

## СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОИСКРОВЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОДОВ TiC–NiCr и TiC–NiCr–Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

© 2019 г. **Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, А.Д. Сытченко, Е.А. Левашов**

Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва

*Статья поступила в редакцию 24.05.19 г., доработана 25.06.19 г., подписана в печать 27.06.19 г.*

Исследованы покрытия, полученные на подложках из стали 40Х методом электроискрового легирования с использованием электродов TiC–NiCr и TiC–NiCr–Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Покрытия наносились с помощью установки «Alier-Metal 303» в среде аргона при нормальном давлении в режиме прямой и обратной полярности. Структура, элементный и фазовый составы электродов и покрытий были изучены посредством рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии, оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда и оптической профилометрии. Механические и трибологические свойства покрытий определялись методом наноиндентирования и путем испытаний по схеме «стержень–диск», в том числе при повышенных температурах в диапазоне 20–500 °С. Проведены исследования на абразивный износ с использованием прибора «Calowear-tester», стойкость к динамическим воздействиям с помощью установки «CemeCon impact-tester» и стойкость к газовой и электрохимической коррозии. Полученные результаты показали, что электроды содержат карбид титана, твердый раствор никеля в хrome и оксид европия в случае допированного образца. Покрытия также включали данные фазы, однако твердый раствор формировался на основе железа. Покрытия с добавкой Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по структурным характеристикам, твердости, коэффициенту трения существенно не отличались, а по стойкости к абразивному износу и к циклическим ударным нагрузкам, жаро- и коррозионной стойкости превосходили базовые покрытия. Наблюдались увеличение стойкости к ударным нагрузкам в 1,2–2,0 раза, понижение тока коррозии более чем в 20 раз и уменьшение показателя окисления почти в 2 раза при переходе к допированным покрытиям.

**Ключевые слова:** электроискровое легирование, TiC–NiCr, оксид европия, покрытия, механические и трибологические свойства, абразивная износостойкость, ударопрочность.

**Кирюханцев-Корнеев Ф.В.** – канд. техн. наук, доцент кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4), вед. науч. сотр. Науч.-учеб. центра (НУЦ) СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru.

**Сытченко А.Д.** – лаборант НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: alina-sytchenko@yandex.ru.

**Левашов Е.А.** – докт. техн. наук, акад. РАЕН, проф., директор НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН, зав. кафедрой ПМиФП НИТУ «МИСиС». E-mail: levashov@shs.misis.ru.

**Для цитирования:** Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Сытченко А.Д., Левашов Е.А. Сравнительное исследование электроискровых покрытий, полученных с использованием электродов TiC–NiCr и TiC–NiCr–Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2019. No. 5. С. 67–78. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-5-67-78.

*Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sytchenko A.D., Levashov E.A.*

### **Comparative study of coatings obtained by ESD method using TiC–NiCr and TiC–NiCr–Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electrodes**

The study covers coatings obtained on 40Kh steel substrates by electro-spark deposition (ESD) using TiC–NiCr and TiC–NiCr–Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electrodes. Coatings were deposited by the Alier-Metal 303 unit in argon environment under the normal pressure using direct and opposite polarity. The structure, elemental and phase composition of electrodes and coatings were studied using X-ray phase analysis, scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, glow discharge optical emission spectroscopy, and optical profilometry. Mechanical and tribological properties of coatings were determined by nanoindentation and testing according to the «pin-disk» scheme including high-temperature conditions in the range of 20–500 °C. The tests conducted include abrasive wear tests using the Calowear tester, impact resistance tests using the CemeCon impact tester, and tests for gas and electrochemical corrosion resistance. Test results showed that electrodes contain titanium carbide, nickel-chromium solid solution, and europium oxide in case of a doped sample. Coatings exhibit the same phase composition but solid solution is formed on the iron base. Coatings with the Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive do not differ significantly in structural characteristics, hardness, friction coefficient, and exceed the base coatings in terms of their abrasive resistance, repeated impact resistance, heat and corrosion resistance. There was an increase in impact resistance by

1.2–2.0 times, a decrease in corrosion current by more than 20 times, and an oxidation index by almost 2 times during the transition to doped coatings.

**Keywords:** electro-spark deposition, doping, TiC–NiCr, europium oxide, coatings, mechanical and tribological properties, abrasive wear resistance, impact wear.

**Kiryukhantsev-Korneev Ph.V.** – Cand. Sci. (Tech.), associate prof. of the Department of powder metallurgy and functional coatings (PM&FC) of National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4), leading researcher of the Scientific-Educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN. E-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru.

**Sytchenko A.D.** – laboratory assistant, Scientific-Educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN. E-mail: alina-sytchenko@yandex.ru.

**Levashov E.A.** – Dr. Sci. (Tech.), prof., acad. of Russian Academy of Natural Science, head of Scientific-Educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN, head of the Department of PM&FC of NUST «MISIS». E-mail: levashov@shs.misis.ru.

**Citation:** *Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sytchenko A.D., Levashov E.A. Comparative study of coatings obtained by ESD method using TiC–NiCr and TiC–NiCr–Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electrodes. Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya. 2019. No. 5. P. 67–78 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-5-67-78.*

## Введение

Важной проблемой современного производства является износ деталей и металлических конструкций в процессе эксплуатации. Для увеличения износостойкости и срока службы достаточно модифицировать только поверхность изделий путем нанесения защитных покрытий. Перспективным методом осаждения является метод электроискрового легирования (ЭИЛ), который обладает существенными преимуществами — такими, как высокая адгезия, возможность локальной обработки поверхности, низкое термическое воздействие на подложку, отсутствие жестких требований к подготовке поверхности перед нанесением [1, 2].

В области создания защитных покрытий популярным направлением является разработка материалов на основе безвольфрамовых твердых сплавов TiC–Ni [3–6]. В таких материалах карбидные зерна обеспечивают высокую твердость и износостойкость, а никелевая матрица повышает прочность и коррозионную стойкость [7, 8]. При обработке стали электродами TiC–Ni в покрытии образуются карбид титана и твердый раствор никеля в железе, что ведет к формированию сплошного покрытия без микро- и макротрещин [4]. Стоит отметить, что легирование стали никелем приводит к увеличению ее твердости, прочности и пластичности [9, 10]. Дополнительное введение в металлическую связку хрома повышает механические и трибологические свойства, а также жаростойкость получаемых ЭИЛ-покрытий [5]. Введение в состав электродов TiC–Ni и TiC–NiCr добавок ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NbC, WC и др. позволяет увеличить скорость роста покрытий на 40–80 %, по-

высить микротвердость почти на 40 % [11], а жаростойкость на 25 % и снизить коэффициент трения практически в 2 раза [6]. Легирование покрытий редкоземельными металлами и их оксидами влияет на протекание газового разряда, увеличивает твердость покрытий на 30 % [12], вязкость разрушения на 35 % [13], коррозионную стойкость более чем на 80 % и снижает коэффициент трения на 30 % [14].

