



Использование гранул Ni и Al и порошка WC для электроискрового нанесения металлокерамических покрытий

А. А. Бурков

Хабаровский федеральный исследовательский центр
Дальневосточного отделения Российской академии наук
Россия, 680042, г. Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 153

burkovalex@mail.ru

Аннотация. Исследования новых металлокерамических покрытий, сочетающих высокую жаростойкость и устойчивость к износу, являются актуальными. Ni–Al–Fe покрытия, армированные различным количеством карбида вольфрама, впервые получены методом электроискрового легирования на стали 35. Их структура исследовалась методами рентгеноструктурного фазового анализа и сканирующей электронной микроскопии. Средняя толщина WC/Ni–Al–Fe-покрытий составляла от 23 до 33 мкм. В их составе идентифицированы фазы AlNi, (Fe, Ni), α -WC и W_2C . В микроструктуре покрытий наблюдались армирующие включения карбида вольфрама диаметром от 1,49 до 10,12 мкм. Коррозионное поведение образцов с покрытиями изучалось методами потенциодинамической поляризации и импедансной спектроскопии в 3,5 %-ном растворе NaCl. Жаростойкость покрытий исследовалась при температуре 700 °C в течение 110 ч в условиях естественной аэрации. Тестирование на износ проводилось в режиме сухого трения при нагрузках 25 и 50 Н. Показано, что применение WC/Ni–Al–Fe-покрытий позволяет сократить приведенный износ поверхности стальных изделий с 11 до 24 раз и повысить стойкость к высокотемпературной газовой коррозии с 10,5 до 49,9 раза.

Ключевые слова: покрытия WC/Ni–Al–Fe, электроискровое легирование, нелокализованный электрод (НЭ), сталь Ст3, рентгенофазовый анализ, коррозия, коэффициент трения, твердость, износ

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания № 075-01108-23-02.

Для цитирования: Бурков А.А. Использование гранул Ni и Al и порошка WC для электроискрового нанесения металлокерамических покрытий. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2025;19(2):62–72.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-2-62-72>

Use of Ni and Al granules and WC powder for electric spark deposition of metalloceramic coatings

A. A. Burkov

Khabarovsk Federal Research Center
of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences
153 Tikhookeanskaya Str., Khabarovsk 680042, Russia

burkovalex@mail.ru

Abstract. Research on novel metalloceramic coatings that combine high-temperature oxidation resistance and wear resistance remains a relevant topic. Ni–Al–Fe coatings reinforced with varying amounts of tungsten carbide were synthesized for the first time using electric spark deposition on 35 steel. Their structure was analyzed using X-ray phase analysis and scanning electron microscopy. The average thickness of the WC/Ni–Al–Fe coatings ranged from 23 to 33 μ m. The identified phases included AlNi, (Fe, Ni), α -WC,

and W_2C . The coating microstructure exhibited reinforcing tungsten carbide inclusions with diameters ranging from 1.49 to 10.12 μm . The corrosion behavior of coated samples was studied using potentiodynamic polarization and impedance spectroscopy in a 3.5 % NaCl solution. The coatings' high-temperature oxidation resistance was evaluated at 700 °C for 110 h under natural aeration conditions. Wear testing was conducted under dry friction conditions at loads of 25 and 50 N. The results demonstrate that the application of WC/Ni–Al–Fe-coatings can reduce the specific wear of the steel surface by a factor of 11 to 24 and enhances resistance to high-temperature oxidation by a factor of 10.5 to 49.9.

Keywords: WC/Ni–Al–Fe coatings, electric spark deposition, nonlocalized electrode (NLE), St3 steel, X-ray phase analysis, corrosion, friction coefficient, hardness, wear

Acknowledgements: The work was carried out within the framework of state assignment No. 075-01108-23-02.

For citation: Burkov A.A. Use of Ni and Al granules and WC powder for electric spark deposition of metalloceramic coatings. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2025;19(2):62–72. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-2-62-72>

Введение

Металлокерамические композиты (МКК) являются наиболее широко используемыми износостойкими материалами [1]. Они обычно состоят из твердых карбидных частиц (WC, TiC, TiB₂, TaC, NbC) с пластичными металлическими связками, такими как Co, Fe и Ni [2]. Карбидные частицы в этих композитах обеспечивают высокие твердость и износостойкость, а связующая фаза повышает вязкость. На протяжении последнего столетия среди различных типов карбидов материалы на основе карбида вольфрама (WC) получили наибольшее применение в различных отраслях народного хозяйства [3–5]. Существенным аспектом этого класса металлокерамики является тип используемого связующего металла.

В течение многих лет кобальт был наиболее распространенным типом металлической связки из-за того, что он хорошо смачивает зерна карбида вольфрама и обеспечивает материалу высокую ударную вязкость [6]. Несмотря на эти превосходные свойства, использование кобальта в качестве связующего может вызвать серьезные экологические проблемы, и к тому же он является дорогостоящим металлом. Исследования показывают, что длительное ингаляционное воздействие кобальта вызывает аллергические реакции и онкологические заболевания [7]. Кроме того, слабая коррозионная и окислительная стойкость кобальта и неудовлетворительные механические характеристики при температурах выше 600 °C побудили исследователей заменить этот элемент другими типами связующего [8].

Например, интерметаллидные Ni–Al-сплавы иногда рассматривают в качестве металлической связки [9; 10], поскольку они обладают привлекательными свойствами, такими как высокие температура плавления, жаропрочность и низкий удельный вес, а также высокая жаростойкость, что может компенсировать слабую жаростойкость карбида вольфрама [11].

Известно, что алюминид железа (FeAl) хорошо подходит в качестве связующей матрицы для карбида вольфрама, поскольку он обладает удачным

сочетанием привлекательных свойств: хорошей смачиваемостью WC, повышенной твердостью, низкой плотностью и высокой жаростойкостью в окислительных, науглероживающих и сульфидирующих средах [12]. На поверхности алюминидов никеля и железа может образовываться плотная пленка Al₂O₃, обладающая отличными защитными характеристиками [13]. Однако тройные сплавы Al–Ni–Fe исследованы значительно меньше [14], при том что они потенциально обладают повышенными твердостью и жаростойкостью, но при этом требуют меньше никеля по сравнению с NiAl-материалами. Кроме того, известно, что при легировании FeAl никелем происходит существенное упрочнение твердого раствора [15].

МКК на основе карбида вольфрама часто используют в качестве покрытий на конструкционных металлах для придания изделиям повышенные твердость, устойчивость к износу и жаростойкость [16; 17]. Так, в работах [18; 19] WC/FeAl-покрытия наносили на конструкционные стали методом лазерного и газопламенного распыления порошков. Покрытия на основе карбида вольфрама с Ni–Al- и Ni–Al–Fe-матрицами изучены гораздо слабее. В работе [20] исследовали WC/NiAl/TiC-покрытия, приготовленные методом лазерной наплавки. Покрытие (NiAl)_{0,8}WC_{0,2}Fe(0–15 мас. %) с тройной Ni–Al–Fe-матрицей наносили на поверхность низколегированной стали Q235 с помощью газопламенного распыления [17].

