

Влияние добавки Al_2O_3 в анодный материал WC – 8 Co на формирование покрытий, полученных электроискровым легированием

А. А. Бурков, М. И. Дворник, Л. А. Коневцов, Н. М. Власова

Приготовлены анодные материалы на основе WC – 8 масс. % Co с добавкой 1, 3 и 6 масс. % Al_2O_3 для нанесения электроискровых покрытий на сталь 35. В процессе осаждения покрытий были исследованы эрозия анода, привес катода и коэффициент массопереноса. Методом рентгенофазового анализа покрытий показано преобладание субкарбида вольфрама в их составе. По данным растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа в структуре покрытий обнаружен оксид алюминия в виде микронных и мелкодисперсных включений. Причем его количество в покрытиях возрастало с ростом содержания Al_2O_3 в анодах. Потенциодинамические испытания образцов показали повышение потенциала коррозии и снижение плотности тока коррозии с ростом содержания Al_2O_3 в покрытиях. Жаростойкость покрытий при температуре 700 °С монотонно увеличивалась с ростом концентрации оксида алюминия. За 100 ч испытаний прирост массы образцов с покрытиями был от 4 до 11 раз меньше, чем у стали 35 без покрытия. Микротвердость легированных слоев находилась в диапазоне от 13 до 15,6 ГПа, что выше по сравнению со сталью 35 от 4,6 до 5,4 раз. Наибольшей твердостью обладало покрытие с самой высокой концентрацией оксида алюминия. Интенсивность изнашивания покрытий была от 3,9 до 12,5 раз ниже, по сравнению со сталью 35. С ростом концентрации Al_2O_3 в анодном материале износ электроискровых покрытий монотонно снижался с $1,45 \cdot 10^{-5}$ до $0,45 \cdot 10^{-5}$ $\text{мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

Ключевые слова: электроискровое легирование, WC – 8 % Co, Al_2O_3 , твердость, коррозия, коэффициент трения, износостойкость, жаростойкость.

DOI: 10.30791/1028-978X-2022-12-32-42

Введение

Упрочняющие покрытия на основе карбида вольфрама и кобальта (WC – Co) широко используют благодаря их высокой твердости и износостойкости. Так, они демонстрируют более низкие коэффициенты трения и более высокую твердость по сравнению с подложками из высокоуглеродистой стали [1]. Благодаря этому, WC – Co покрытия широко применяют для упрочнения исполнительных поверхностей резцов, горнодобывающих инструментов и изнашиваемых деталей машин [2]. Несмотря на свои многочисленные преимущества, WC – Co материалы имеют низкую жаростойкость, что ограничивает их применение в высокотемпературных приложениях [3].

WC – Co покрытия наносят различными методами газопламенного распыления порошков [4, 5], лазерной наплавкой [6, 7], методами физического

и химического осаждения из паровой фазы [8, 9], плазменными методами [10, 11], а также электроискровым легированием (ЭИЛ) [12 – 15]. Процесс ЭИЛ основан на явлении полярного переноса материала с анода на катод при воздействии микросекундных электрических разрядов, описан автором метода академиком Б.Р. Лазаренко в работе [16]. ЭИЛ-покрытия имеют высокую сцепляемость с подложкой, простоту выполнения технологических операций. В сравнении с другими методами ЭИЛ отличается экологической чистотой, низкими энергозатратами и стоимостью оборудования; детали, обработанные ЭИЛ, используют в авиационной и космической промышленности: Луноход-1 (1970 г.), самолёт компании “Сухой” (2008 г.), космический корабль “Буран” (1988 г.) [17].

Модифицирование WC – Co анодных твёрдосплавных материалов (АТСМ) порошком Al_2O_3 до 3 масс. % позволяет повысить твердость и износостойкость

стойкость формируемых ЭИЛ покрытий [15 – 18]. В работе [19] показано улучшение жаростойкости покрытий при использовании WC – Co ATCM с добавлением Al_2O_3 , но при этом показана деградация его структуры после испытания в течении 14 ч при температуре 800 °С. Таким образом, данные сведения разрозненны, а кроме того не изучены коррозионные свойства таких покрытий в зависимости от концентрации Al_2O_3 . Соответственно, требуется систематическое исследование формирования электроискровых покрытий вольфрамокобальтовыми ATCM с разной концентрацией Al_2O_3 в рамках парадигмы материаловедения Г.В. Самсонова “состав → технология → структура → свойства” [17].

Цель настоящей работы — изготовление WC – Co ATCM с концентрацией Al_2O_3 1, 3 и 6 масс.%, исследование кинетики массопереноса при ЭИЛ стали 35, изучение структуры покрытий, электрохимического поведения в 3,5 % растворе NaCl, жаростойкости и триботехнических свойств.

Методика и материалы

WC – Co ATCM были изготовлены по традиционной технологии порошковой металлургии с добавкой Al_2O_3 от 1 до 6 масс. % (табл. 1). В качестве исходных компонентов использовали порошки среднезернистого карбида вольфрама (ОАО “КЗТС”, марка WC3, чистота 99,9 %) и кобальта (Kokkola, Финляндия, чистота 99,9 %). Оксид алюминия марки “х.ч.” имел средний размер зерна $2,46 \pm 1,0$ мкм. При спекании ATCM возможна декарбидизация WC из-за сорбированных в порошках кислорода и воды, для предотвращения чего в порошковую смесь добавляли 0,1 масс. % графита. Гранулирование смесей для получения среднезернистого и субмикронного сплавов проводили после смешивания с раствором 1 масс. % каучука в бензине. Шихту для прессования смеси-

вали и измельчали в планетарной шаровой мельнице Retsch PM400 в спирте и атмосфере аргона при 250 мин⁻¹, в течение 80 мин. Соотношение масс мелющих тел к обрабатываемому материалу составляло 10:1. Прессование образцов проводили под давлением 250 МПа. Образцы спекали в трубчатой печи Carbolite STF в вакууме в течение 1 ч при температуре 1400 °С. Исследование механических свойств, спеченных ATCM показало снижение плотности и прочности вследствие повышения пористости с ростом добавки Al_2O_3 (табл. 2).