Ранее [15] нами было обнаружено, что введение 1 ат.% Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в состав электрода TiC–NiCr положительно влияет на характеристики газового разряда и повышает скорость роста покрытия. Помимо влияния на закономерность горения газового разряда оксид европия улучшает механические и прочностные свойства электродных материалов [16]. Настоящее исследование направлено на детальное изучение структуры и свойств покрытий, нанесенных на подложки из стали 40X методом электроискрового легирования с применением электродов TiC–NiCr и TiC–NiCr–Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## Материалы и методы исследований

В качестве исходных компонентов для изготовления электродов использовали порошки карбида титана — 85,9 мас.% (81 мас.%), никеля — 5,4 мас.% (5,1 мас.%), хрома — 8,7 мас.% (8,2 мас.%) и оксида европия (5,7 мас.%). Смешивали порошки в планетарной центробежной мельнице «Активатор-2S» (ЗАО «Активатор», г. Новосибирск) в атмосфере аргона в течение 5 мин. Прессование выполняли на гидравлическом прессе при давлении 7,5 МПа. Спекание полученных брикетов осуществля-

лось в засыпке из  $Al_2O_3$  в вакуумной печи ВЭ-3-16 (ООО «НПП ВакЭТО», г. Москва) при температуре  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 60 мин. Были получены электроды TiC—NiCr и TiC—NiCr— $Eu_2O_3$  размером  $4\times 4\times 50$  мм. В качестве подложек использовали полированные стальные диски 40X размером  $\varnothing 30\times 5$  мм. Перед нанесением покрытия подложки подвергали ультразвуковой очистке в изопропиловом спирте в течение 5 мин на установке УЗДН-2Т (НПП «Укр-РосПрибор», г. Сумы, Украина).

Процесс электроискрового легирования покрытий проводили в атмосфере аргона при давлении  $10^5$  Па с применением установки «Alier-Metal 303» (SCINTI, г. Кишинев, Молдова), используя следующие параметры обработки: сила тока — 120 А, напряжение — 20 В, длительность импульса — 20 мкс, частота — 640 Гц, коэффициент заполнения — 1,3 %, время осаждения — 30 мин. Покрытия наносили в двух режимах: при прямой полярности (ПП), при которой электрод играет роль анода, и обратной полярности (ОП), когда электрод является катодом.

Морфологию, элементный и фазовый составы электродов и покрытий определяли с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) и энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) на микроскопе S-3400N (Hitachi High-Technology Corp., США) с приставкой «Noran 7» (Thermo Scientific, США), рентгенофазового анализа (РФА) на приборе «AXS D8 Advance» (Bruker, Германия) с использованием  $CuK_\alpha$ -излучения. Твердость электродов по Виккерсу устанавливали на цифровом твердомере HVS-50 (Time Group Inc., Китай) при нагрузке 5 кг. Механические свойства покрытий — такие, как твердость, модуль Юнга и упругое восстановление, исследовали с помощью нанотвердомера «Nano-Hardness Tester» (CSM Instruments, Швейцария), оснащенного индентором Берковича, при нагрузке 4 мН. Трибологические испытания по определению коэффициента трения проводили на высокотемпературном трибометре (CSM Instruments, Швейцария) по схеме «стержень—диск». Образцы были испытаны в контакте с шариком из  $Al_2O_3$  диаметром 6 мм при следующих условиях:  $t = 23$  и  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , линейная скорость 10 см/с, нормальная нагрузка 5 Н. Для исследования дорожек износа и определения шероховатости электроискровых покрытий использовали оптический профилометр WYKO NT 1100 (Veeco Instruments Inc., США). Абразивную стойкость образцов оценивали с помощью прибора «Calowear-tester» (НИИТавтопром, г. Москва) [17] при нагрузке 10 Н

и скорости вращения 153 и 247 об/мин. В качестве контр-тела использовали стальной шарик 100Cr6 диаметром 27 мм. Суспензию, содержащую частицы алмаза размером 15 мкм, наносили на поверхность образца перед испытаниями. Продолжительность теста составляла 5 мин. Испытание на динамическое воздействие проводили на приборе «Impact Tester» (CemeCon, Германия, Греция). Во время испытания на удар контр-тело диаметром 5 мм периодически проникает в поверхность образца под действием установленной нагрузки. В момент нагружения возникает стадия пластической деформации, вследствие чего область контакта индентора с поверхностью не полностью восстанавливает свою первоначальную плоскую форму, образуя при этом постоянный отпечаток (кратер). Технические параметры прибора «Impact Tester» следующие:

Сила удара, Н .....	150—1300
Частота, Гц .....	50
Диаметр индентора, мм .....	5
Длительность цикла при 1 млн ударов, ч .....	5,5
Контроль процесса.....	Компьютерное управление
Програмное обеспечение .....	ITControl (CemeCon)



Рис. 1. Внешний вид установки «Impact Tester»

1 – поршень, 2 – держатель для контртела, 3 – столик для установки образцов, 4 – подвижный блок, 5 – пьезодатчик, 6 – воздуховод

Прибор «Impact Tester» состоит из поршня 1, на котором закреплен держатель 2 для контртела, двухпозиционного столика 3 для установки образцов, подвижного блока 4, пьезодатчика 5, системы воздушного охлаждения образца (рис. 1) и модуля компьютерного управления.

Этот модуль включает персональный компьютер, который оснащен пропорционально-интегральным и дифференциальным контролером, с помощью которого осуществляется управление установкой. Программное обеспечение ИТЕС позволяет определить усталостные свойства покрытий в форме диаграмм Смита и Велера в случае проведения компьютерного моделирования методом конечных элементов перпендикулярного процесса испытания на удар. Режим испытания задается с помощью программного обеспечения ITControl (CemeCon) прибора путем варьирования двух основных характеристик — силы удара и количества ударов.

Принцип действия прибора основан на ударном (однократном или циклическом) воздействии на исследуемую поверхность индентором (шариком) с фиксированными нагрузкой и частотой. В процессе испытания на подвижный блок подается переменное напряжение частотой 50 Гц. Перемещая весь блок по вертикальной оси, устанавливается необходимая максимальная нагрузка, которая контролируется с помощью пьезодатчика, в результате чего возникают колебательные движения в вертикальной плоскости с амплитудой 1 мм. При касании поверхности образца механические колебания переходят в импульсную нагрузку, т.е. кинетическая энергия переходит в энергию деформации.

С помощью прибора можно оценить следующие характеристики: скорость износа в условиях ударных воздействий, адгезионную и когезионную прочность покрытий, усталостную прочность и трещиностойкость материала [18, 19]. Для исследуемых покрытий выполняли цикл ударов с постоянной частотой 50 Гц с использованием шарика из твердого сплава WC—Co диаметром 5 мм. Каждый образец подвергался испытаниям, состоящим из 100 000 ударов в условиях сухого воздуха при приложенной нагрузке 1200 Н.