Метод электроискрового легирования (ЭИЛ) предназначен для нанесения металлических и металлокерамических материалов на металлические подложки и характеризуется слабым тепловым влиянием на структуру основы, а формируемые покрытия отличаются высокой адгезией [21]. Использование нелокализованного электрода (НЭ) для ЭИЛ обеспечивает автоматизацию процесса нанесения покрытия, в том числе на сложнопрофильные детали [22]. В нашей предшествующей работе для получения WC/Fe–Al-покрытий был применен метод электроискрового легирования нелокализованным электро-

дом (ЭИЛНЭ). При этом используемый НЭ состоял из набора алюминиевых, железных гранул и порошка α -WC [23].

Цель настоящей работы – исследование возможности нанесения металлокерамических покрытий методом ЭИЛНЭ на стали 35, используя гранулы Ni, Al и порошок WC.

Материалы и методы

Состав НЭ приведен в табл. 1. Гранулы из алюминиевого сплава 1188 и чистого никеля (99,99 %) были в форме цилиндров ($h = 4 \pm 1$ мм, $d = 4 \pm 0,5$ мм) и кубов ($4 \times 4 \times 4 \pm 0,5$ мм) соответственно. Порошок карбида вольфрама (ТУ 6-09-03-360-78) чистотой 99,9 % имел средний диаметр частиц $1,1 \pm 0,3$ мкм. Соотношение металлических гранул в НЭ было подобрано с многократным преобладанием никеля и составляло 17/3, поскольку электроэрозийная стойкость алюминия намного меньше, чем никеля [24]. Подложка из стали 35 служила источником железа для WC/Ni–Al–Fe-покрытий, поскольку известно, что железо из стальной основы проникает в ЭИЛ-покрытия [23]. На рис. 1 приведена схема установки для электроискровой обработки в среде гранул и порошка.

Подложка из стали 35 была изготовлена в форме цилиндра ($d = 12$ мм и $h = 10$ мм). Силовой генератор IMES-40 при напряжении 30 В вырабатывал импульсы тока амплитудой 110 А, длительностью 100 мкс с периодом 1000 мкс. Для защиты образцов нанесение покрытий осуществлялось в потоке аргона

Таблица 1. Маркировка покрытий в зависимости от состава НЭ

Table 1. Coating designation based on NLE composition

Образец	Соотношение гранул, ат. %		Доля гранул, об. %	Доля порошка WC, об. %
	Al	Ni		
ANW2	15	85	98	2
ANW4			96	4
ANW6			94	6

(5 л/мин). Время нанесения покрытия на один образец составляло 10 мин.

Фазовый состав полученных покрытий изучали с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 (НПП Буревестник, Россия) в CuK_α -излучении ($\lambda = 1,54056$ Å). Для исследования микроструктуры и микроанализа покрытий использовали растровый электронный микроскоп «Vega 3 LMN» (Tescan, Чехия), оснащенный энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) «X-max 80» (Oxford Instruments, Великобритания). Шероховатость поверхности покрытий по параметру R_a измеряли на приборе «Профилометр 296» (СССР). Смачиваемость поверхности покрытий деионизированной водой определяли методом «лежачей капли» при температуре 25 °С [25]. Для измерения твердости покрытий по методу Виккерса использовали микротвердомер ПМТ-3М при нагрузке 1,96 Н. Трибологические испытания образцов проводили, следуя процедуре ASTM G99-17, по схеме «стержень–диск» (но без

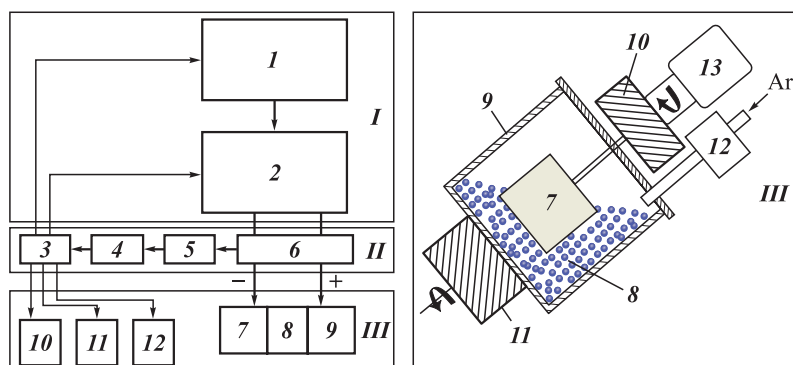


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для электроискрового осаждения гранул

I – блок генерации разрядных импульсов, II – измерительный и управляющий блок,

III – блок коммутации электродов

1 – генератор управляющих импульсов, 2 – силовой генератор, 3 – микроконтроллер, 4 – компьютер,

5 – аналого-цифровой преобразователь, 6 – измерительное устройство тока и напряжения, 7 – катод (сталь 35),

8 – гранулы Ni и Al, порошок WC, 9 – токопровод (контейнер), 10, 11 – двигатели катода и контейнера с гранулами соответственно,

12 – газовый электроклапан, 13 – микроманипулятор

Fig. 1. Schematic of the experimental setup for electric spark granules deposition of granules

I – pulse discharge generation unit, II – measuring and control unit, III – electrode switching unit

1 – control pulse generator, 2 – power generator, 3 – microcontroller, 4 – computer, 5 – analog-to-digital converter,

6 – current and voltage measuring device, 7 – cathode (35 steel), 8 – Ni and Al granules, WC powder, 9 – current lead (container),

10, 11 – motors for the cathode and the granule container, respectively, 12 – gas solenoid valve, 13 – micromanipulator

закругления торца стержня) с частотой 3 об./с при нагрузках 25 и 50 Н в течение 10 мин. В качестве контртела применяли диски ($d = 50$ мм) из быстрорежущей стали М45 (60 HRC).

Трибологические испытания проводили на лабораторном стенде с использованием бесконтактного датчика момента вращения М40-50 (Беларусь). Приведенный износ определяли гравиметрическим способом с учетом плотности покрытий, которая была рассчитана по правилу смеси исходя из данных о химическом составе покрытий. Потенциостат-гальваностат Р-40Х (Electro Chemical Instruments, Россия), оснащенный модулем измерения импеданса, использовали для электрохимических коррозионных испытаний образцов с покрытиями в стандартной трехэлектродной ячейке с 3,5 %-ным раствором NaCl. Электрод Ag/AgCl выступал электродом сравнения, а в качестве противоиэлектрода применяли платиновый электрод ЭТП-02. Для стабилизации тока разомкнутой цепи перед съемкой образцы выдерживали в растворе электролита 60 мин.

Циклическую жаростойкость исследовали при температуре 700 °С. Образцы помещали в разогретую муфельную печь и после выдержки ~6 ч перекладывали в эксикатор до полного остывания, а затем взвешивали. В процессе испытания образцы находились в корундовых тиглях, чтобы избежать потери отколовшейся окалины. Общее время испытания составляло 100 ч.

Результаты и их обсуждение

При испытании новых электродных материалов важно фиксировать массоперенос в ходе ЭИЛ для установления удельного привеса катода, поскольку он определяет толщину формируемого покрытия [21]. При увеличении числа прошедших разрядов (продолжительности ЭИЛНЭ) катод непрерывно набирал массу (рис. 2). За 10 мин ЭИЛНЭ его суммарный удельный привес находился в интервале от 4,2 до 6,3 мг/см². Средние его значения не зависят от типа электрода с учетом погрешности измерения.

