

PACS numbers: 61.72.Ff, 65.40.De, 68.35.Np, 68.55.Ln, 68.60.Bs, 81.15.-z, 82.40.Ck

## **Адгезія електроіскрових хромових покриттів на крицевих деталях**

Н. В. Зайцева, Д. С. Герцрикен, Ю. О. Вронська, М. І. Савчук

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,  
бульв. Академіка Вернадського, 36,  
03142 Київ, Україна*

Досліджено адгезію електроіскрових хромових покриттів на деталях із криці 30ХГСА. Показано, що адгезія покриттів залежить від внутрішніх напружень різної природи, викликаних різницею коефіцієнтів термічного розширення контактувальних матеріалів, невідповідністю кристалічних ґратниць покриття та підкладинки, що породжують напруження невідповідності, та наявністю в покритті та підкладинці дефектів структури.

**Ключові слова:** криця, хром, покриття, електроіскрове легування, адгезія, напруження, дефекти.

The adhesion of electric-spark chromium coatings on 30XGSA steel parts is studied. As shown, the adhesion of coatings depends on internal stresses of different nature: the difference of coefficients of thermal expansion of contact materials, mismatch of crystal lattices of the coating and substrate, generating mismatch stresses, and the presence of structural defects in the coating and substrate.

**Key words:** steel, chromium, coating, electric-spark alloying, adhesion, stress, defects.

(Отримано 4 травня 2022 р.; остаточн. варіант — 8 листопада 2022 р.)

---

Corresponding author: Nataliya Vasylivna Zaytseva  
E-mail: nataliza@gmail.com

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,  
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv*

Citation: N. V. Zaytseva, D. S. Hertsryken, Yu. O. Vrons'ka, and M. I. Savchuk, Adhesion of Electric-Spark Chromium Coatings on Steel Parts, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 45, No. 1: 45–53 (2023) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.45.01.0045](https://doi.org/10.15407/mfint.45.01.0045)

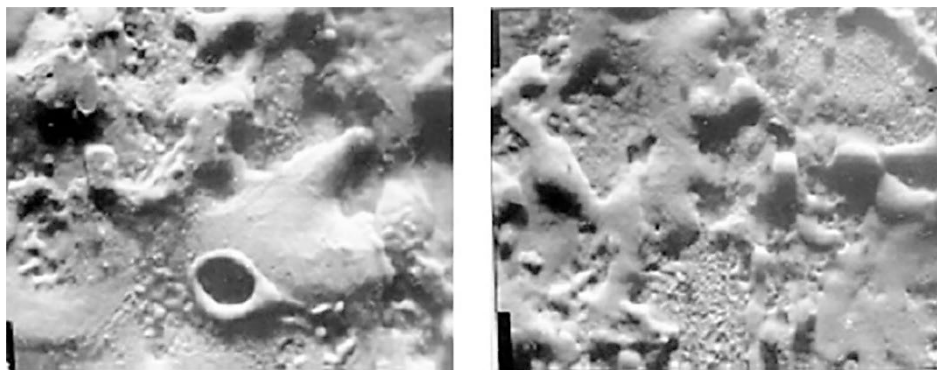
## 1. ВСТУП

Поверхня деталей із криці 30ХГСА після електроерозійного оброблення має характерну для електроіскрових покриттів структуру, що складається з електроерозійних кратерів з відносно рівним дном та отоплених ділянок між ними. По всьому полю зору, зокрема на рівних ділянках, спостерігається розсип дисперсних частинок величиною 1–3 мкм. Однак були також виявлені великі, розмірами до 40 мкм окремі частинки, іноді доволі правильної форми. Величина розмірів електроерозійних кратерів залежить від режиму нанесення та матеріалу легувальної електроди. В розглянутих випадках вона становить 20–50 мкм. Співвідношення площин поверхні, що містить кратери та отоплених ділянок приблизно паритетні. Тріщин на поверхні електроіскрових покриттів мало. Загалом вони розташовуються в тонких, товщиною 1–2 мкм, окисних плівках, які є дуже крихкими та розкришуються навіть під укол індентора мікротвердоміра, виявляючи під собою блискучу гладеньку поверхню. Шерсткість поверхні покриттів варіюється від 0,4 мкм до 1,35 мкм (рис. 1).

## 2. МАТЕРІЯЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Основні дослідження проведено на зразках із криці 30ХГСА із електроіскровими покриттями хромом. Покриття наносилися повітрям на промисловій установці ЕЛФА-541. Режими легування наведено у табл. 1.

Хром є одним з елементів, що найбільш використовуються для



**Рис. 1.** Структура поверхні електроіскрових хромових покриттів на криці 30ХГСА.

**Fig. 1.** Structure of the surface of electric-spark chromium coatings on steel 30XGSA.

**ТАБЛИЦЯ 1.** Режим легування хромових покриттів на криці 30ХГСА.**TABLE 1.** Alloying mode of chromium coatings on steel 30XGSA.

Електрода	N режиму	I, А	C, мкФ	f, Гц	v, мм/хв.
Cr	1	12,8	0,68	66	80

електроіскрового легування крицевих деталей. Він утворює із залізом безперервний ряд твердих розчинів, має майже однакову із залізом густину, температуру топлення та коефіцієнт теплового розширення. Ці особливості забезпечують хорошу міжфазну міцність покриття основного матеріалу.