Для определения параметров износа использовали оптический профилометр WYKO NT 1100. Электрохимические свойства покрытий оценивались с помощью трехэлектродной ячейки с потенциостатом «VoltaLab 50» (Radiometer Analytical,

Франция). Испытания проводили в растворе 1N  $H_2SO_4$  с использованием эталонного электрода Ag/AgCl и вспомогательного электрода Pt. Все потенциалы были пересчитаны относительно стандартного водородного электрода. Плотность тока коррозии ( $i_{кор}$ ) была вычислена с помощью формулы Тафеля. Окисление покрытий изучали при влажности <30 %. Полученные покрытия загружали в предварительно нагретую печь SNOLE 7.2/1200 (Umega, Литва) и отжигали на воздухе при  $t = 400, 500, 600, 700$  и  $800$  °C с изотермической выдержкой в течение 1 ч при каждой температуре. После отжига образцы покрытий, нанесенных при ПП, исследовали с применением оптического эмиссионного спектрометра тлеющего разряда (ОЭСТР) «Profiler-2» (HORIBA Jobin Yvon, Франция). Покрытия, нанесенные в режиме ОП, из-за большой шероховатости не измерялись. Кинетику окисления покрытий изучали гравиметрическим методом на аналитических весах KERN 770 (Германия) после отжига в течение 10, 30, 60 и 180 мин при каждой температуре. Показатель окисления ( $\Delta m_s$ ) определяли по методике, указанной в [20].

## Результаты и их обсуждение

### Структура и свойства электродов

Полученные с помощью ЭДС результаты показали, что электрод 1 имеет следующий состав, мас. %: Ti — 71,0, C — 19,0, Ni — 2,9, Cr — 7,1, а электрод 2: Ti — 69,5, C — 15,6, Ni — 2,5, Cr — 6,9,  $Eu_2O_3$  — 5,7. По данным РФА (рис. 2) видно, что в электродах присутствуют зерна TiC, твердый раствор никеля и хрома NiCr и европий в виде оксида  $Eu_2O_3$ .

Большее количество пиков соответствуют плоскостям (111), (200), (311), (222), (400), (331) и (420) ГЦК-фазы на основе карбида титана. Также присутствуют пики твердого раствора NiCr, наблюдаемые при углах  $2\theta = 43,8, 50,8$  и  $72,6$  град, и пики  $Eu_2O_3$  при  $2\theta = 24,8$  и  $30$  град в случае электрода 2. Размеры кристаллитов карбида титана получали с использованием формулы Шеррера. Результаты показали, что их значения, определенные из уширения линий (111), (200) и (311), составляют 45, 46 и 35 нм соответственно. Для остальных линий размеры кристаллитов TiC находились в диапазоне 18—27 нм. Для пиков, соответствующих  $Eu_2O_3$ , размеры составили 44 нм (при  $2\theta = 24,8^\circ$ ) и 22 нм (при  $2\theta = 30^\circ$ ).

Снимки РЭМ электродов (рис. 3) подтвержда-

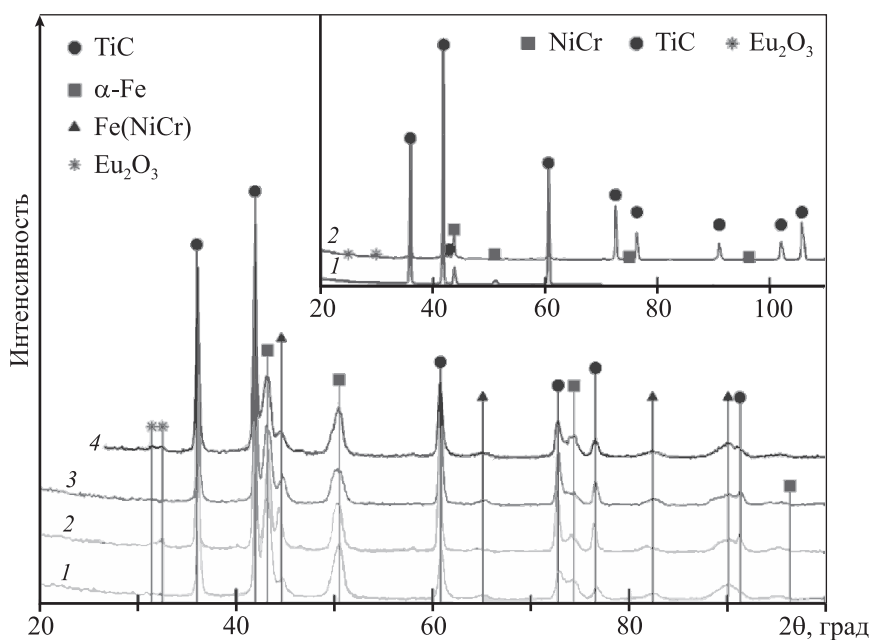


Рис. 2. Рентгенограммы покрытий 1–4

На вставке показаны рентгенограммы электродов TiC–NiCr (1) и TiC–NiCr–Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2)

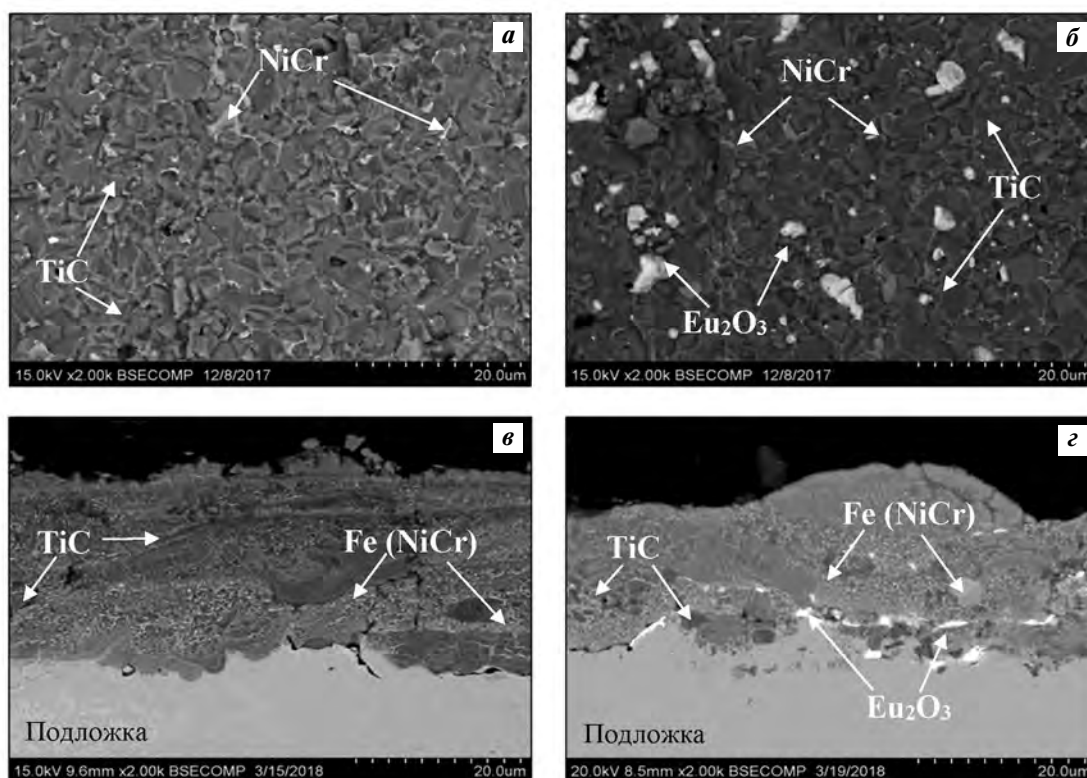


Рис. 3. Микрофотографии (РЭМ) электродов TiC–NiCr (а) и TiC–NiCr–Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (б) и поперечных шлифов покрытий 3 (в) и 4 (г)

ют результаты, полученные методом РФА. Видно, что в составе электродов 1 и 2 присутствуют зерна TiC и прослойки из твердого раствора никеля и

хрома. В случае допированного электрода наблюдаются зерна Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (светлые участки на РЭМ-изображениях).