Таблица 2

Механические свойства ATCM

Table 2

Mechanical properties of ASAM

Свойства	ATCM		
	1Al	3Al	6Al
Теоретическая плотность, г/см ³	14,30	13,57	12,60
Фактическая плотность, г/см ³	13,8	12,0	10,9
Пористость, %	3,5	11,5	13,5
Прочность, МПа	547,65	420,62	≤ 100

В качестве генератора импульсов при ЭИЛ использовали установку “ИМЭИЛ” Института материаловедения со следующими режимами обработки: скважность $t_{ск} = 80$ %; длительность разрядных импульсов $t_p = 20$ мкс; рабочий ток $I_p = 195 \pm 10$ А; напряжение 40 ± 5 В. Покрытия осаждали на подложки из стали 35 в форме цилиндра высотой 5 мм и диаметром 12 мм. ЭИЛ проводили в течение 10 мин·см⁻² в среде воздуха. Величины эрозии анода и привеса катода определяли гравиметрическим методом на электронных весах Shinko Denshi HTR-220 CE с точностью $\pm 5 \cdot 10^{-4}$ г.

Структуры образцов исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре “Дрон-7” в $Cu K_\alpha$ излучении и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на растровом электронном микроскопе Sigma 300 VP, оснащённом энергодисперсионным спектрометром INCA Energy (метод энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС)). Прочность ATCM на излом определяли на испытательном прессе ИП-250, следуя методике ИСО 3327-82. Твердость покрытий измеряли на микротвердомере ПМТ-3М при нагрузке 0,5 Н по методу Виккерса. Износостойкость и коэффициент трения покрытий исследовали по стандарту ASTM G99 – 17 при сухом трении

Таблица 1

Состав ATCM и обозначение соответствующих покрытий

Table 1

The composition of the ASAM and the designation of the corresponding coatings

Обозначение покрытий	Состав, масс. %/об. %			
	WC	Co	Al_2O_3	C
1Al	92/83,01	8/12,79	1/3,54	0,1/0,66
3Al	92/77,52	8/11,94	3/9,92	0,1/0,62
6Al	92/70,53	8/10,87	6/18,04	0,1/0,56

скольжения с применением контртел в виде диска из быстрорежущей стали Р6М5 (65 HRC) на скорости 0,47 м/с при нагрузке 25 Н. Напряжения на контртеле составляли 0,25 МПа. Поляризационные испытания в 3,5 %-м растворе NaCl проводили с использованием трехэлектродной ячейки на гальваностате Р-2Х (Electro Chemical Instruments, Россия) со скоростью сканирования 5 мВ·с⁻¹. Стандартный Ag/AgCl электрод использован как электрод сравнения, а в качестве противо-электрода — спаренный платиновый электрод “ЭТП-02”. Перед съемкой образцы выдерживали 30 мин для стабилизации тока разомкнутой цепи. Плотность тока коррозии определяли методом экстраполяции Тафеля. Тесты на циклическую жаростойкость проводили в муфельной печи при температуре 700 °С на воздухе. Образцы в виде куба с ребром 6 мм, с покрытием на каждой грани, выдерживали при заданной температуре в течение ~ 6 ч, затем удаляли и охлаждали в эксикаторе до комнатной температуры. Общее время тестирования составляло 100 ч. Во время испытания на жаростойкость образцы помещали в керамические тигли для учета массы отслоившихся оксидов.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены экспериментальные зависимости эрозии АТСМ, привеса катода и суммарного коэффициента массопереноса от времени ЭИЛ. Зависимости электрической эрозии анодов, с различным содержанием Al₂O₃, линейно возрастали во времени ЭИЛ (рис. 1а), а зависимости привеса стали 35 — имели вид параболы с максимумами от 6 до 9 мин·см⁻² (рис. 1б). Соответственно, коэффициент массопереноса монотонно снижался (рис. 1с). Значения величин эрозии АТСМ, привеса катодов и коэффициента массопереноса от концентрации Al₂O₃ изменялись немонотонно. Так, наибольшая эрозия наблюдалась у анода 6Al, а наименьшая — у анода 3Al. При этом, максимальные привес катода и коэффициент массопереноса были зафиксированы при использовании АТСМ 3Al.

Определён показатель эффективности формирования ЭИЛ покрытия ($\gamma_{ф.лс}$), отражающий наибольшую скорость его осаждения при учете экономии электродного материала:

$$\gamma_{ф.лс} = \frac{\sum \Delta_c \cdot K_{p(av)}}{t_{ESD}}, \quad (1)$$

где t_{ESD} — время ЭИЛ, мин [18]. Некоторые полученные значения величин $\gamma_{ф.лс}$ при ЭИЛ стали 35 новыми анодными материалами приведены в табл. 3.

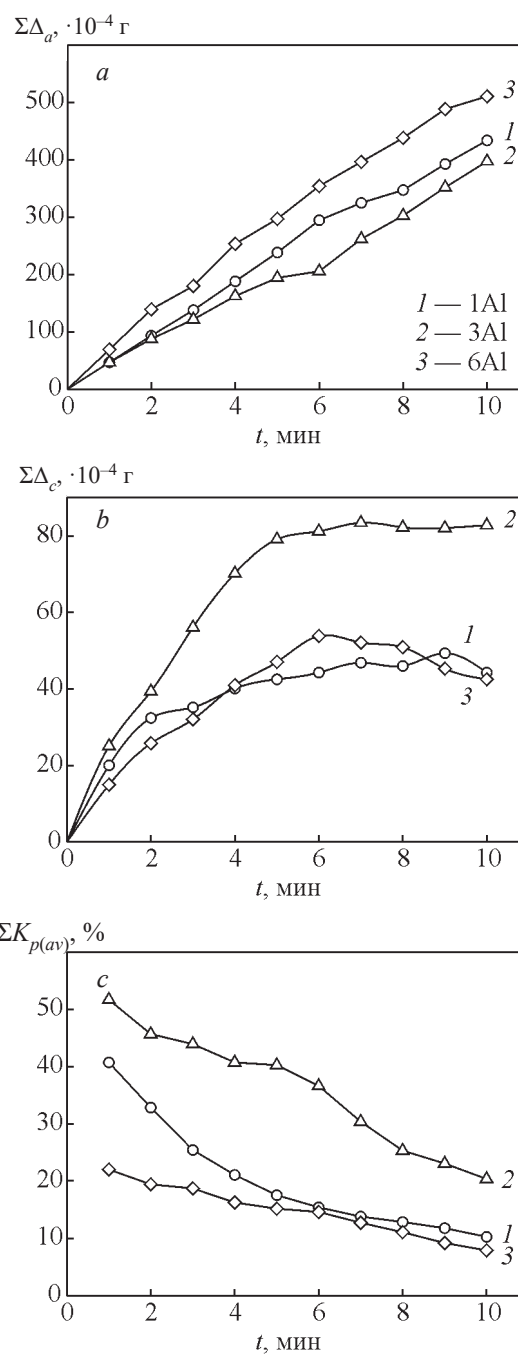


Рис. 1. Зависимости: а — эрозии АТСМ ($\Sigma\Delta_a$); б — привеса катода ($\Sigma\Delta_c$); в — коэффициента электромассопереноса ($\Sigma K_{p(av)}$), от времени ЭИЛ.