На рис. 3, а, в, д приведены поперечные сечения покрытий WC/Ni–Al–Fe. Как видно из табл. 2, их средняя толщина практически не зависит от содержания порошка WC в НЭ и составляет от 31,5

до 32,7 мкм. Структура покрытий состоит из серой матрицы, армированной светлыми частицами микрометрового и субмикронного диапазонов. Диаметр микрометровых включений находится в диапазоне от 3 до 20 мкм, и они представляют собой агломераты частиц исходного порошка WC. Согласно данным ЭДС при повышении содержания порошка WC в НЭ состав матрицы покрытий монотонно обогащается вольфрамом и железом, тогда как концентрации никеля и алюминия снижаются (рис. 3, б, г, е).

Так, при переходе от образца ANW2 к ANW6 среднее количество вольфрама в матрице покрытия возрастало с 5,3 до 23,2 ат. %, железа – с 35,5 до 57,6 ат. %, а никеля снижалась с 35,3 до 4,8 ат. %. Это связано с тем, что в составе ЭИЛНЭ-покрытия элементов порошка обнаруживается непропорционально больше, чем компонентов гранул, что было отмечено нами ранее [26]. Покрытие ANW2 имеет наиболее близкое атомное соотношение алюминия, никеля и железа.

Таким образом, изменение доли порошка WC в электроде позволяет варьировать соотношение металлов в покрытии. Высокая концентрация железа в матрице покрытия ANW6 подтверждает участие

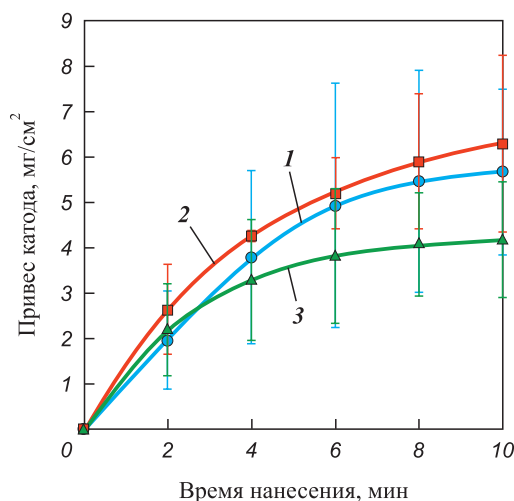


Рис. 2. Зависимость привеса катода от продолжительности ЭИЛНЭ
1 – ANW2, 2 – ANW4, 3 – ANW6

Fig. 2. Dependence of cathode mass gain on ESD-NLE duration
1 – ANW2, 2 – ANW4, 3 – ANW6

Таблица 2. Характеристики WC/Ni–Al–Fe-покрытий

Table 2. Characteristics of WC/Ni–Al–Fe coatings

Показатель	ANW2	ANW4	ANW6
Толщина, мкм	32,42 ± 1,77	31,48 ± 6,93	32,66 ± 2,48
Шероховатость, мкм	4,50 ± 0,90	4,77 ± 1,10	4,51 ± 0,80
Смачиваемость, град	80,0	82,1	81,9

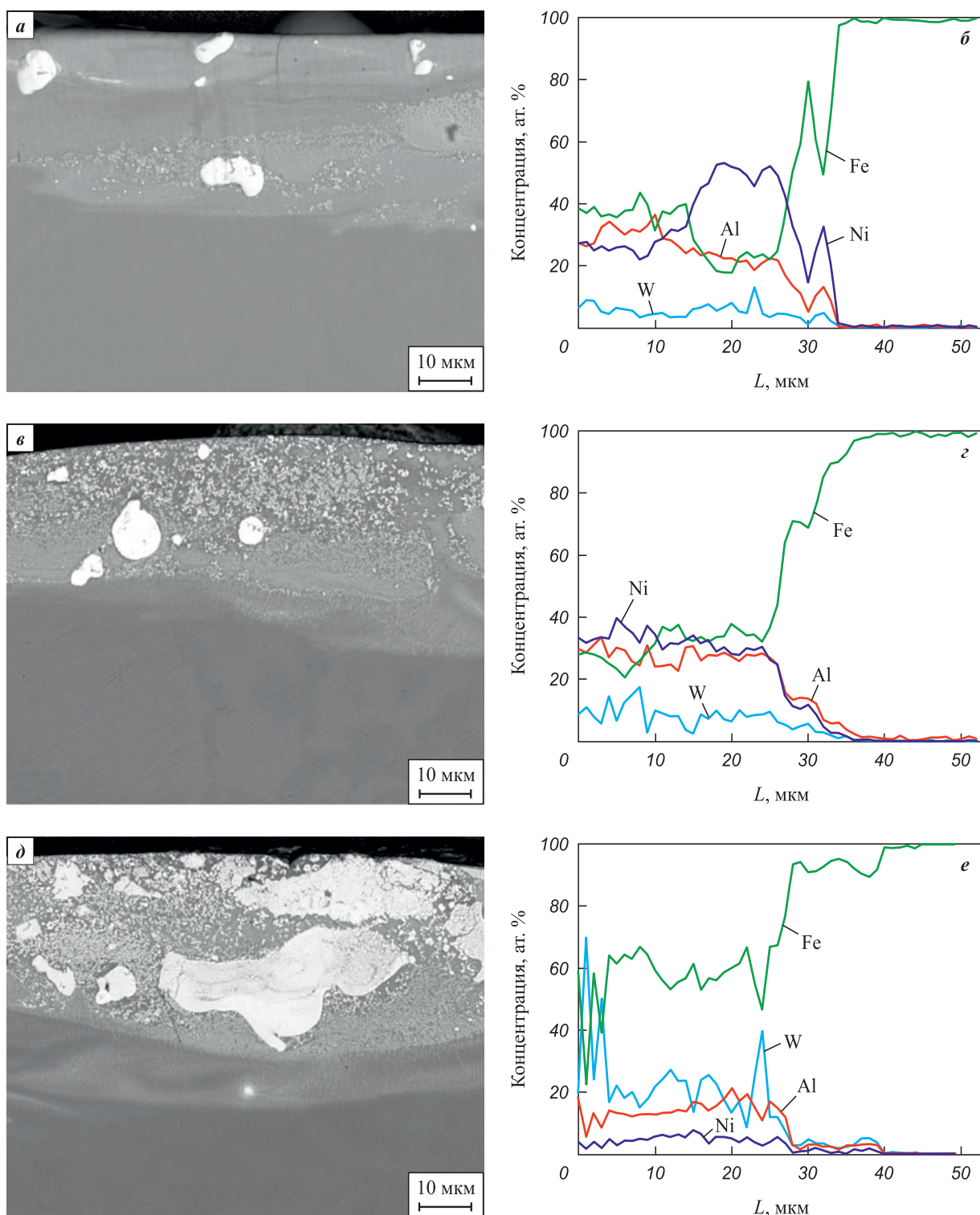


Рис. 3. СЭМ-изображения и распределение элементов в поперечном сечении покрытий ANW2 (а, б), ANW4 (в, з) и ANW6 (д, е)

Fig. 3. SEM images and elemental distribution in the cross-section of ANW2 (a, б), ANW4 (в, з), and ANW6 (д, е) coatings

материала подложки в формировании ЭИЛ-покрытия. С ростом добавки порошка карбида вольфрама в НЭ повышается доля белых включений в покрытиях, что можно проследить по рис. 3, а, в, д.