Таблица 1

## Состав (мас.%) и свойства покрытий 1–4

Образец	Покрытие	Режим	Ti	C	Ni	Cr	Eu	Fe	H, ГПа	E, ГПа	W, %	f
1	TiC–NiCr	ПП	31,7	11,3	3,6	6,8	–	47,3	23,7	252	66	0,33
2	TiC–NiCr–Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ПП	34,4	11,0	4,3	6,9	6,5	36,9	20,8	230	62	0,36
3	TiC–NiCr	ОП	36,7	14,2	3,6	5,5	–	40,0	26,5	333	62	0,30
4	TiC–NiCr–Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ОП	33,9	11,9	3,1	4,9	11,9	35,2	18,9	285	55	0,34

Согласно данным, полученным на микротвердомере, оксид европия оказывает влияние на механические свойства электродов. Твердость электрода 2 (18–20 ГПа) на 25 % выше значений для электрода без добавки Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (14–16 ГПа). Анализ литературных данных показывает, что электрод TiC–Ni, полученный методом СВС, обладает твердостью 13,8 ГПа. Различные добавки (ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NbC и др.) к базовому составу позволяют увеличить показатели твердости до 16,9 ГПа [21]. Введение Mo в состав электрода TiC–Ni ( $H = 13$  ГПа) увеличивает его твердость на 30 % [22].

## Элементный анализ покрытий

Элементные составы ЭИЛ-покрытий на образцах 1–4, полученных с помощью электродов TiC–NiCr и TiC–NiCr–Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при ПП и ОП, приведены в табл. 1.

Для покрытий 1 и 2 содержания Ti, C, Ni, и Cr отличались соответственно на 2,7, 0,3, 0,7 и 0,1 мас.%. Добавка Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> привела к закономерному уменьшению концентрации остальных элементов электрода, однако соотношение между ними при этом не изменилось. Содержание основного компонента подложки — Fe — при переходе от покрытия 1 к покрытию 2 снижалось на 22 %, что можно объяснить большей толщиной покрытия 2 с добавкой Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для покрытий 3 и 4 разница в содержании компонента подложки (Fe) составляла 12 %.

Анализ ОЭСТР показал, что в покрытиях присутствует четко выраженный градиент концентраций. Сигнал от Fe монотонно увеличивается в направлении от поверхности покрытия к подложке, тогда как концентрации компонентов электрода уменьшаются. Подобные результаты типичны для покрытий, получаемых методом ЭИЛ. Результаты ОЭСТР подтвердили присутствие Eu в покрытиях, полученных с использованием электрода TiC–NiCr–Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## Микроструктура и фазовый состав покрытий

На рис. 2 показаны рентгенограммы покрытий 1–4. Для всех покрытий найдены пики, связанные с отражениями от плоскостей (111), (200), (220), (311), (222) ГЦК-фазы на основе карбида титана. Установлено, что пики, соответствующие плоскостям (110) и (211), принадлежат фазе  $\alpha$ -Fe. Также присутствуют пики твердого раствора Ni и Cr в железе Fe. В случае покрытий 2 и 4, полученных с использованием допированного электрода, на дифрактограммах выявляются пики в положениях  $2\theta = 31,4$  и  $32,4$  град, характерные для Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [23, 24].

Размер кристаллитов карбида титана, определенный из уширения линий (111) для покрытий 1–4, одинаков и составляет 22 нм. Вычисления по самой сильной линии (200) показали, что при переходе от покрытия 1 к 2 размер кристаллитов TiC не изменился и составил 30 нм, а для линии (220) он уменьшился с 25 до 20 нм. Для покрытий 3 и 4 размер кристаллитов TiC, полученный по линии (200), также снизился при введении Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с 30 до 18 нм. Отметим, что измельчение зерна основной фазы является характерной особенностью оксида европия [25]. Размер зерен Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для покрытий 2 и 4 составлял ~ 20 нм.

Параметр решетки недопированных покрытий находился в диапазоне 0,429–0,430 нм, а для покрытий с Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> его значения незначительно отличались (0,430–0,431 нм) и были несколько ниже, чем у объемного TiC (0,433 нм). Уменьшение параметра решетки можно объяснить наличием растягивающих напряжений [26] или отклонением состава фазы TiC от стехиометрического [27].

На снимках поперечных шлифов покрытий (см. рис. 3) видно, что в их составе присутствуют зерна карбида титана и прослойки из твердого раствора NiCr в Fe, а в случае покрытий 2 и 4 — еще и

зерна  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Следует отметить, что оксид европия находится как на границе покрытия с подложкой, так и в объеме покрытия. Оцененный по микрофотографиям размер зерен TiC составлял от 10 до 70 нм. Существенных отличий в структуре между покрытиями, полученными при разной полярности, обнаружено не было. Согласно данным ЭДС состав фаз TiC и  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  был близок к стехиометрическому. Содержания Ni и Cr в твердом растворе на основе железа составляли около 20 и 25 % соответственно.

Было установлено, что на шероховатость покрытий в основном влияет полярность. Для покрытий 1 и 2 параметр шероховатости  $R_a$  составлял 2,95 и 2,22 мкм, для покрытий 3 и 4 — 5,10 и 5,98 мкм соответственно. При переходе от ПП к ОП шероховатость покрытий увеличивается в 1,7—2,7 раза. Добавка  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  влияет на шероховатость покрытий в меньшей степени.

### Механические свойства покрытий

Испытания образцов методом наноиндентирования проводились на поперечных шлифах покрытий. Покрытие 1 обладало твердостью  $H = 23,7$  ГПа, модулем Юнга  $E = 252$  ГПа и упругим восстановлением  $W = 66$  % (см. табл. 1). При введении добавки эти характеристики для покрытия 2 снизились на 6—12 % и составили  $H = 20,8$  ГПа,  $E = 230$  ГПа и  $W = 62$  %. Покрытие 3 обладало самыми высокими твердостью (26,5 ГПа) и модулем упругости (333 ГПа). Образец 4 характеризовался небольшой твердостью и низким упругим восстановлением, равным 55 %. Стоит отметить, что твердость покрытий уменьшилась в результате введения оксида европия в состав электрода на 12—28 %. Однако твердость всех ЭИЛ-покрытий превосходила значения, полученные для подложки из стали 40X ( $H = 11$  ГПа), более чем в 1,7 раза. Понижение  $E$  связано с присутствием в составе покрытия компонента подложки. Отметим, что низкий модуль Юнга в комбинации с высокой твердостью может оказать положительное влияние на износостойкость покрытий [28]. Согласно литературным данным, ЭИЛ-покрытия, полученные с использованием электродов TiC—Ni, имеют твердость, равную 13,9 ГПа [29]. При введении в этот состав Cr она повышается до 15 ГПа [5]. После легирования базового состава TiC—Ni различными элементами (такими, как Mo,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$ ) твердость покрытий увеличивается до 17 ГПа [29]. Таким образом, полученные в представленной работе ЭИЛ-по-

крытия имеют более высокие механические свойства по сравнению с изученными ранее.