Fig. 1. Dependences: a — АТСМ erosion ($\Sigma\Delta_a$); b — the cathode weight gain ($\Sigma\Delta_c$); c — mass transfer coefficient ($\Sigma K_{p(av)}$) on the time of ESD.

Из приведенных на рис. 2 результатов рентгенофазового анализа АТСМ и электроискровых покрытий следует, что в составе АТСМ преобладает

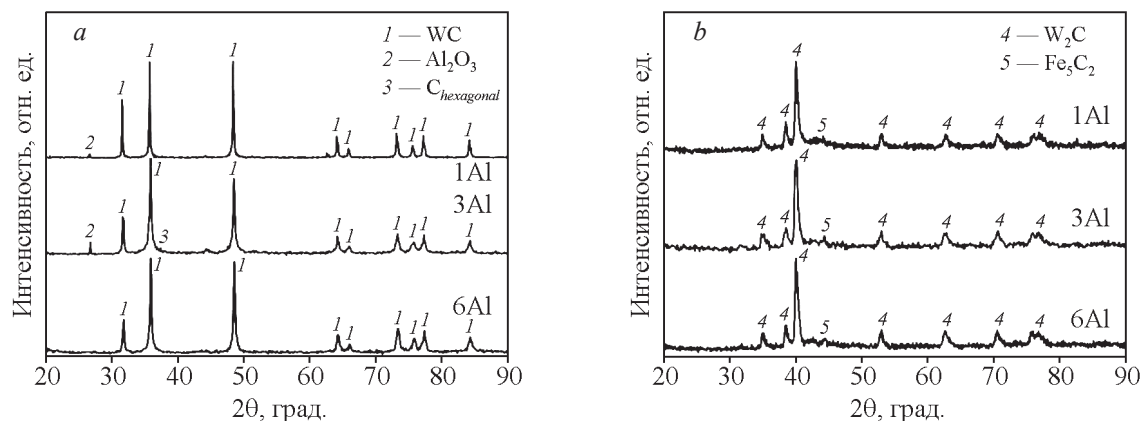
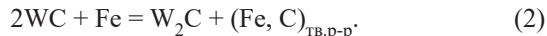


Рис. 2. Рентгеновские диффрактограммы: *a* — АТСМ, *b* — ЭИЛ покрытий.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of: *a* — ASAM, *b* — ESD coatings.

карбид вольфрама (αWC), тогда как в покрытиях доминирует фаза субкарбида вольфрама (W_2C), что свидетельствует об интенсивных химических реакциях в процессе ЭИЛ. В основе этих реакций лежит взаимодействие карбид вольфрама с расплавом железа, который декарбидизирует его, согласно реакции:



Рентгеноструктурный анализ всех покрытий показал смещение рефлексов фазы W_2C в сторону больших углов, то есть межплоскостные расстояния в решетке данной фазы были меньше по сравнению с эталоном картотеки PdWin. В спектрах

образцов с покрытиями не обнаружены рефлексы фазы WC. Таким образом, карбид вольфрама в процессе электроискрового переноса на подложку подвергся полной деструкции до W_2C . Следы фазы Al_2O_3 обнаружены только в АТСМ 3Al по причине ее малой объемной доли.

На СЭМ изображениях поперечного сечения покрытий 1Al и 6Al в обратно отраженных электронах (рис. 3*a*, 3*b*) видно, что в микроструктуре покрытий наблюдаются равноосные кристаллиты более богатые вольфрамом по сравнению с окружающей их матрицей. Поэтому вероятно, что они являются продуктом кристаллизации фазы W_2C .

Средний размер W_2C составил $0,27 \pm 0,07$ мкм. Средняя толщина покрытий монотонно возрастала от 17 до 30 мкм с ростом концентрации Al_2O_3 в АТСМ. В покрытиях присутствовали узкие поперечные трещины, тогда как продольные трещины на границе покрытия и подложки не обнаружены, что может свидетельствовать о хорошей адгезии. ЭДС анализ показал однородное распределение элементов (Fe, W, Co) по сечению покрытия с плавным переходом к подложке (рис. 3*c*, 3*d*). При этом размер переходной зоны составлял 1,7 – 3 мкм. Концентрация железа в составе покрытия достигала 25 – 50 ат. %, что указывает на интенсивное конвективное перемешивание перенесенного анодного материала со стальной подложкой при ЭИЛ.

На профилях распределения элементов (рис. 3*c*, 3*d*) видно равномерное распределение алюминия по глубине, что указывает на мелкодисперсный Al_2O_3 , распределенный в металлической матрице, причем его концентрация в покрытии 6Al была выше, чем в покрытии 1Al. В структуре

Таблица 3

Некоторые значения величин, полученных при ЭИЛ АТСМ

Table 3

Some values obtained during the ESD by ASAM

Свойства	АТСМ		
	1Al	3Al	6Al
Время ЭИЛ, t_{ESD} , мин	9	7	6
Эрозия АТСМ $\Sigma \Delta_a$, 10^{-4} г	383	277	355
Привес катода $\Sigma \Delta_c$, 10^{-4} г	49	83	53
Толщина покрытий, мкм	17,3	18,1	29,9
Шероховатость, Ra, мкм	2,69	3,07	1,62
Коэффициент электропереноса $\Sigma K_{p(av)}$	0,216	0,419	0,176
Показатель эффективности формирования ЭИЛ покрытия, $\gamma_{ф.лс}$, Г·мин ⁻¹	1,18	3,52	1,55

