксида железа в модификации гематита Fe_3O_4 . Кинетические кривые привеса всех покрытий имели близкие значения, однако кривая покрытия C15 имела более пологий наклон. Поэтому лучшие защитные свойства продемонстрировало покрытие, осажденное с наибольшим содержанием порошка Cr_3C_2 . За 100 ч испытаний образцы с покрытиями в 14–18 раз меньше подверглись окислению, чем сталь 35 (вставка к рис. 4б). Это

объясняется ограничением контакта кислорода с подложкой за счет формирования тонкой пленки оксида хрома(III) и титансодержащей связки, поскольку титан устойчив к окислению при температурах до 800.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены композиционные покрытия из карбида хрома Cr_7C_3 в металлической связки Fe–Cr–Ti на стали 35 методом электроискровой обработки в смеси титановых гранул и порошка Cr_3C_2 . В процессе осаждения карбид Cr_3C_2 взаимодействует с расплавом железа и полностью декарбидизируется до Cr_7C_3 , содержание которого повышается в составе покрытий с ростом содержания карбида в смеси гранул. Полученные покрытия продемонстрировали высокую твердость, устойчивость к износу, коррозии и высокотемпературному окислению при 700°C. Таким образом, технология электроискровой обработки стали 35 в смеси титановых гранул с порошком карбида хрома может быть успешно применена для нанесения защитных покрытий на детали подверженные воздействию агрессивных сред, высоких температур или трению.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Miorin E., Montagner F., Zin V. et al. // Surface and Coatings Technology. 2019. V. 377. № 124890.
2. Cheng J., Wang B., Liu Q. et al. // J. Alloys and Compounds. 2017. V. 716. P. 88.

Таблица 2. Коррозионные характеристики образцов, извлеченные из поляризационных кривых

Параметр	Образцы			
	Сталь 35	C7	C11	C15
E_{corr} , V vs. Ag/AgCl	-1.02	-0.69	-0.62	-0.57
I_{corr} , $\mu\text{A cm}^{-2}$	271	24	37	60
R_p , $\text{k}\Omega\text{ cm}^{-2}$	6.5	75	29	17

3. *Vijay S., Wang L., Lyphout C. et al.* // Applied Surface Science. 2019. V. 493. P. 956.
4. *Farotade G.A., Adesina O.S., Popoola A.P.I. et al.* // Metallurgy, Microstructure, and Analysis. 2019. V. 8. P. 349.
5. *Bazhin P.M., Kostitsyna E.V., Stolin A.M. et al.* // Ceramics International. 2019. V. 45. P. 9297.
6. *Burkov A.A., Pyachin S.A., Ermakov M.A. et al.* // J. Materials Engineering and Performance. 2017. V. 26. P. 901.
7. *Kusinski J., Kac S., Kopia A. et al.* // Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences. V. 60. P. 711.
8. *Santo L.* // International J. Surface Science and Engineering. 2008. V. 2. P. 327.
9. *Li Z., Gao W., He Y.* // Scripta Materialia. 2001. V. 45. P. 1099.
10. *Burkov A.A., Zaitsev A.V., Zaikova E.R. et al.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2019. V. 55. P. 102.
11. *Wang X.-R., Wang Z.-Q., Li W.-S. et al.* // Materials Letters. 2017. V. 197. P. 143.
12. *Zhao H., Gao C., Wu X. et al.* Ceramics International. 2019.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.279>
13. *Radek N., Scendo M., Pliszka I. et al.* // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2018. V. 57. P. 316.
14. *Kuptsov K.A., Sheveyko A.N., Zamulaeva E.I. et al.* // Materials and Design. 2019. V. 167, № 107645.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107645>
15. *Kiryukhantsev-Korneev P.V., Sheveyko A.N., Shvindina N.V. et al.* // Ceramics International. 2018. V. 44. P. 7637.
16. *Burkov A.A., Pyachin S.A.* // Materials and Design. 2015. V. 80. P. 109.
17. *Burkov A.A., Kulik M.A.* // Letters on Materials. 2019. V. 9. P. 243.
18. *Bulloch J.H., Henderson J.L.* // International J. Pressure Vessels and Piping. 1994. V. 58. P. 321.
19. *Aghili S.E., Shamanian M.* // Optics and Laser Technology. 2019. V. 119. № 105652.
20. *Yang M.S., Liu X.B., Fan J.W. et al.* // Applied Surface Science. 2012. V. 258. P. 3757.
21. *Liu X.B., Wang H.M.* // Applied Surface Science. 2006. V. 252. P. 5735.