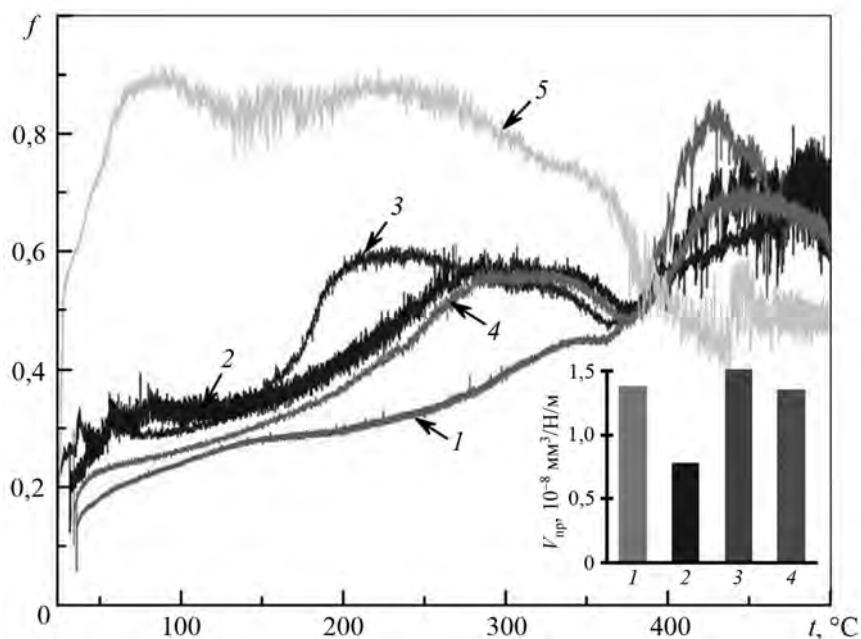
### Коэффициент трения и износостойкость покрытий

Согласно результатам трибологических испытаний, проведенных при комнатной температуре, покрытия 1 и 2 имели близкий начальный коэффициент трения ( $f$ ) на уровне 0,2. На протяжении всего испытания величина  $f$  постепенно повышалась, достигая ~0,4. Средние значения для покрытий 1 и 2 составляли 0,33 и 0,36 соответственно (см. табл. 1). Покрытие 3 демонстрировало самый низкий и стабильный  $f \sim 0,30$ . Коэффициент трения покрытия 4 до дистанции 100 м составлял 0,30, после чего его среднее значение возросло до 0,34. Износа покрытий 1—4 на дистанции 200 м обнаружено не было.

Результаты высокотемпературных трибологических испытаний в виде зависимостей коэффициента трения от температуры показаны на рис. 4.

Кривые  $f(t)$  для всех покрытий имели схожий характер: величина  $f$  плавно возрастает в интервале температур от 28—35 до 380 °C, а перегиб, наблюдаемый при  $t = 400$  °C, свидетельствует о выгорании углерода с поверхности покрытий [30], в результате чего коэффициент трения резко возрастает. Покрытие 1 до  $t = 380$  °C обладало низким значением  $f = 0,30$ . Коэффициент трения при переходе от покрытия 3 к допированному покрытию 4 снизился на 12 %. У стальной подложки уменьшение  $f$  после  $t = 300$  °C происходит в результате образования оксидов железа в зоне трибоконтакта, которые могут оказывать смазывающий эффект [31]. Все покрытия могут успешно применяться для улучшения трибологических свойств стали при температурах до 400 °C.

Анализ дорожек износа после высокотемпературных испытаний показал, что следы износа поверхности покрытий сложно обнаружить на оптическом и электронном микроскопе из-за их высокой шероховатости ( $R_a = 2\div 6$  мкм). Тем не менее скорость износа была оценена с помощью вычислений по профилограммам, полученным на оптическом бесконтактном профилометре. Скорость износа покрытий 1, 3 и 4 отличается незначительно и составляет  $V = (1,3\div 1,5) \cdot 10^{-8}$  мм<sup>3</sup>/Н/м. Образец 2 обладает самой высокой износостойкостью ( $0,8 \cdot 10^{-8}$  мм<sup>3</sup>/Н/м) при минимальной шероховатости ( $R_a = 2,2$  мкм). Несмотря на то, что добав-



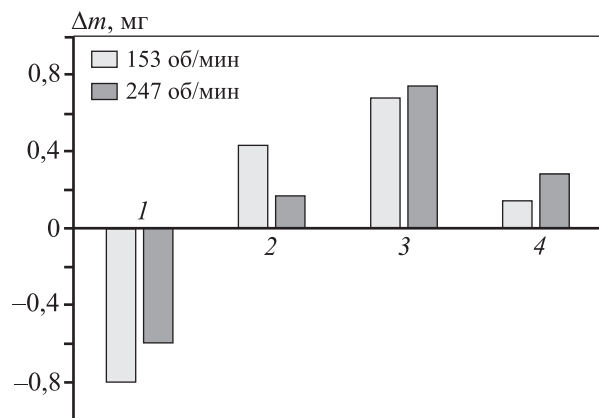
**Рис. 4.** Коэффициент трения покрытий 1–4 и подложки 5 в зависимости от температуры  
На вставке показан приведенный износ покрытий 1–4

ка оксида европия не влияет на трибологические свойства покрытий при комнатной температуре, при высокотемпературных испытаниях образец с  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  показал лучшую износостойкость.

**Стойкость покрытий к абразивному износу**

На рис. 5 показаны результаты испытаний на абразивный износ покрытий при различной скорости вращения контр-тела. Покрытие 1 при  $V = 153$  об/мин показало уменьшение массы, которое напрямую обусловлено износом покрытия.

При увеличении скорости вращения контр-тела до 247 об/мин наблюдалось частичное наличие продуктов износа. Для покрытий 2–4 бы-



**Рис. 5.** Абразивный износ покрытий 1–4

ло характерно увеличение массы, которое может быть связано с уровнем шероховатости покрытий, наличием микротрещин и пор [32, 33]. Покрытие 2 показало наименьший износ при скорости вращения шарика 247 об/мин. В то же время покрытие 4 обладало лучшей износостойкостью при  $V = 153$  об/мин. Покрытия 2 и 4, полученные с использованием допированного электрода, имели лучшую стойкость к абразивному износу.

**Стойкость покрытий к циклическим ударным нагрузкам**

Геометрические параметры кратеров, образовавшихся после ударно-динамических испытаний, рассчитанные на основе 2D- и 3D-профилей (рис. 6), представлены в табл. 2.