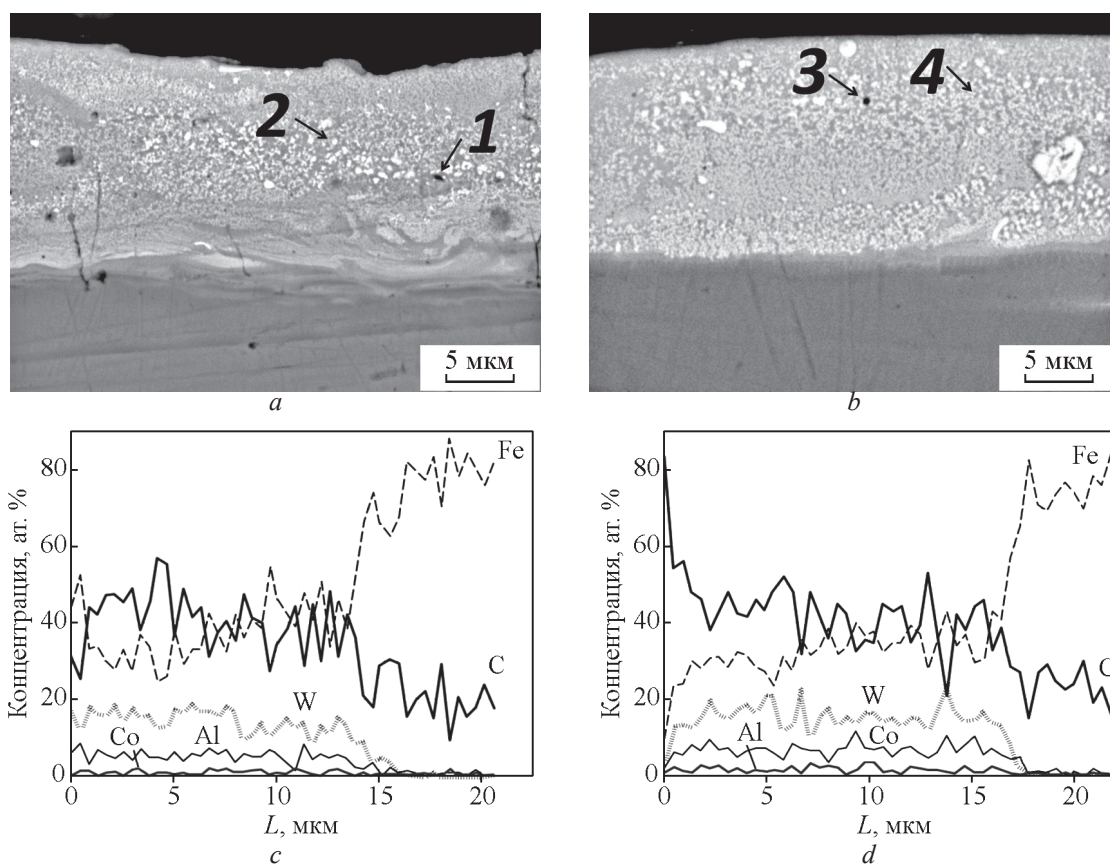


Рис. 3. СЭМ изображения поперечного сечения покрытий 1Al (a) и 6Al (b) и распределение элементов (c, d), согласно ЭДС анализу соответственно.

Fig. 3. SEM images of the cross section of the 1Al (a) and 6Al (b) coatings and the distribution of elements (c, d), according to the EDS analysis, respectively.

покрытий наблюдались редкие темные включения (точки 1 и 3), более богатые алюминием, чем матрица покрытия (табл. 4, точки 2 и 4). Таким образом, в структуре покрытий присутствовал оксид алюминия в виде микронных и мелкодисперсных включений, причем его концентрация в покрытиях повышалась с ростом добавки Al_2O_3 в АТСМ.

Таблица 4

Данные ЭДС анализа в позициях, согласно рис. 3

Table 4

EDS data in positions, according to Fig. 3

Элемент	Содержание элементов в точках, ат. %			
	1	2	3	4
C	29,12	55,63	35,41	42,10
Al	3,46	0,53	6,78	1,67
Fe	46,60	30,33	34,25	32,16
Co	6,58	3,91	7,52	7,72
W	14,23	9,60	16,03	16,35

Известно, что в структуре АТСМ частицы Al_2O_3 располагаются в виде отдельных включений, равномерно распределенных в объеме сплава [20] и при плавлении кобальта в разряде переносятся в покрытие вместе с расплавом кобальта и твердыми зернами WC. Соответственно, частицы Al_2O_3 равномерно распределились в покрытии, не успев агломерироваться вследствие малого времени существования жидкой фазы.

На рис. 4 показаны результаты поляризационных испытаний образцов в 3,5 % растворе NaCl при комнатной температуре. Потенциодинамические кривые для всех покрытий имеют более высокий потенциал коррозии E_{corr} по сравнению со сталью 35, причем он монотонно снижается с ростом добавки Al_2O_3 в АТСМ, указывая на снижение коррозионной активности. Для детального описания коррозионного поведения образцов по наклонам тафельских участков потенциодинамических кривых была рассчитана плотность тока коррозии

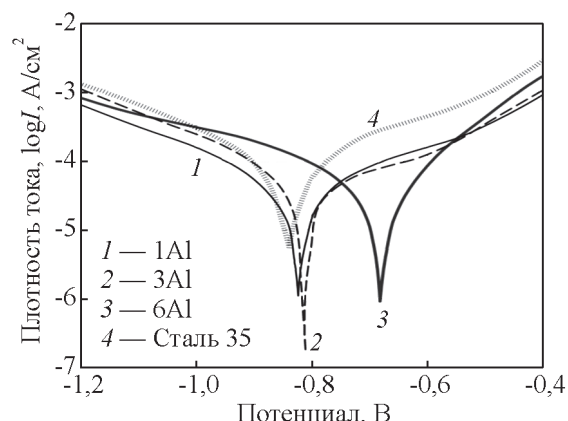


Рис. 4. Поляризационные диаграммы в полулогарифмическом масштабе покрытий и подложки.

Fig. 4. Polarization diagrams on a semilogarithmic scale of coatings and substrates.

I_{corr} (табл. 5). Расчет показал, что с ростом концентрации Al_2O_3 в АТСМ I_{corr} покрытий немонотонно снижалась с минимумом у образца 6Al. В целом, плотность тока коррозии покрытий была от 2 до 4 раз ниже, чем у стали 35. Таким образом, ЭИЛ поверхности стали 35 позволяет улучшить ее антикоррозионное поведение, используя АТСМ с добавкой Al_2O_3 . Это объясняется барьерным действием Al_2O_3 , ограничивающим контакт металла с электролитом [11].

Таблица 5

Коррозионные параметры покрытий

Table 5

Corrosion parameters of coatings

Параметры	Образцы			
	Сталь 35	1Al	3Al	6Al
Напряжение, U, В	-0,834	-0,824	-0,812	-0,682
Плотность тока коррозии, I_{corr} , $мкА \cdot см^{-2}$	104,9411	40,98	48,64	26,44

На рис. 5 показана кинетика изменения массы образцов с покрытиями и стали 35 без покрытия при температуре 700 °С. Привес образцов обусловлен фиксацией кислорода на поверхности образцов в виде оксидов железа в модификациях гематита и магнетита [21]. За 100 ч испытаний прирост массы образцов с покрытиями был от 4 до 11 раз меньше по сравнению со сталью 35. С ростом концен-

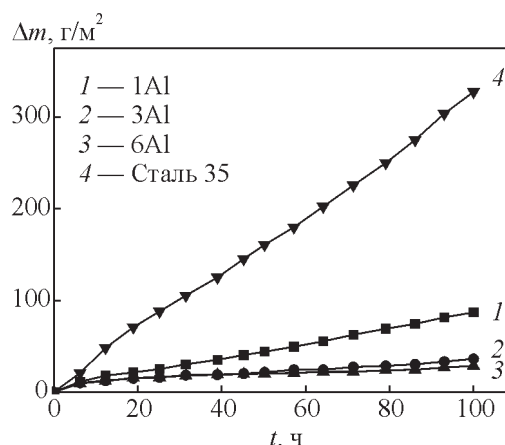


Рис. 5. Жаростойкость покрытий при температуре 700 °С на воздухе.