Небольшое количество поперечных микротрещин присутствуют в покрытиях, которые образуются

при быстром остывании материала после окончания разряда при ЭИЛ за счет разницы коэффициентов теплового линейного расширения покрытия и подложки [27]. Отсутствие продольных трещин и постепенное изменение концентраций металлов на границе раздела покрытия с подложкой указывают на высо-

кую адгезию WC/Ni–Al–Fe-покрытий со сталью 35. Шероховатость покрытий (R_a) составляла от 4,5 до 4,77 мкм и не зависела от концентрации карбида вольфрама (см. табл. 2). Угол контакта поверхности покрытий с дистиллированной водой находился в интервале от 80,0 до 82,1°, что существенно выше, чем у стали 35 (65,9°). Таким образом, применение WC/Ni–Al–Fe-покрытий придает гидрофобность стальной поверхности.

В соответствии с рис. 4, а, в крупные включения являются зёрнами исходного карбида вольфрама

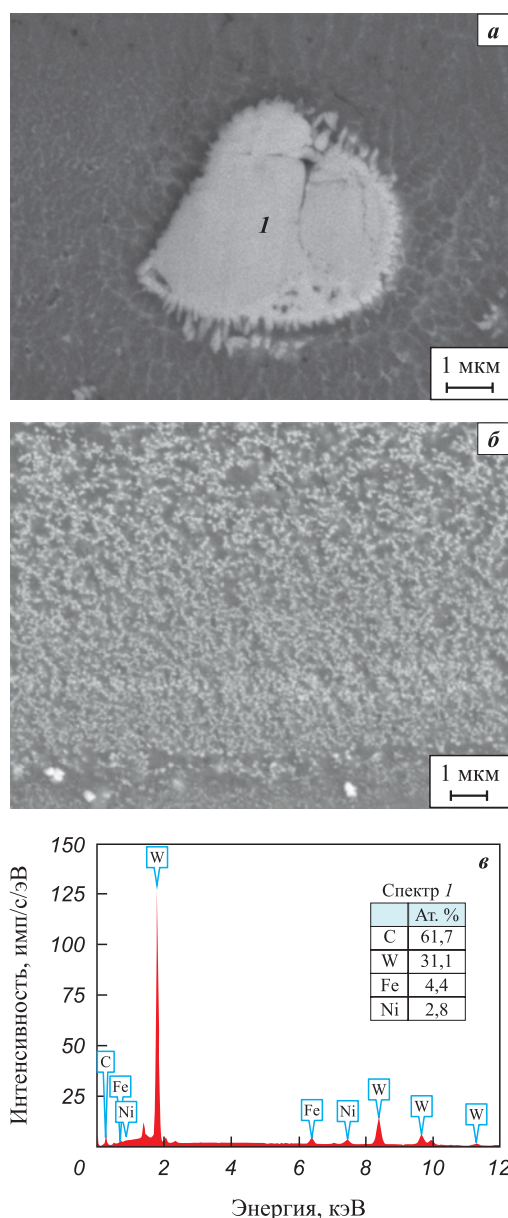


Рис. 4. Изображения микроstructures поперечного сечения образца ANW2 при увеличениях 25 000× (а) и 20 000× (б)

в – ЭДС-спектр к рис. 4, а

Fig. 4. Microstructure images of the cross-section of ANW2 at magnifications of 25,000× (a) and 20,000× (b)

в – EDS spectrum corresponding to Fig. 4, a

(α -WC). Субмикронные включения сформировались после окончания разряда в ходе кристаллизации расплава Fe–W–Ni–Al–C (рис. 4, б). Подобную микроstructure наблюдали при ЭИЛ стали 35 WC–Co-анодами [28]. Таким образом, формирование при ЭИЛ WC/Ni–Al–Fe-покрытий проходит в 2 стадии: спекание тугоплавких агломерировавшихся частиц WC и эвтектическое затвердевание расплава Fe–W–Ni–Al–C [29].

Результаты рентгенофазового анализа исследуемых WC/Ni–Al–Fe-покрытий показаны на рис. 5. Из его данных следует, что в их составе кроме WC и W_2C находятся интерметаллид AlNi (карточка базы PdWin #44-1188) и твердый раствор ферроникеля (Fe, Ni) с гранецентрированной кубической решеткой [30], выполняющие роль металлической матрицы. Появление ферроникеля объясняется высокой концентрацией никеля в покрытии ANW2 (см. рис. 2, б). Карбид α -WC и субкарбид вольфрама W_2C выполняют функцию упрочняющего компонента металлокерамики. Соединение W_2C является продуктом обезуглероживания WC при его взаимодействии с расплавом железа в микрованне расплава при температурах электрического разряда [24]. Это подтверждается повышением доли W_2C в покрытиях с 14,1 до 24,1 об. % (табл. 3) с ростом концентрации железа при переходе от образца ANW2 к ANW6 (см. рис. 3, б, з, е). Рис. 4, а иллюстрирует процесс взаимодействия частицы карбида вольфрама с расплавом железа.

Концентрация целевой фазы WC в покрытиях увеличивалась с 48,6 до 65,5 об. % при повышении

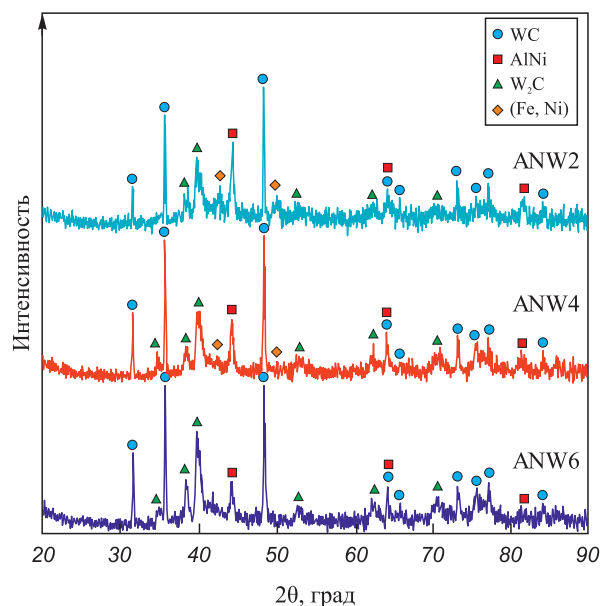


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы полученных покрытий

Fig. 5. XRD patterns of the obtained coatings

добавки порошка карбида вольфрама в НЭ, в то время как доля интерметаллидов уменьшалась с 28,2 до 10,3 об. %. Здесь следует упомянуть, что высокая концентрация фазы карбида вольфрама в приготовленных покрытиях является недоступной для обычного одноэлектродного ЭИЛ на сталях, используя твердосплавные аноды, из-за высокого сродства жидкого железа к WC [31].

На основе данных по структуре покрытий можно сформулировать механизм формирования WC/Ni–Al–Fe-покрытий в процессе ЭИЛНЭ. При электрическом контакте Ni- или Al-гранул с подложкой возбуждаются низковольтные разряды, что сопровождается переносом части расплавленного металла гранулы в микрованну расплава на поверхности катода. Частицы порошка карбида вольфрама, находящиеся на поверхности электродов в зоне возникновения и распространения канала разряда, смачиваются каплями металла и погружаются в микрованну жидкого металла на подложке, формируя покрытие.