В результате испытаний при приложенной нагрузке 1200 Н для покрытия 1 были характерны

Таблица 2  
**Диаметр (D) и глубина (h) кратеров**

Образец	Покрытие	Режим	1200 Н	
			D, мкм	h, мкм
1	TiC–NiCr	ПП	800	27,5
2	TiC–NiCr–Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ПП	760	14,0
3	TiC–NiCr	ОП	1030	22,5
4	TiC–NiCr–Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ОП	790	17,5



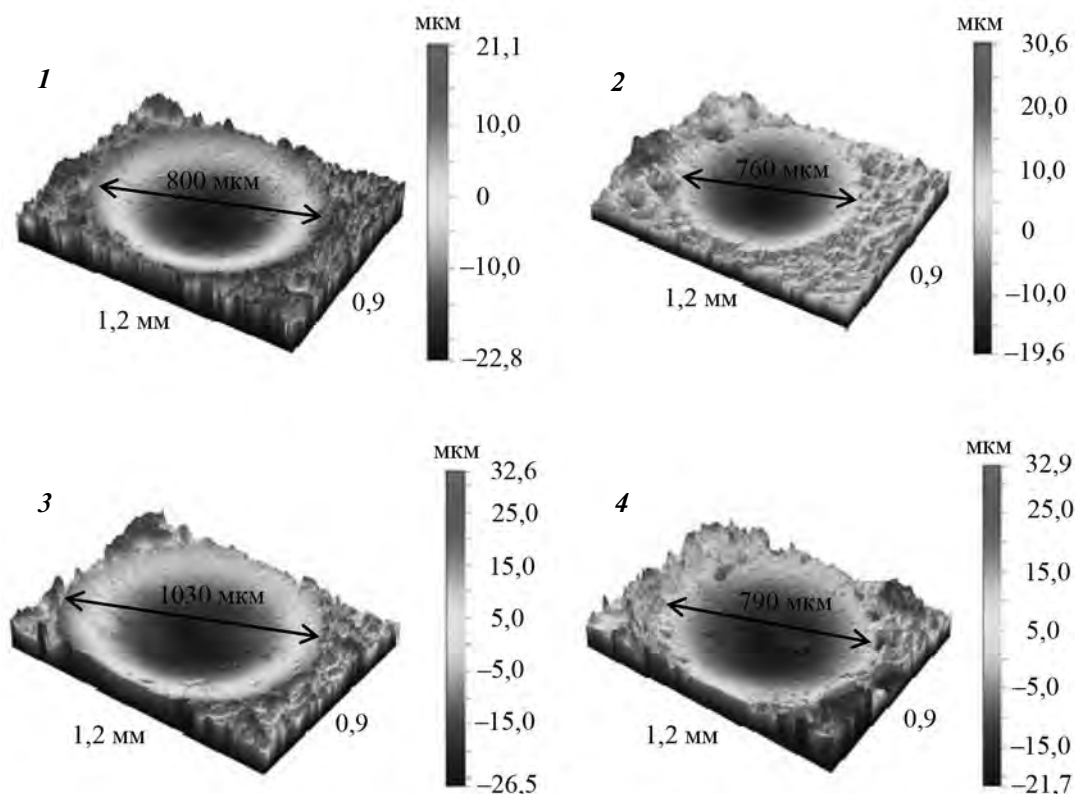


Рис. 6. 3D-профили кратеров, полученных в результате динамических испытаний образцов 1–4

следующие размеры кратера: диаметр 800 мкм и глубина 27,5 мкм (см. рис. 6).

Наименьшей глубиной кратера ( $h = 14$  мкм) обладало покрытие 2 с добавкой  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Образец 3 имел больший диаметр кратера после удара, но меньшую глубину по сравнению с образцом того же состава, полученным при ПП. Глубина кратера для покрытия 4 на 22 % меньше, чем у образца 3. Результаты показали, что покрытия, полученные с применением электрода  $\text{TiC-NiCr-Eu}_2\text{O}_3$ , продемонстрировали более высокую стойкость к ударным нагрузкам, а глубина кратеров не превышала толщины покрытий. Отметим, что ранее были изучены электроискровые покрытия  $\text{TiCNi}$ . После испытаний при нагрузке 1500 Н в этом случае глубина кратера составляла порядка 40 мкм [34].

### Электрохимические свойства покрытий

Результаты электрохимического анализа (потенциал коррозии  $\phi$ , плотность тока коррозии  $i_{\text{кор}}$ ) приведены в табл. 3.

Потенциалы коррозии всех покрытий, нанесенных на стальную подложку, соответствуют свободному потенциалу коррозии железа (190 В). Это связано с тем, что электролит через трещины

и дефекты покрытия доходит до подложки и происходит обильное растворение железа.

По поляризационным кривым (рис. 7) была определена плотность тока коррозии для всех покрытий.

Для покрытия 1 величина  $i_{\text{кор}}$  составила 0,84  $\text{mA/cm}^2$ , что на 42 % больше плотности тока коррозии покрытия 2 (0,49  $\text{mA/cm}^2$ ). Данный показатель для покрытия 3 (4,2  $\text{mA/cm}^2$ ) соответствовал плотности тока коррозии железа (4,5  $\text{mA/cm}^2$ ). Самой низкой плотностью тока коррозии (0,19  $\text{mA/cm}^2$ ) обладало покрытие 4. Это может быть связано как с его большей толщиной, так и с положительной

Таблица 3  
Электрохимическая и газовая коррозия покрытий и подложки

Образец	$\phi$ , мВ	$i_{\text{кор}}$ , $\text{mA/cm}^2$	$\Delta m_S$ , $\text{г/м}^2$ , при $t$ , °С		
			500	600	700
1	179	0,84	1,162	1,211	2,289
2	178	0,49	1,031	1,062	2,938
3	174	4,2	1,484	1,531	3,741
4	182	0,19	1,337	1,373	1,926

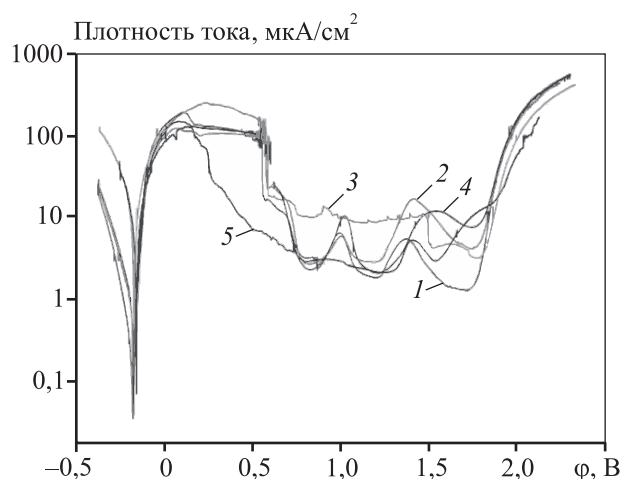


Рис. 7. Поляризационные кривые покрытий 1–4 и подложки 5

ролью добавки РЗМ [35, 36], концентрация которой в этом покрытии максимальна.

### Жаростойкость покрытий

Распространенным способом оценки жаростойкости является исследование кинетики процесса окисления [37, 38]. Однако при окислении может происходить выгорание С, В, N, которые образуют летучие соединения с кислородом. Поэтому в данной работе изучение жаростойкости проводилось двумя способами: по изменению массы и по изменению концентраций кислорода и углерода в покрытиях, определенных из элементных профилей отожженных покрытий.

Эксперименты, проведенные при  $t = 400$  °С, не позволили выявить механизм окисления из-за малых значений ( $<0,2$  г/м<sup>2</sup>) и большого разброса величины  $\Delta m_s$  в случае покрытий 2 и 4 с добавкой  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Покрытия 1 и 3 (без добавки) после форми-

рования на поверхности защитного оксида [39] в течение первых 10–30 мин далее практически не окислялись. Анализ кинетических зависимостей процесса окисления образцов при  $t = 500, 600$  и  $700$  °С позволил установить, что во всех случаях (покрытия 1–4) окисление протекает по закону, близкому к линейному. Данные по показателям окисления, определенным из кинетических кривых (рис. 8), показаны в табл. 3.