Fig. 5. Oxidation resistance of coatings at a temperature of 700 °C in air.

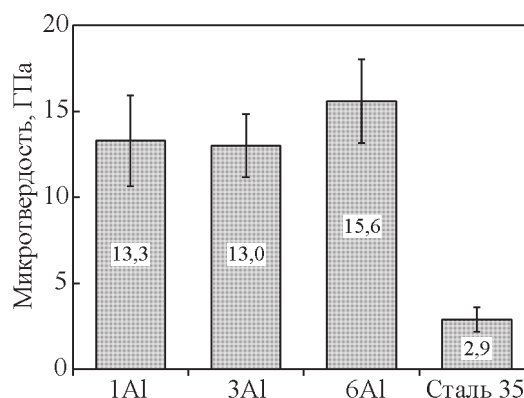


Рис. 6. Микротвердость покрытий с разным содержанием Al.

Fig. 6. Microhardness of coatings in comparison with steel 1035 at a load of 25 N.

трации оксида алюминия в WC – Co электродах жаростойкость покрытий монотонно увеличивалась вследствие ограничения контакта кислорода с подложкой за счет фазы Al_2O_3 , непроницаемой для кислорода. Здесь стоит отметить, что вольфрамкобальтовый материал без модифицирующих добавок легко окисляется, открывая каналы для проникновения кислорода [22].

Как и ожидалось, вольфрамкобальтовые покрытия обладали высокой твердостью от 13 до 15,6 ГПа, что по сравнению со сталью 35 выше от 4,6 до 5,4 раз (рис. 6). Это объясняется высокой твердостью фазы W_2C , которая может достигать 12 ГПа [23], а также измельчением структуры в

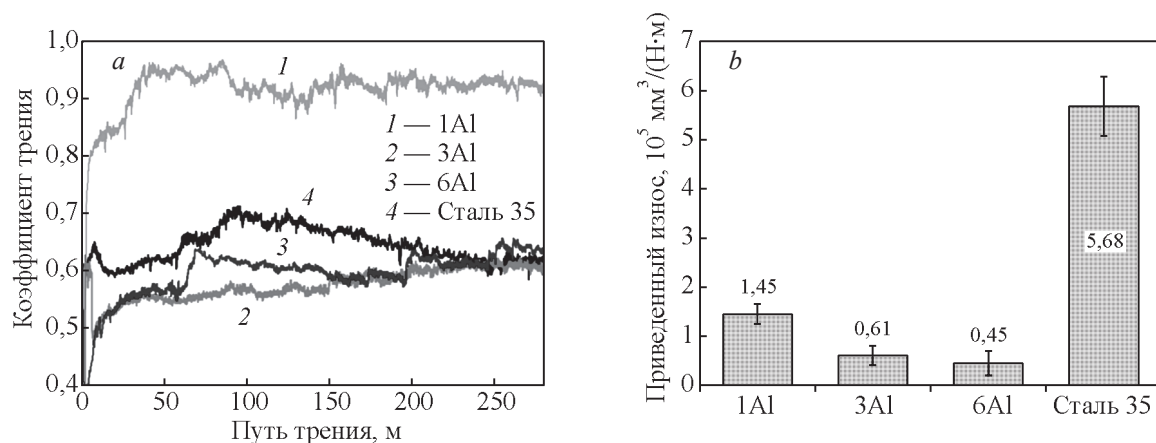


Рис. 7. Коэффициент трения (а) и износ (б) покрытий с разным содержанием Al по сравнению со сталью 35 при нагрузке 25 Н.

Fig. 7. Friction coefficient (a) and wear (b) of coatings with different Al content compared to article 35 at a load of 25 N.

результате высоких скоростей охлаждения материала при ЭИЛ. Твердость покрытий в зависимости от концентрации Al_2O_3 в АТСМ изменялась немонотонно с минимумом у образца 3Al. Наибольшей твердостью обладало покрытие, осажденное с использованием АТСМ с 6 % оксида алюминия. Таким образом, повышение концентрации Al_2O_3 в составе WC – Co АТСМ с 3 % до 6 % приводит к увеличению твердости ЭИЛ покрытий, что согласуется данными работы [24].

Несмотря на относительно высокие коэффициенты трения, интенсивность изнашивания WC – Co покрытий была от 3,9 до 12,5 раз ниже, по сравнению со сталью 35. С ростом концентрации Al_2O_3 в анодном материале износ электроискровых покрытий монотонно снижался с $1,45 \cdot 10^{-5}$ до $0,45 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3 / (\text{Н} \cdot \text{м})$, что связано с эффектом дисперсного упрочнения твердой фазой Al_2O_3 . Это согласуется данными работы по лазерным WC–10Co4Cr покрытиям на стали Cr12MoV [25]. Наиболее высокие значения износа имело покрытие 1Al с наибольшим коэффициентом трения (рис. 7а).

Средний коэффициент трения покрытий находился в диапазоне от 0,58 до 0,92 (рис. 7б). Коэффициент трения покрытий 3Al и 6Al был близким и немного ниже, чем у стали 35 (0,63), тогда как у покрытия 1Al он был значительно выше.

Выводы

Получены новые анодные материалы на основе WC – 8 масс. % Co с добавкой 1, 3 и 6 масс. % Al_2O_3 для нанесения электроискровых покрытий на сталь 35.

В процессе осаждения покрытий было установлено, что наибольший привес катода и коэффициент массопереноса наблюдался в случае электрода с 3 масс. % Al_2O_3 . Рентгенофазовый анализ покрытий показал преобладание субкарбида вольфрама в их структуре. По данным растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа в структуре покрытий обнаружен оксид алюминия в виде микронных и мелкодисперсных включений. Причем его количество в покрытиях возрастало с ростом содержания Al_2O_3 в электродах.

Потенциодинамические испытания образцов показали повышение потенциала коррозии и снижение плотности тока коррозии с ростом содержания Al_2O_3 в АТСМ.