Измерение микротвердости WC/Ni–Al–Fe-покрытий показало, что ее средние значения монотонно увеличиваются от 7,2 до 10,6 ГПа с ростом добавки порошка карбида вольфрама в НЭ (рис. 6). Микротвердость образцов ANW2 и ANW4 была близкой (~7,5 ГПа), что объясняется схожестью их структуры (см. рис. 3, а–г). Согласно литературным

данным микротвердость газопламенных покрытий состава $(\text{NiAl})_{0,8}\text{WC}_{0,2}\text{Fe}(0\text{--}15 \text{ мас. \%})$ была значительно ниже (4–6 ГПа) по причине меньшей концентрации карбида вольфрама [17].

Результаты трибологических испытаний WC/Ni–Al–Fe-покрытий продемонстрированы на рис. 7. В зависимости от концентрации WC в покрытиях их коэффициент трения изменяется немонотонно от 0,61 до 0,73 при нагрузке 25 Н и от 0,62 до 0,70 при 50 Н (рис. 7, а). В обоих случаях самые высокие

Таблица 3. Полуколичественный состав покрытий

Table 3. Semi-quantitative composition of the coatings

Образец	Содержание, об. %			
	WC	W ₂ C	AlNi	FeNi
ANW2	48,6	14,1	28,2	9,0
ANW4	61,5	14,9	18,7	4,9
ANW6	65,5	24,1	10,3	—

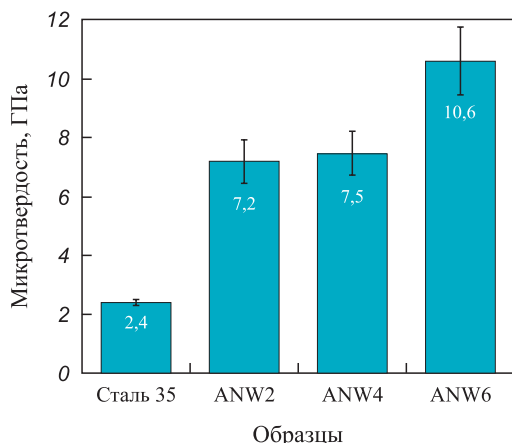
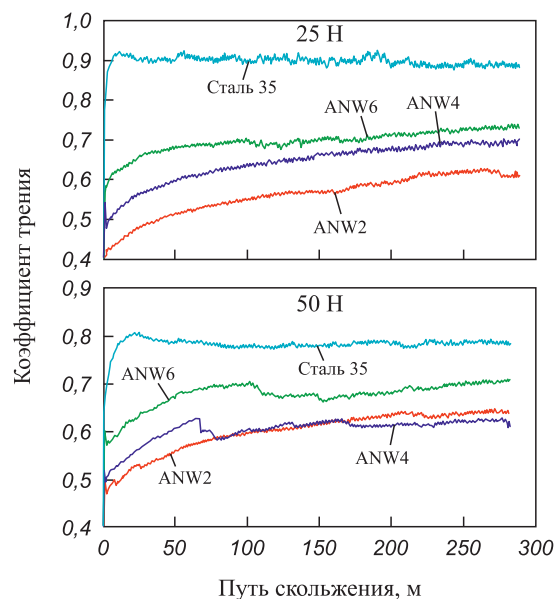
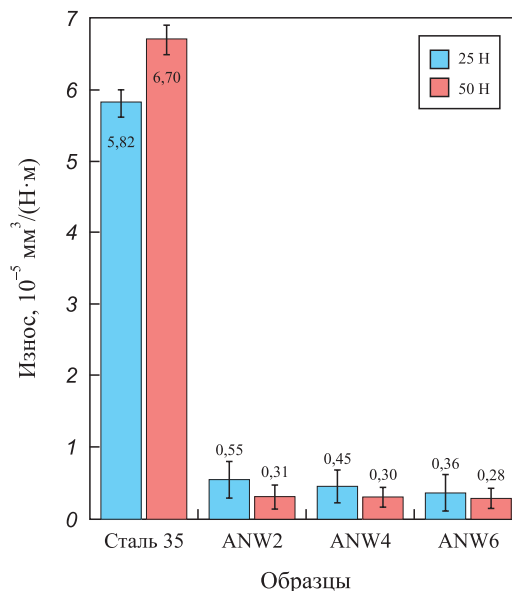


Рис. 6. Средние значения микротвердости покрытий

Fig. 6. Average microhardness values of the coatings



а



б

Рис. 7. Коэффициент трения (а) и интенсивность изнашивания (б) исследуемых покрытий по сравнению со сталью 35 при нагрузках 25 и 50 Н

Fig. 7. Coefficient of friction (а) and wear rate (б) of coatings compared to steel 35 at loads of 25 and 50 N

значения силы трения наблюдались у образца ANW4. Коэффициент трения покрытий был на 8–31 % ниже, чем у стали 35, что отражает антифрикционный эффект карбида вольфрама. Кроме того, амплитуда колебаний коэффициента трения для всех покрытий была заметно меньше по сравнению со сталью 35.

Приведенный износ WC/Ni–Al–Fe-покрытий укладывался в интервалы $(36–55) \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$ при нагрузке 25 Н и $(28–31) \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$ при 50 Н, что в 11–24 раза меньше, чем у исходной стали 35 (рис. 7, б). Приведенный износ покрытий при нагрузке 50 Н был меньше, чем при 25 Н, в отличие от стали без покрытия. С ростом добавки карбида вольфрама в нелокализованный электрод приведенный износ полученных WC/Ni–Al–Fe-покрытий монотонно снижался при обеих нагрузках. Это объясняется повышением их твердости в соответствии с теорией Арчарда. Несмотря на то, что экстремум приведенного износа не найден, дальнейшее повышение концентрации порошка WC в НЭ нецелесообразно по причине снижения привеса катода, а также обогащения матрицы покрытий железом и уменьшения концентраций никеля и алюминия. Значения интенсивности изнашивания газопламенных покрытий состава $(\text{NiAl})_{0,8}\text{WC}_{0,2}\text{Fe}$ (0–15 мас. %) в работе [17] были существенно выше – $6,02 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$. Вероятно, это связано с пониженной концентрацией карбида вольфрама и более низкой твердостью. Поэтому предложенный подход к получению Ni–Al–Fe-покрытий, армированных карбидом вольфрама, на сталях является более предпочтительным.