Видно, что добавка  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  снижает значения данной характеристики ( $\Delta m_s$ ) при  $t = 500$  и  $600$  °С на 10–13 %, причем положительный эффект в большей мере проявляется для покрытий, полученных при прямой полярности. При  $t = 700$  °С минимальным показателем окисления ( $1,926$  г/м<sup>2</sup>) обладало покрытие 4 с добавкой  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

По данным ОЭСТР определяли глубину окисления покрытий. Глубина проникновения кислорода для образцов 1 и 2 после отжига при  $t = 500$  °С находилась в пределах 5–6 мкм, в то же время при  $t = 600$  и  $700$  °С добавка  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  приводила к снижению глубины окисления на 20 %. Таким образом, покрытия с  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  показали более высокую жаростойкость, чем покрытия без добавки в обоих типах испытаний, причем положительный эффект проявлялся в большей мере при более высоких температурах. Это может быть связано со способностью РЗМ стабилизировать оксидную фазу [40].

### Заключение

Методом ЭИЛ с использованием электродов TiC–NiCr и TiC–NiCr– $\text{Eu}_2\text{O}_3$  в режимах прямой и обратной полярности были получены покрытия на стальной подложке 40Х. Покрытия содержали фазы карбида титана, твердого раствора никеля и

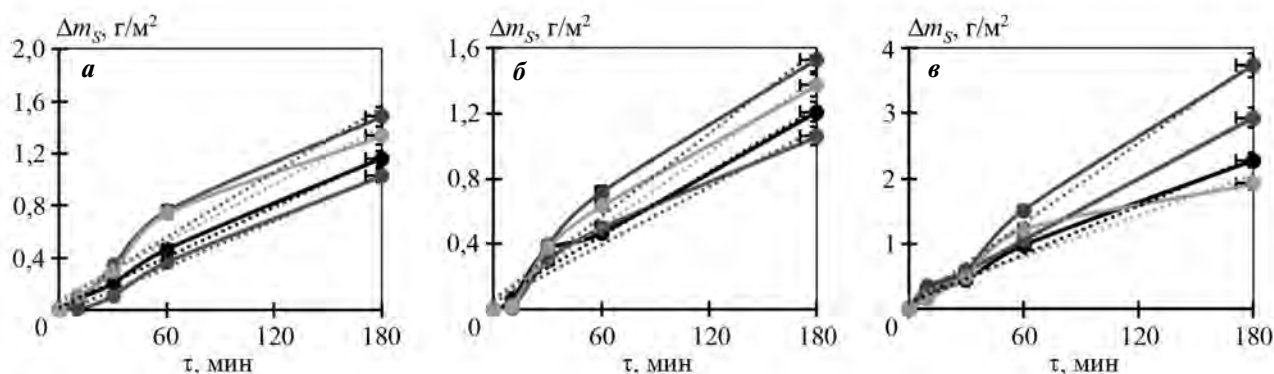


Рис. 8. Зависимость показателя окисления образцов 1–4 от времени отжига при  $t = 500$  (а),  $600$  (б) и  $700$  (в) °С. Пунктиром обозначены кривые, построенные из предположения линейного характера зависимостей

хрома в железе и оксид европия (при использовании электрода TiC—NiCr—Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Добавка оксида европия в электродный материал TiC—NiCr способствовала увеличению его твердости и прочности на 25 %.

Введение Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводило к снижению твердости покрытия с 23—27 до 18—20 ГПа и не оказывало заметного влияния на коэффициент трения в широком диапазоне температур ( $t = 20 \div 500$  °C), однако наблюдалось увеличение стойкости к циклическим ударным нагрузкам на 20 % и абразивному износу на 60 %, повышение жаростойкости на 50 % и коррозионной стойкости покрытий на 95 %.

*Исследования стойкости к абразивному воздействию и ударно-динамическим нагрузкам, трибологические испытания при повышенных температурах выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 15-19-00203-П).*

*Авторы признательны А.Н. Шевейко и Н.В. Швындиной за помощь в проведении электрохимических и структурных исследований покрытий.*

## Литература/References

1. Kumar S., Singh R., Singh T.P., Sethi B.L. Surface modification by electrical discharge machining: A review. *J. Mater. Process. Technol.* 2009. Vol. 209. P. 3675—3687.
2. Chen Z., Zhou Y. Surface modification of resistance welding electrode by electro-spark deposited composite coatings. Pt. I. Coating characterization. *Surf. Coat. Technol.* 2006. Vol. 201. P. 1503—1510.
3. Nikolenko S.V., Verkhoturov A.D., Syui N.A., Kuz'michev E.N. Influence of electrospark discharge parameters on roughness and microabrasive wear of steel 45 surface after ESA by TiC-based electrodes. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2016. Vol. 52. P. 342—349.
4. Panteleenko F.I., Sarantsev V.V., Stolin A.M., Bazhin P.M., Azarenko E.L. Formation of composite coatings based on titanium carbide via electrospark alloying. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2011. Vol. 47. P. 336—348.
5. Andreev A.V., Litovchenko I.Y., Korotaev A.D., Borisov D.P. Thermal stability of Ti—C—Ni—Cr and Ti—C—Ni—Cr—Al—Si nanocomposite coatings. *J. Phys. Conf. Ser.* 2015. Vol. 652. Paper 012057.
6. Levashov E.A., Kudryashov A.E., Vakaev P.V., Malochkin O.V., Gammel F., Suchentrunk R., Moore J.J. The prospect of nanodispersive powders application in surface technologies. *Surf. Coat. Technol.* 2004. Vol. 180—181. P. 347—351.
7. Rajabi A., Ghazali M.J., Syarif J., Daud A.R. Development and application of tool wear: A review of the characterization of TiC-based cermets with different binders. *Chem. Eng. J.* 2014. Vol. 255. P. 445—452.
8. Zohari S., Sadeghian Z., Lotfi B., Broeckmann Ch. Application of spark plasma sintering (SPS) for the fabrication of in situ Ni—TiC nanocomposite clad layer. *J. Alloys Compd.* 2015. Vol. 633. P. 479—483.
9. Hosseini Far A.R., Mousavi Anijdan S.H., Abbasi S.M. The effect of increasing Cu and Ni on a significant enhancement of mechanical properties of high strength low alloy, low carbon steels of HSLA-100 type. *Mater. Sci. Eng. A.* 2019. Vol. 746. P. 384—393.
10. Baron C., Springer H. On the effect of Ni additions to Fe—Cr—B high modulus steels. *Mater. Des.* 2019. Vol. 167. Paper 107624.
11. Levashov E.A., Malochkin O.V., Kudryashov A.E., Suchentrunk R., Gammel F. Effect of nanosized powders on the structure and properties of electrospark alloyed coatings. *J. Mater. Synth. Process.* 2001. Vol. 9. No. 4. P. 199—206.
12. Fang Y., Cui X., Cai Z., Wang C., Jin G. Influence of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on nano indentation hardness and residual stress of Stellite 6 coating prepared by plasma cladding. *J. Rare Earth.* 2018. Vol. 36. P. 873—878.
13. Li J., Wang H.P., Li M.P., Yu Z.S. Effect of yttrium on microstructure and mechanical properties of laser clad coatings reinforced by in situ synthesized TiB and TiC. *J. Rare Earth.* 2011. Vol. 29. P. 477—483.
14. Zhu R., Li Z., Li X., Sun Q. Microstructure and properties of the low-power-laser clad coatings on magnesium alloy with different amount of rare earth addition. *Appl. Surf. Sci.* 2015. Vol. 353. P. 405—413.
15. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sytchenko A.D., Kudryashov A.E., Levashov E.A., Shtansky D.V. The effect of Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive to the TiCNiCr electrode on the formation of electrospark coatings. *Tech. Phys. Lett.* 2018. Vol. 44. P. 753—755.
16. Kiryukhantsev-Korneev Ph., Sytchenko A., Sheveyko A., Vorotilo S. Deposited by pulsed cathodic arc evaporation in Ar, N<sub>2</sub>, and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> environments using the TiC—NiCr—Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cathode. *Coatings.* 2019. Vol. 9. Paper 230.
17. Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Phiri J., Гладков В.И., Ратников С.Н., Яковлев М.Г., Левашов Е.А. Эрозионная и абразивная стойкость, механические свойства и структура покрытий TiN, Ti—Cr—Al—N и Cr—Al—Ti—N, полученных методом CFUBMS. *Физико-химия пов-ти и защита материалов.* 2019. Т. 55. No. 5. С. 546—556