Показано, что жаростойкость при температуре 700 °C с ростом концентрации оксида алюминия в покрытиях монотонно увеличивалась.

Микротвердость покрытий находилась в диапазоне от 13 до 15,6 ГПа, при этом наибольшей твердостью обладало покрытие, осажденное с использованием АТСМ с 6 масс. % оксида алюминия.

Интенсивность изнашивания WC – Co покрытий монотонно снижалась с ростом концентрации Al_2O_3 .

Литература

1. Khuengpukheiw R., Wisitsoraat A., Saikaew C. Wear behaviors of HVOF-sprayed NiSiCrFeB, WC-Co/NiSiCrFeB and WC-Co coatings evaluated using a pin-on-disc tester with C45 steel pins. *Wear*, 2021, v. 484, art. 203699.
2. 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, v. 831, art. 154769.
3. Aristizabal M., Sanchez J., Rodriguez N., Ibarreta F., Martinez R. Comparison of the oxidation behaviour of WC-Co and WC-Ni-Co-Cr cemented carbides. *Corros. Sci.*, 2011, v. 53, pp. 2754 – 2760.
 4. Hui S., Tianyuan S., Dejun K. Surface and cross-section characteristics and friction-wear properties of high velocity oxy fuel sprayed WC-12Co coating. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2018, v. 15, iss. 5, pp. 1229 – 1239.
 5. Елагина О.Ю., Прыгаев А.К., Волков И.В. Эксплуатационные характеристики твердосплавных покрытий, полученных методом высокоскоростного газопламенного напыления. *Перспективные материалы*, 2020, № 5, с. 81 – 88.
 6. 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, v. 44, iss. 11, pp. 12805 – 12814.
 7. Radek N., Konstanty J., Pietraszek J., Orman Ł.J., Szczepaniak M., Przystacki D. The Effect of laser beam processing on the properties of WC-Co coatings deposited on steel. *Materials*, 2021, v. 14, iss. 3, art. 538 (21 p.).
 8. Lind L., Adoberg E., Aarik L., Kulu P., Veinthal R., Aal A.A. Tribological properties of PVD coatings with lubricating films. *Est. J. Eng.*, 2012, v. 18, pp. 193 – 201.
 9. Noordin M.Y., Noor-Adila A.S., Izman S., Kurniawan D. Acid pretreatment of WC-Co prior to CVD diamond coating. *Adv. Mater. Res.*, 2012, v. 576, pp. 626 – 629.
 10. Ghadami F., Sohi M.H., Ghadami S. Effect of bond coat and post-heat treatment on the adhesion of air plasma sprayed WC-Co coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2015, v. 261, pp. 289 – 294.
 11. Yan Dianran, He Jining, Wu Jianjun, Qiu Wanqi, Ma Jing. The corrosion behaviour of a plasma spraying Al_2O_3 ceramic coating in dilute HCl solution. *Surface and Coatings Technology*. 1997. v. 89, iss. 1 – 2, pp. 191 – 195. DOI: 10.1016/S0257-8972(96)02862-9
 12. Паустовский А.В., Алфинцева Р.А., Куринная Т.В., Шелудько В.Е., Погорелая В.В., Пятачук С.Г. Исследование кинетики массопереноса при электроискровом легировании стали 45 электродами Ni – Cr – NiAl. *Перспективные материалы*, 2009, № 1, с. 86 – 90.
 13. Yurchenko E.V., Yurchenko V.I., Yakovets I.V., Dikussar A.I. Changes in composition and properties of tool electrode during electrospark alloying with Al-Sn alloy. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2016, v. 52, iss. 2, pp. 157 – 161.
 14. Burkov A.A., Chigrin P.G. Synthesis of Ti-Al intermetallic coatings via electrospark deposition in a mixture of Ti and Al granules technique. *Surface and Coatings Technology*, 2020, v. 387, art. 125550. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125550>
 15. Николенко С.В., Пячин С.А., Бурков А.А. Формирование электроискровых покрытий из твёрдого сплава ВК8 с добавкой Al_2O_3 . *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*, 2011, № 1, с. 58 – 62.
 16. Лазаренко Н.И. О механизме образования покрытий при электроискровом легировании металлических поверхностей. *Электронная обработка материалов*, 1965, № 1, с. 49 – 53.
 17. Ляшенко Б.А., Подчерняева И.А., Коневцов Л.А. и др. Материалогия покрытий титановых сплавов методами физикохимии и электроискрового легирования. В 2 ч. Под ред. В.М. Давыдова. Министерство науки и высшего образования РФ, Тихоокеанский гос. ун-т и др. Хабаровск: Изд-во Тихоокеан. гос. ун-та, Ч. 1. Покрытия методами физикохимии, 2019, 413 с. Ч. 2. ЭИЛ-покрытия, 2020, 347 с.
 18. Николенко С.В., Бурков А.А. Некоторые аспекты механизированного электроискрового легирования стали вращающимся торцевым электродом из твёрдого сплава с различной частотой и длительностью электрических импульсов. *Упрочняющие технологии и покрытия*, 2011, т. 77, № 5, с. 21 – 27.
 19. Scendo M., Szczerba K. Influence of heat treatment on corrosion of mild steel coated with WC-Co- Al_2O_3 cermet composite produced by electrospark deposition. *International Journal of Electrochemical Science*, 2019, v. 14, iss. 1, pp. 1009 – 1023.
 20. Николенко С.В., Верхотуров А.Д., Дворник М.И., Власова Н.М., Пугачевский М.А., Михайлов М.М., Крестьяникова Н.С. Использование нанопорошка Al_2O_3 в качестве ингибитора роста зерна в сплаве ВК8. *Вопросы материаловедения*, 2008, № 2 (54), с. 100 – 105.
 21. Бурков А.А., Кулик М.А. Упрочнение FeCrMoWCBSi аморфных электроискровых покрытий карбидом вольфрама. *Письма о материалах*, 2021, т. 11, № 3 (43), с. 304 – 308.
 22. Бурков А.А., Кулик М.А., Крутикова В.О. Электроискровое нанесение порошка карбида вольфрама на титановый сплав Ti6Al4V. *Письма о материалах*, 2021, т. 11, № 2 (42), с. 175 – 180.
 23. Gubisch M., Liu Y., Krischok S., Ecke G., Spiess L., Schaefer J.A., Knedlik C. Tribological characteristics of WC_{1-x} , W_2C and WC tungsten carbide films. *Tribology and Interface Engineering Series*, 2005, v. 48, pp. 409 – 417.
 24. Nikolenko S.V. Surface nanostructuring of steel 35 by electrospark machining with electrodes based on tungsten carbide and added Al_2O_3 nanopowder. *Russian Engineering Research*, 2011, v. 31, iss. 6, pp. 556 – 561.
 25. Shi J., Ge Y., Kong D. Microstructure, dry sliding friction performances and wear mechanism of laser clad WC-10Co4Cr coating with different Al_2O_3 mass fractions. *Surface and Coatings Technology*, 2021, v. 406, pp. 126 – 749.