Методами потенциодинамической и импедансной спектроскопии были проведены коррозионные испытания WC/Ni–Al–Fe-покрытий в 3,5 %-ном растворе NaCl. На рис. 8, а демонстрируются поляризационные графики в координатах Тафеля, построенные по данным потенциодинамических экспериментов. Коррозионный потенциал (E_{corr}) и плотность коррозионного тока (I_{corr}) устанавливали экстраполяцией катодных и анодных наклонов графиков Тафеля. Из табл. 4 видно, что значения потенциала коррозии образцов с покрытиями находились в интервале от –0,68 до –0,57 В относительно хлорсеребряного электрода. Поляризационные данные свидетельствуют, что наибольшая величина E_{corr} наблюдалась у образца ANW4, что указывает на его более высо-

кую стойкость к самопроизвольной коррозии по сравнению с другими покрытиями. Плотность коррозионного тока образцов с покрытиями составляла от $3,9 \cdot 10^{-5}$ до $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ А/см}^2$. Минимальное ее значение наблюдалось у образца ANW4, а максимальное у ANW2. У стали 35 без покрытия плотность коррозионного тока составляла $5,5 \cdot 10^{-5} \text{ А/см}^2$. Учитывая, что скорость коррозии прямо пропорциональна величине I_{corr} , то можно сделать вывод о том, что только покрытие ANW4 позволяет повысить коррозионную стойкость стали 35 на 29 %.

На рис. 8, б показаны диаграммы импеданса Бode, которые дают описание частотно-зависимого электрохимического поведения на границе раздела поверхности материала с электролитом. Известно, что при увеличении модуля импеданса ($\lg|Z|$) на

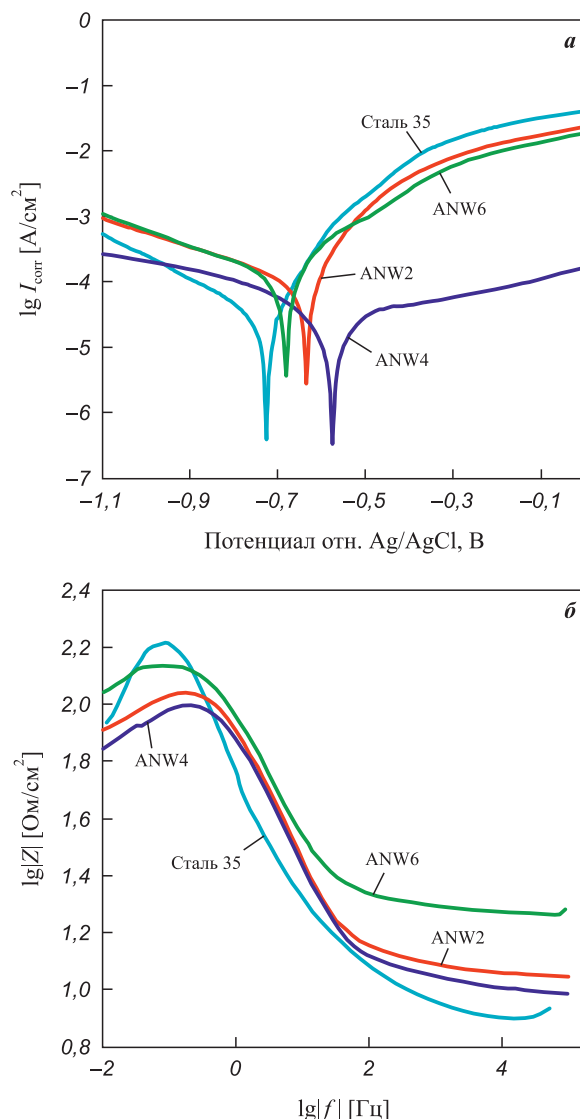


Таблица 4. Потенциал и плотность тока коррозии WC/Ni–Al–Fe-покрытий в 3,5 %-ном растворе NaCl

Table 4. Corrosion potential and current density of WC/Ni–Al–Fe coatings in a 3.5 % NaCl solution

Параметр	Сталь 35	ANW2	ANW4	ANW6
E_{corr} , В	–0,72	–0,63	–0,57	–0,68
I_{corr} , мкА	54,48	250,84	39,36	142,10

Рис. 8. Поляризационные кривые (а) и импедансные графики Бode (б) WC/Ni–Al–Fe-покрытий и стали 35

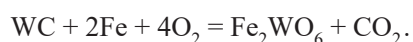
Fig. 8. Polarization curves (a) and Bode impedance plots (b) of WC/Ni–Al–Fe coatings and 35 steel

низких частотах перенос заряда затрудняется, что улучшает коррозионную стойкость материала [32]. WC/Ni–Al–Fe-покрытия можно разложить в ряд по возрастанию $\lg|Z|$: ANW4, ANW2 и ANW6. Таким образом, образец с максимальной концентрацией карбида вольфрама имеет наибольшее сопротивление переносу заряда. Судя по графикам Боде, максимум импеданса стальной подложки был выше, чем у покрытий, что свидетельствует об их слабой коррозионной стойкости. Примечательно, что Ni–Al–Fe-покрытия без WC обладали более высоким сопротивлением переносу заряда [33]. Вероятно, это вызвано тем, что электропроводный карбид вольфрама нарушает сплошность барьерного слоя Al_2O_3 , формируемого на поверхности WC/Ni–Al–Fe-покрытий в растворе электролита.

В целом антикоррозионные свойства WC/Ni–Al–Fe-покрытий можно оценить как слабые, и причиной тому может быть достаточно высокая концентрация железа в их структуре (от 35,5 до 57,6 ат. %). Помимо этого, карбид вольфрама, являющийся керамическим материалом с высокой электропроводностью, не проявляет барьерную защиту от коррозии, но при этом он может образовывать гальванопары на границе раздела металлической матрицы покрытия с частицей WC.

На рис. 9, а демонстрируются результаты испытаний образцов стали 35 с WC/Ni–Al–Fe-покрытиями на циклическую жаростойкость при температуре 700 °C. По итогам 110 ч экспериментов привес образцов с покрытиями составил от 8,3 до 39,8 г/м², а стальной подложки – 416,2 г/м². Таким образом, применение WC/Ni–Al–Fe-покрытий позволяет повысить жаростойкость изделий из стали 35 от 10,5 до 49,9 раза. Следует отметить, что величины привеса Ni–Al–Fe-покрытий, полученных электродом без карбида вольфрама, в аналогичных условиях испытаний были сопоставимы с текущими [33]. Жаростойкость образцов с покрытиями увеличивалась в ряду ANW2, ANW6 и ANW4.

Таким образом, результаты работы указывают на то, что введение до 65 об. % WC в структуру Ni–Al–Fe-слоя не ухудшает его жаростойкость. Лучший результат продемонстрировало покрытие ANW4, что согласуется с данными потенциодинамической поляризации (см. табл. 4). Привес в ходе испытания на жаростойкость вызван фиксацией кислорода на поверхности образцов в виде гематита Fe_2O_3 и вольфрамата железа Fe_2WO_6 (см. рис. 9, б), который образуется в результате совместного окисления железа и карбида вольфрама:



Помимо вышеперечисленных соединений наблюдаются фазы Fe_3W_3C и $AlNi$, что дополнительно под-