- chita materialov*. 2019. Vol. 55. No. 5. P. 546–556 (In Russ.).
18. Bouzakis K.-D., Vidakis N., David K. The concept of an advanced impact tester supported by evaluation software for the fatigue strength characterization of hard layered media. *Thin Solid Films*. 1999. Vol. 355–356. P. 322–329.
  19. Bouzakis K.-D., Maliaris G., Makrimalakis S. Strain rate effect on the fatigue failure of thin PVD coatings: An investigation by a novel impact tester with adjustable repetitive force. *Int. J. Fatigue*. 2012. Vol. 44. P. 89–97.
  20. Bose S. High temperature coatings. Amsterdam: Elsevier, 2018.
  21. Levashov E.A., Mishina E.S., Malochkin O.V., Shtansky D.V., Moore J.J., Fadeev M.I. Structure and properties of dispersion-strengthened-with-nanosized particles refractory hard material TiC–Ni–alloy. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2003. Vol. 4. No. 3. P. 221–228.
  22. Fu Z., Huey J., Sai K., Gajjala R., Koc R. Sintering, mechanical, and oxidation properties of TiC–Ni–Mo cermets obtained from ultra-fine TiC powders. *J. Alloys Compd.* 2018. Vol. 751. P. 316–323.
  23. Ahlawat R., Rani N., Goswami B. Synthesis and characterizations of Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystallites and its effect on optical investigations of Eu<sup>3+</sup>, Eu<sup>2+</sup>: SiO<sub>2</sub> nanopowder. *J. Alloys Compd.* 2018 Vol. 743 P. 126–135.
  24. Niu T., Zhang P., Zheng G., Liu L., Deng J., Jin Y., Jiao Z., Sun X. Tuning the charge transition process of Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods by coupling with Ag nanoparticles for enhanced photocatalytic performance. *J. Environ. Chem. Eng.* 2017. Vol. 5. P. 2930–2936.
  25. Hui Y., Zhao S.M., Xu J.Y. Doping concentration of Eu<sup>3+</sup> as a fluorescence probe for phase transformation of zirconia. *J. Rare Earths*. 2015. Vol. 33. P. 717–725.
  26. Paustovskii A.V., Gubin Yu.V. Stresses in coatings obtained by electro-spark alloying and laser processing (review). *Mater. Sci.* 1997. Vol. 33. P. 770–776.
  27. Chen Z., Zhou Y. Surface modification of resistance welding electrode by electrospark deposited composite coatings: Pt. I. Coating characterization. *Surf. Coat. Technol.* 2006. Vol. 201. P. 1503–1510.
  28. Leyland A., Matthews A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behavior. *Wear*. 2000. Vol. 246. P. 1–11.
  29. Levashov E.A., Pogozhev Yu.S., Kudryashov A.E., Rupasov S.I., Levina V.V. TiC–Ni-based composite materials dispersion-strengthened by nanoparticles for electro-spark deposition. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2008. Vol. 49. P. 397–403.
  30. Mu Y., Liu M., Zhao Y. Carbon doping to improve the high temperature tribological properties of VN coating. *Tribol. Int.* 2016. Vol. 97. P. 327–336.
  31. Hardell L., Hernandez S., Mozgovoy S., Pelcastre L., Courbon C., Prakasha B. Effect of oxide layers and near surface transformations on friction and wear during tool steel and boron steel interaction at high temperatures. *Wear*. 2015. Vol. 330–331. P. 223–229.
  32. Gheisari R., Polycarpou A.A. Three-body abrasive wear of hard coatings: Effects of hardness and roughness. *Thin Solid Films*. 2018. Vol. 666. P. 66–75.
  33. Bagde P., Sapate S.G., Khatirkar R.K., Vashishtha N. Friction and abrasive wear behaviour of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–13TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–13TiO<sub>2</sub> + Ni Graphite coatings. *Tribol. Int.* 2018. Vol. 121. P. 353–372.
  34. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Shvindina N.V., Levashov E.A., Shtansky D.V. Comparative study of Ti–C–Ni–Al, Ti–C–Ni–Fe, and Ti–C–Ni–Al/Ti–C–Ni–Fe coatings produced by magnetron sputtering, electro-spark deposition, and a combined two-step process. *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44. P. 7637–7646.
  35. Subbarao E.C. The science and technology of rare earth materials. N.Y.: Acad. Press, 1980.
  36. Ozgurluk Y., Doleker K.M., Ahlatci H., Karaoglanli A.C. Investigation of hot corrosion behavior of thermal barrier coating (TBC) systems with rare earth contents. *Arabian J. Geosci.* 2018. Vol. 11. Paper 267.
  37. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Iatsyuk I.V., Shvindina N.V., Levashov E.A., Shtansky D.V. Comparative investigation of structure, mechanical properties, and oxidation resistance of Mo–Si–B and Mo–Al–Si–B coatings. *Corros. Sci.* 2017. Vol. 123. P. 319–327.
  38. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Kudryashov A.E., Levashov E.A. Recent achievements on oxidation-resistant Cr–(Al)–Si–B, Mo–(Al)–Si–B, Zr–(Al)–Si–B coatings obtained by magnetron sputtering and pulsed electrospark deposition (Part 2). *Galvanotechnik*. 2018. Vol. 109 (5). P. 1044–1050.
  39. Lavrenko V.A., Glebov L.A., Pomitkin A.P., Chuprina V.G., Protsenko T.G. High-temperature oxidation of titanium carbide in oxygen. *Oxid. Met.* 1975. Vol. 9. P. 171–179.
  40. Navrotsky A., Lee W., Mielewczyk-Gryn A., Ushakov S.V., Anderko A., Wu H., Riman R.E. Thermodynamics of solid phases containing rare earth oxides. *J. Chem. Thermodyn.* 2015. Vol. 88. P. 126–141.