References

1. Khuengpukheiw R., Wisitsoraat A., Saikaew C. Wear behaviors of HVOF-sprayed NiSiCrFeB, WC-Co/NiSiCrFeB and WC-Co coatings evaluated using a pin-

- on-disc tester with C45 steel pins. *Wear*, 2021, v. 484, art. 203699.
- 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, v. 831, art. 154769.
 - Aristizabal M., Sanchez J., Rodriguez N., Ibarreta F., Martinez R. Comparison of the oxidation behaviour of WC-Co and WC-Ni-Co-Cr cemented carbides. *Corros. Sci.*, 2011, v. 53, pp. 2754 – 2760.
 - Hui S., Tianyuan S., Dejun K., Surface and cross-section characteristics and friction-wear properties of high velocity oxy fuel sprayed WC-12Co coating. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2018, v. 15, iss. 5, pp. 1229 – 1239.
 - Elagina O. Yu., Prygaev A. K., Volkov I. V. Ekspluatatsionnye karakteristiki tverdosplavnykh pokrytij, poluchennykh metodom vysokoskorostnogo gazoplammennogonapyleniya [Operational characteristics of carbide coatings obtained by high velocity oxygen fuel spraying]. *Perspektivnye Materialy [Advanced Materials]*, 2020, no. 5, pp. 81 – 88. (In Russ.). DOI: 10.30791/1028-978X-2020-5-81-88
 - 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, v. 44(11), pp. 12805 – 12814.
 - Radek N., Konstany J., Pietraszek J., Orman L.J., Szczepaniak M., Przystacki, D. The Effect of laser beam processing on the properties of WC-Co coatings deposited on steel. *Materials*, 2021, v. 14, art. 538.
 - Lind L., Adoberg E., Aarik L., Kulu P., Veinthal R., Aal A.A. Tribological properties of PVD coatings with lubricating films. *Est. J. Eng.* 2012, v. 18, pp. 193 – 201.
 - Noordin M.Y., Noor-Adila A.S., Izman S., Kurniawan D. Acid pretreatment of WC-Co prior to CVD diamond coating. *Adv. Mater. Res.*, 2012, v. 576, pp. 626 – 629.
 - Ghadami F., Sohi M.H., Ghadami S. Effect of bond coat and post-heat treatment on the adhesion of air plasma sprayed WC-Co coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2015, v. 261, pp. 289 – 294.
 - Yan Dianran, He Jining, Wu Jianjun, Qiu Wanqi, Ma Jing. The corrosion behaviour of a plasma spraying Al₂O₃ ceramic coating in dilute HCl solution. *Surface and Coatings Technology*. 1997. v. 89, iss. 1 – 2, pp. 191 – 195. DOI: 10.1016/S0257-8972(96)02862-9
 - Paustovskij A.V., Alfinceva R.A., Kurinnaya T.V., Sheludko V.E., Pogorelaya V.V., Pyatachuk S.G. Issledovanie kinetiki massoperenosa pri elektroiskrovom legirovanii stali 45 elektrodami Ni – Cr – NiAl [Study of mass transfer kinetics during electric spark alloying of steel 45 with electrodes Ni – Cr – NiAl]. *Perspektivnye materialy [Advanced Materials]*, 2009, no. 1, pp. 86 – 90. (In Russ.).
 - Yurchenko E.V., Yurchenko V.I., Yakovets I.V., Dikusar A.I. Changes in Composition and Properties of Tool Electrode during Electrospark Alloying with Al-Sn Alloy. *Sur-face Engineering and Applied Electrochemistry*, 2016, v. 52 (2), pp. 157 – 161.
 - Burkov A.A., Chigrin P.G. Synthesis of Ti-Al intermetallic coatings via electrospark deposition in a mixture of Ti and Al granules technique. *Surface and Coatings Technology*, 2020, v. 387, art. 125550.
 - Nikolenko S.V., Pyachin S.A., Burkov A.A. Formirovanie elektroiskrovnykh pokrytij iz tvyordogo splava VK8 s dobavkoj Al₂O₃ [Formation of electric spark coatings made of hard alloy VK8 with the addition of Al₂O₃]. *Cvetnaya metallurgiya [News of higher education institutions. Non-ferrous Metallurgy]*, 2011, no. 1, pp. 58 – 62. (In Russ).
 - Lazarenko N.I. O mehanizme obrazovaniya pokrytij pri elektroiskrovom le-girovanii metallicheskih poverhnostej [On the mechanism of coating formation during electric spark alloying of metal surfaces]. *Elektronnaya obrabotka materialov [Electronic processing of Materials]*, 1965, no. 1, pp. 49 – 53. (In Russ).
 - Lyashenko B.A., Podchernyaeva I.A., Konevtsov L.A., et al. Materialogiya pokrytij titanovykh splavov metodami fizikohimii i elek-troiskrovogo legirovaniya [Materiology of coatings of titanium alloys by methods of physicochemistry and electric spark alloying]. At 2 p. Part 1. Edited by V.M. Davydov. Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, Pacific State University, etc. Khabarovsk: Publishing House of the Pacific State University, Part 1. Coatings by methods of physical chemistry, 2019, 413 p. h. 2. ESA-coatings, 2020, 347 p. (In Russ).
 - Nikolenko S.V., Burkov A.A. Nekotorye aspekty mehanizirovannogo elek-troiskrovogo legirovaniya stali vrashayushimsya torcevyim elektrodom iz tvyordogo splava s razlichnoj chastotoj i dlitelnostyu elektricheskikh impulsov [Some aspects of mechanized electric spark alloying of steel with a rotating end electrode made of a hard alloy with different frequency and duration of electrical pulses]. *Uprochnyayu-shie tehnologii i pokrytiya [Strengthening Technologies and Coatings]*, 2011, v. 77, no. 5, pp. 21 – 27. (In Russ).
 - Scendo M., Szczerba K. Influence of heat treatment on corrosion of mild steel coat-ed with WC-Co-Al₂O₃ cermet composite produced by electrospark deposition. *International Journal of Electrochemical Science*, 2019. v. 14 (1), pp. 1009 – 1023.
 - Nikolenko S.V., Verhoturov A.D., Dvornik M.I., Vlasova N.M., Pugachevskij M.A., Mihajlov M.M., Krestyanikova N.S. Ispolzovanie nanoporoshka Al₂O₃ v kache-stve ingibitora rosta zerna v splave VK8 [Use of Al₂O₃ nanopowder and as a grain growth inhibitor in VK8 alloy]. *Voprosy materialovedeniya [Questions of Materials Science]*, 2008, no. 2 (54), pp. 100 – 105. (In Russ).
 - Burkov A.A., Kulik M.A. Uprochnenie FeCrMoWCBSi amorfnykh elektroiskrovnykh pokrytij karbidom volframa [Hardening of FeCrMoWCBSi amorphous spark coatings with tungsten carbide]. *Pisma o materialah [Letters on Materials]*, 2021, v. 11, no. 3 (43), pp. 304 – 308. (In Russ).