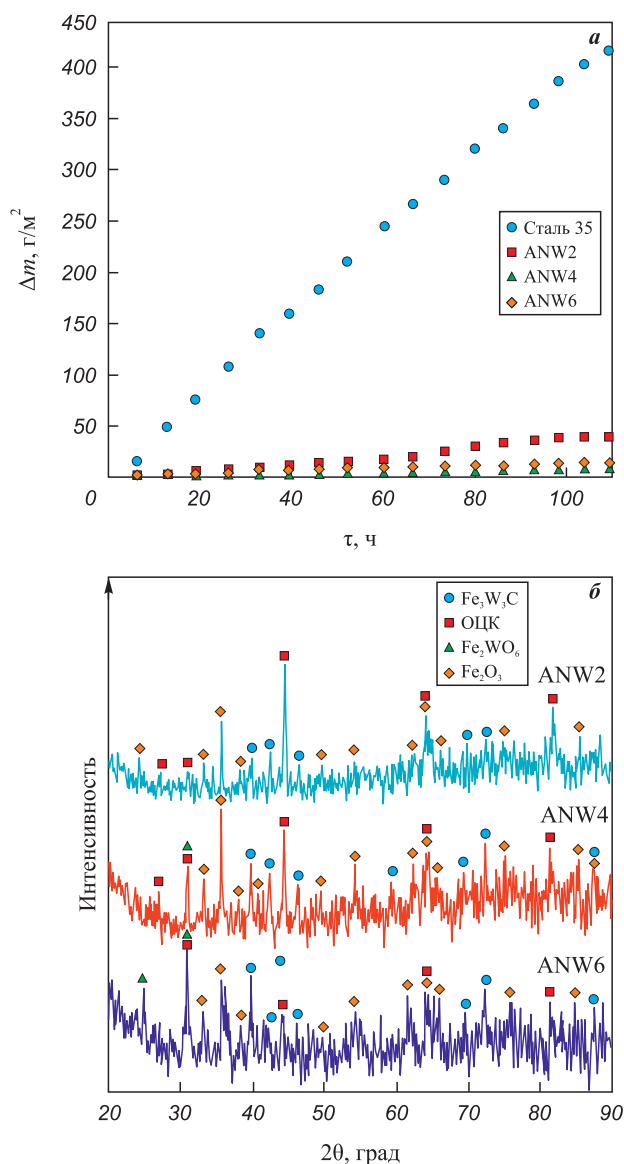


Рис. 9. Результаты циклических испытаний образцов на жаростойкость при температуре 700 °C (а) и рентгеновские дифрактограммы покрытий после этих испытаний (б)

Fig. 9. Cyclic oxidation resistance of coated samples at 700 °C (a) and XRD patterns of coatings after oxidation resistance testing (b)

тверждает высокую жаростойкость покрытий. Фаза Fe_3W_3C образуется в результате перекристаллизации W_2C при высокотемпературной выдержке. В целом все WC/Ni–Al–Fe-покрытия проявили высокую жаростойкость при температуре 700 °C, сопоставимую с металлическими стеклами [34], но при этом они более устойчивы при испытаниях на износ.

Закключение

Впервые получены металлокерамические WC/Ni–Al–Fe-покрытия на стали 35 методом ЭИЛ с исполь-

зованием нелокализованного электрода, состоящего из никелевых и алюминиевых гранул (15 ат. % Al и 85 ат. % Ni) с добавкой 2, 4 и 6 об. % WC-порошка. Матрица покрытия состояла из алюминидов NiAl и ферроникеля, тогда как армирующими фазами выступали включения α -WC и W_2C . При повышении концентрации порошка WC в нелокализованном электроде концентрация карбидов вольфрама в покрытиях увеличивалась.

Импедансные и поляризационные эксперименты в 3,5 %-ном растворе NaCl продемонстрировали слабые антикоррозионные свойства WC/Ni–Al–Fe-покрытий, а циклическая жаростойкость при температуре 700 °C была в 10,5–49,9 раза выше по сравнению со сталью 35.

Показано, что микротвердость поверхности покрытий монотонно увеличивается с 7,2 до 10,6 ГПа с ростом концентрации порошка карбида вольфрама в нелокализованном электроде от 2 до 6 об. %. Применение WC/Ni–Al–Fe-покрытий позволяет снизить коэффициент трения поверхности деталей из стали 35 на 8–31 % и сократить приведенный износ с 11 до 24 раз.

Список литературы / References

- Mari D., Bolognini S., Feusier G., Cutard T., Verdon C., Viatte T., Benoit W. TiMoCN based cermets: Part I. Morphology and phase composition. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2003;21(1–2):37–46. [https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(03\)00010-6](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(03)00010-6)
- Wang L., Bai J., Wang Y., Men Z. A review of research progress on Ti (C, N)-based cermet binder by intermetallic compounds and high-entropy alloys. *Materials*. 2024;17(3):675. <https://doi.org/10.3390/ma17030675>
- Erfanmanesh M., Abdollah-Pour H., Mohammadian-Semnani H., Shoja-Razavi R. Kinetics and oxidation behavior of laser clad WC–Co and Ni/WC–Co coatings. *Ceramics International*. 2018;44(11):12805–12814. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.087>
- Yang L.J., Wang S.P., Wang P., Li H., Yang H.Y., Ye Y.S., Li Z.X. Microstructural evolution and abrasive resistance of WC7Co ceramic particle-reinforced Ti6Al4V composite coating prepared by pulse laser cladding. *Journal of Iron and Steel Research International*. 2020;27(2):228–237. <https://doi.org/10.1007/s42243-019-00359-y>
- Cheng J., Peng J., Wang M., Bo K., Li K., Zhang G., Yang Z. Effects of cyclic heating and water-cooling on the mechanical properties of WC–Co coatings. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;831:154769. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154769>
- Дворник М.И., Власова Н.М. Сравнительный анализ эксплуатационной стойкости субмикронного твердого сплава WC–10Co, спеченного из порошка, полученного электроэрозионным диспергированием в масле. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2023;17(1):75–84. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-1-75-84>
- Dvornik M.I., Vlasova N.M. Comparative analysis of the tool life of submicron hard alloy WC–10Co sintered from powder obtained by electro discharge in oil. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2023;17(1):75–84. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-1-75-84>
- Ojo-Kupoluyi O., Tahir S., Baharudin B., Azmah Hanim M., Anuar M. Mechanical properties of WC-based hardmetals bonded with iron alloys – A review. *Materials Science and Technology*. 2017;33:507–517. <https://doi.org/10.1080/02670836.2016.1186929>
- Sun J., Zhao J., Gong F., Ni X., Li Z. Development and application of WC-based alloys bonded with alternative binder phase. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 2019;44(3):211–238. <https://doi.org/10.1080/10408436.2018.1483320>
- Piechowiak D., Kania A., Łukaszewicz N., Miklaszewski A. Properties and microstructure evaluation in NiAl–xWC (x = 0–90 wt. %) intermetallic-based composites prepared by mechanical alloying. *Materials*. 2023;16(5):2048. <https://doi.org/10.3390/ma16052048>
- Li X., Zhang M., Zheng D., Cao T., Chen J., Qu S. The oxidation behavior of the WC–10 wt.% Ni₃Al composite fabricated by spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015;629:148–154. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.010>
- Yao H.R., Bao Z.B., Shen M.L., Zhu, S.L., Wang F.H. A magnetron sputtered microcrystalline β -NiAl coating for SC superalloys. Part II. Effects of a NiCrO diffusion barrier on oxidation behavior at 1100 °C. *Applied Surface Science*. 2017;407:485–494. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.245>
- Deevi S.C. Advanced intermetallic iron aluminide coatings for high temperature applications. *Progress in Materials Science*. 2021;118:100769. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100769>
- Jia Q., Li D., Li S., Zhang Z., Zhang N. High-temperature oxidation resistance of NiAl intermetallic formed in situ by thermal spraying. *Coatings*. 2018;8(8):292. <https://doi.org/10.3390/coatings8080292>
- Zou Y., Kusabiraki K., Saji S. Effect of Ni addition on formation of amorphous and nanocrystalline phase during mechanical alloying of Al–25 at.%Fe–(5,10) at.%Ni powders. *Materials research bulletin*. 2002;37(7):1307–1313. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(02\)00762-6](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(02)00762-6)
- Schneibel J.H., George E.P., Specht E.D., Horton J.A. Strength, ductility, and fracture mode of ternary FeAl alloys. *MRS Online Proceedings Library*. 1994;364:73–78. <https://doi.org/10.1557/PROC-364-73>
- Celik E., Culha O., Uyulgan B., Ak Azem N.F., Ozdemir I., Turk A. Assessment of microstructural and mechanical properties of HVOF sprayed WC-based cermet coatings for a roller cylinder. *Surface and Coatings Technology*. 2006;200(14–15):4320–4328. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.02.158>
- Yuan J., Wang Q., Liu X., Lou S., Li Q., Wang Z. Microstructures and high-temperature wear behavior of NiAl/WC–Fe_x coatings on carbon steel by plasma cladding. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;842:155850. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155850>
- Xu B., Zhu Z., Ma S., Zhang W., Liu W. Sliding wear behavior of Fe–Al and Fe–Al/WC coatings prepared by high