22. Burkov A.A., Kulik M.A., Krutikova V.O. Elektroiskrovoe nanosenie poroshka karbida volframa na titanovyy splav Ti6Al4V [Electric spark deposition of tungsten carbide powder on Ti 6Al 4V titanium alloy]. Pisma o materialah [Letters on Materials], 2021, v. 11, no. 2 (42), pp. 175 – 180. (In Russ).
23. Gubisch M., Liu Y., Krischok S., Ecke G., Spiess L., Schaefer J.A., Knedlik C. Tribological characteristics of WC_{1-x} , W_2C and WC tungsten carbide films. Tribology and Interface Engineering Series. 2005, v. 48, pp. 409 – 417.
24. Nikolenko S.V. Surface nanostructuring of steel 35 by electrospark machining with electrodes based on tungsten carbide and added Al_2O_3 nanopowder. Russian Engineering Research, 2011, v. 31(6), pp. 556 – 561.
25. Shi J., Ge Y., Kong D. Microstructure, dry sliding friction performances and wear mechanism of laser clad WC–10Co4Cr coating with different Al_2O_3 mass fractions. Surface and Coatings Technology, 2021, v. 406, pp. 126 – 749.

*Статья поступила в редакцию — 4.04.2022 г.
после доработки — 21.04.2022 г.
принята к публикации — 22.04.2022 г.*

Бурков Александр Анатольевич — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Хабаровский Федеральный исследовательский центр Институт Материаловедения Дальневосточного отделения Российской академии наук (ХФИЦ ИМ ДВО РАН) (680042, Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 153), кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, специалист в области физики конденсированного состояния. E-mail: burkovalex@mail.ru

Дворник Максим Иванович — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Хабаровский Федеральный исследовательский центр Институт Материаловедения Дальневосточного отделения Российской академии наук (ХФИЦ ИМ ДВО РАН) (680042, Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 153), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области материаловедения (машиностроение). E-mail: maxxxx80@mail.ru.

Коневцов Леонид Алексеевич — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Хабаровский Федеральный исследовательский центр Институт Материаловедения Дальневосточного отделения Российской академии наук (ХФИЦ ИМ ДВО РАН) (680042, Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 153), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области материаловедения (машиностроение). E-mail: konevts@narod.ru.

Власова Нурия Мунавировна — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Хабаровский Федеральный исследовательский центр Институт Материаловедения Дальневосточного отделения Российской академии наук (ХФИЦ ИМ ДВО РАН) (680042, Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 153), кандидат технических наук, научный сотрудник, специалист в области композиционных керамических материалов. E-mail: vlasova64@yandex.ru.

The effect of the addition in Al_2O_3 in the WC – 8 Co anode material on the formation of ESA coatings

A. A. Burkov, M. I. Dvornik, L. A. Konevtsov, N. M. Vlasova

WC – Co coatings are widely used due to their high hardness and wear resistance, however, they have low resistance to high-temperature oxidation and therefore need modification with heat-resistant compounds. Anode materials based on WC – 8 % Co with the addition of 1, 3 and 6 wt. % Al_2O_3 for applying electric spark coatings on steel 35 were prepared. During the deposition of coatings, the erosion of the anode, of the total cathode weight gain and the mass transfer coefficient were investigated. X-ray phase analysis of coatings showed the predominance of tungsten subcarbide in their composition. According to scanning electron microscopy and energy dispersion analysis, aluminum oxide was found in the structure of coatings in the form of micron and fine inclusions. Moreover, its amount in the coatings increased with an increase in the content of Al_2O_3 in the anodes. Potentiodynamic tests of the samples showed an increase in the corrosion potential and a decrease in the corrosion current density with an increase in the Al_2O_3 content in the coatings. The heat resistance of coatings at a temperature of 700 °C increased monotonically with an increase in the concentration of aluminum oxide. For 100 hours of testing, the weight gain of the samples with coatings was from 4 to 11 times less than that of uncoated steel 35. The microhardness of the alloyed layers ranged from 13 to 15.6 GPa, which is 4.6 to 5.4 times higher than steel 35. The coating with the highest concentration of aluminum oxide had the highest hardness. The wear rate of the coatings was 3.9 to 12.5 times lower compared to steel 35. With an increase in the concentration of Al_2O_3 in the anode material, the wear of electric spark coatings monotonically decreased from $1.45 \cdot 10^{-5}$ to $0.45 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$.

Keywords: electric spark alloying, WC – 8 % Co, Al_2O_3 , hardness, corrosion, coefficient of friction, wear resistance, heat resistance.

Burkov Alexander — Federal State Budgetary Institution of Science Khabarovsk Federal Research Center Institute of Materials Science of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences (KHFITS of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences) (680042, Khabarovsk, Pacific str., 153), PhD (Phys-Math), Senior Researcher, specialist in the field of condensed matter physics. E-mail: burkovalex@mail.ru

Dvornik Maxim — Federal State Budgetary Institution of Science Khabarovsk Federal Research Center Institute of Materials Science of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences (KHFITS of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences) (680042, Khabarovsk, Pacific str., 153), PhD (Tech), Senior researcher, specialist in the field of materials science (mechanical engineering). E-mail: maxxxx80@mail.ru.

Konevtsov Leonid — Federal State Budgetary Institution of Science Khabarovsk Federal Research Center Institute of Materials Science of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences (KHFITS of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences) (680042, Khabarovsk, Pacific str., 153), PhD (Tech), Senior Researcher, specialist in the field of materials science (mechanical engineering). E-mail: konevts@narod.ru.

Vlasova Nuria — Federal State Budgetary Institution of Science Khabarovsk Federal Research Center Institute of Materials Science of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences (KHFITS of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences) (680042, Khabarovsk, Pacific str., 153), PhD (Tech), researcher, specialist in the field of composite ceramic materials. E-mail: vlasova64@yandex.ru.