- velocity arc spraying. *Wear*. 2004;257(11):1089–1095. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2004.05.012>
19. Mostajeran A., Shoja-Razavi R., Hadi M., Erfanmanesh M., Barekat M., Firouzabadi M.S. Evaluation of the mechanical properties of WC–FeAl composite coating fabricated by laser cladding method. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2020;88:105199. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2020.105199>
 20. Zhou J., Huang Y., Liang G., Zhao J., Hao X. Effect of copper on microstructure and performance of WC/NiAl/TiC composite coatings by laser cladding. *Advanced Engineering Materials*. 2024;26(10):2302059. <https://doi.org/10.1002/adem.202302059>
 21. Jamnapara N.I., Frangini S., Alphonsa J., Chauhan N.L., Mukherjee S. Comparative analysis of insulating properties of plasma and thermally grown alumina films on electrospark aluminide coated 9Cr steels. *Surface and Coatings Technology*. 2015;266:146–150. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.02.028>
 22. Бурков А.А., Кулик М.А. Электроискровое осаждение и структура металлокерамических WC/Fe–Al покрытий. *Сварочное производство*. 2023;2:26–32. <https://doi.org/10.34641/SP.2023.1059.2.013>
 Burkov A.A., Kulik M.A. Electrospark deposition and structure of ceramic-metal WC/Fe–Al coatings. *Svarochnoye proizvodstvo*. 2023;2:26–32. (In Russ.). <https://doi.org/10.34641/SP.2023.1059.2.013>
 23. Burkov A.A. Wear resistance of electrospark WC–Co coatings with different iron contents. *Journal of Friction and Wear*. 2016;37(4):385–388. <https://doi.org/10.3103/s1068366616040048>
 24. Верхотуров А.Д. Формирование поверхностного слоя металлов при электроискровом легировании. Владивосток: Дальнаука, 1995. 323 с.
 25. Kwok D.Y., Neumann A.W. Contact angle measurement and contact angle interpretation. *Advances in Colloid and Interface Science*. 1999;81(3):167–249. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(98\)00087-6](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00087-6)
 26. Бурков А.А., Крутикова В.О., Быцур А.Ю., Хе В.К. Ti–Cr–Cu электроискровые покрытия на стали Ст3. *Проблемы черной металлургии и материаловедения*. 2023;(1):93–104. https://doi.org/10.54826/19979258_2023_1_93
 Burkov A.A., Krutikova V.O., Bytsura A.Yu., Khe V.K. Ti–Cr–Cu electrospark coatings on steel St3. *Problemy*
 - chernoi metallurgii i materialovedeniya*. 2023;(1):93–104. (In Russ.). https://doi.org/10.54826/19979258_2023_1_93
 27. Burkov A.A., Chigrin P.G., Kulik M.A. The influence of the working conditions of the electrospark granules deposition on the formation of cracks in Ti–Al intermetallic coatings. *Solid State Phenomena*. 2021;316:814–820. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.316.814>
 28. Burkov A.A., Pyachin S.A. Investigation of WC–Co electrospark coatings with various carbon contents. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2014;23(6):2034–2042. <https://doi.org/10.1007/s11665-014-0974-z>
 29. Nurminen J., Näkki J., Vuoristo P. Microstructure and properties of hard and wear resistant MMC coatings deposited by laser cladding. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2009;27(2):472–478. <https://doi.org/10.1016/J.IJRMHM.2008.10.008>
 30. Jin H., Ji R., Dong T., Liu S., Zhang F., Zhao L., Liu Y. Efficient fabrication and characterization of Ni–Fe–WC composite coatings with high corrosion resistance. *Journal of Materials Research and Technology*. 2022;16:152–167. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.11.145>
 31. Kayali Y., Talaş Ş. Investigation of wear and corrosion behaviour of AISI 316 L stainless steel coated by ESD surface modification. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2019;55(6):1148–1153. <https://doi.org/10.1134/S2070205119060170>
 32. Rosalbino F., Scavino G. Corrosion behaviour assessment of cast and HIPed Stellite 6 alloy in a chloride-containing environment. *Electrochimica Acta*. 2013;111:656–662. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.019>
 33. Бурков А.А., Кулик М.А., Быцур А.Ю. Структура и свойства Al–Ni–Fe-покрытий на стали 35, полученных методом электроискрового легирования. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2024;7:22–30. <https://doi.org/10.30906/mitom.2024.7.22-30>
 Burkov A.A., Kulik M.A., Bytsura A.Yu. Structure and properties of Al–Ni–Fe coatings on Steel 35 obtained by electrospark deposition. *Metal Science and Heat Treatment*. 2024;66(7):415–422. <https://doi.org/10.1007/s11041-024-01065-7>
 34. Lee C.Y., Sheu H.H., Tsay L.W., Hsiao P.S., Lin T.J., Lee H.B. The effect of heat treatment on the corrosion resistance of Fe-based amorphous alloy coating prepared by high velocity oxygen fuel method. *Materials*. 2021;14(24):7818. <https://doi.org/10.3390/ma14247818>

Сведения об авторе



Information about the Author

Александр Анатольевич Бурков – к.ф.-м.н., ст. науч. сотрудник, зав. лабораторией физико-химических основ технологии материалов, Институт материаловедения Хабаровского федерального исследовательского центра Дальневосточного отделения РАН

 **ORCID:** 0000-0002-5636-4669

 **E-mail:** burkovalex@mail.ru

Aleksandr A. Burkov – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Head of the Laboratory of Physical and Chemical Fundamentals of Materials Technology, Institute of Materials Science of the Khabarovsk Federal Research Center of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences

 **ORCID:** 0000-0002-5636-4669

 **E-mail:** burkovalex@mail.ru

Статья поступила 19.08.2024 г.
 Доработана 21.01.2025 г.
 Принята к публикации 24.01.2025 г.

Received 19.08.2024
 Revised 21.01.2025
 Accepted 24.01.2025