Вимірювання значень мікротвердості проводилися по поверхні покриттів і торцевих шліфах на приладі ПМТ-3 з таким навантаженням, щоб глибина відбитка була не більше 1/3 товщини покриття.

Поверхню електроіскрових покриттів досліджували в растровому електронному мікроскопі TESLA-BS-300 з рентгенівським енергодисперсійним спектрометром Link Analytical. Дослідження розподілу основних легувальних елементів проводили як у площинах покриття та перехідного шару (Link-860-2, за допомогою якого одержували спектри присутніх елементів), так і на поперечному шліфі (CAMECA-MS-46), що дало змогу одержати концентраційний розподіл елементів по глибині досліджуваних шарів, застосовуючи локальну рентгеноспектральну аналізу.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Електроіскрове легування приводить до появи в поверхневих шарах високодисперсної багатошарової системи, що являє собою власне покриття товщиною у 10–15 мкм, та перехідну зону між покриттям і крицевою матрицею. Товщина перехідної зони, зазвичай, вдвічі більша за товщину покриття.

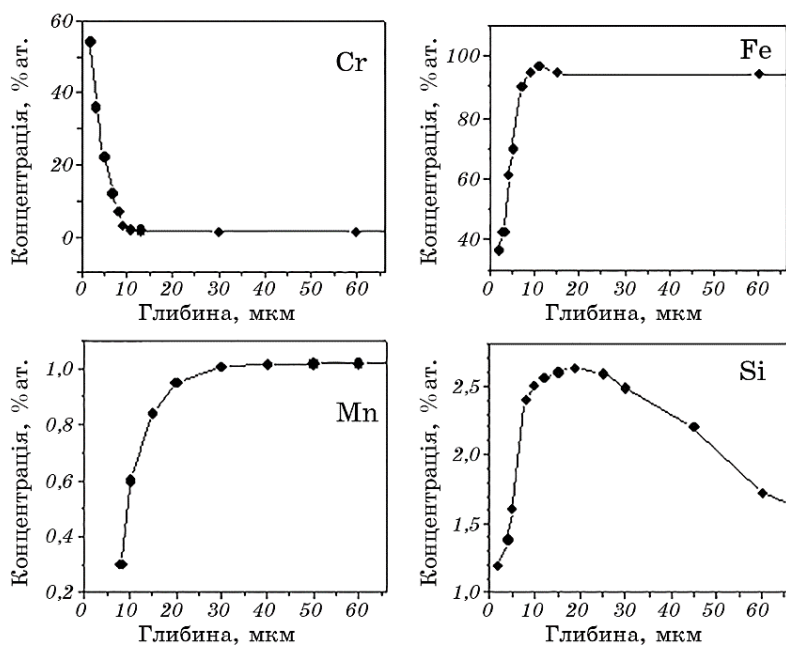
В свою чергу покриття складається з двох твердих розчинів. Один з них починає формуватися з першими розтопленими краплями матеріалу легувальної катоди, що переносяться, та складається з кристалів на основі  $\alpha$ -заліза. З насиченням поверхні легувальною речовиною починає формуватися другий твердий розчин, але вже на основі матеріалу катоди. Між цими двома розчинами формується прошарок інтерметалідів основних легувальних елементів, а також елементів зв'язку легувальних електрод. Так, власне в хромових покриттях, а також у повторно легуваних Купрумом та Алюмінієм хромових покриттях спостерігався інтерметалід  $\sigma$ -FeCr, в покриттях на основі нітриду Титану —  $\text{TiAl}_3$  та  $\text{CrMn}_3$ , в покрит-

тях на основі карбіду Титану —  $\gamma\text{-Cr}_2\text{Ti}$ .

В тонкому приповерхневому шарі глибиною до 4 мкм розташовуються оксиди та нітриди як результат взаємодії основних хемічних елементів з компонентами атмосфери. В глибших прошарках покриття, окрім інтерметалідів, розташовуються карбіди та силіциди, утворення яких пов'язано з дифузією Силіцію та Карбону із крицевої матриці [1]. Склад та кількість цих фаз залежать від матеріалу електроди, яким легують поверхню криці 30ХГСА.

Перехідна зона, яку ще називають дифузійною, формується в процесі електроіскрового легування під дією градієнтів температур і концентрацій, електромагнетних потоків та напружень, що виникають внаслідок легування. Саме в ній відбуваються всі процеси масоперенесення, появи напружень та їхніх релаксацій, що врешті й створюють леговану електроерозійною методом шар, який до того ж має певні відмінні властивості та характеристики.

Електроерозійний вплив, тобто «тепловий удар», приводить до утворення на поверхні, що оброблюється, великої кількості вакансій, потоки яких направлені всередину матеріалу, при цьому створюючи умови для дифузії як елементів покриття вглиб, так і елемен-



**Рис. 2.** Розподіл по глибині легованого шару електроіскрових хромових покриттів основних легувальних елементів.

**Fig. 2.** Depth distribution of the alloyed layer of electric-spark chromium coatings of the main alloying elements.

нтів матриці в покриття (рис. 2).

Проникнення елементів матеріалу легувальної електроди в матрицю, а Силіцію, Карбону та Мангану — в покриття підтверджує вакансійний механізм масоперенесення в системі, що утворюється.

Істотну роль у формуванні покриттів належної якості відіграє структура оброблюваної крицевої підкладинки. Помічено, що дефектність структури матриці, тобто наявність в ній тріщин, пор, неметалевих включень чи окремих великих частинок, приводить до появи дефекту на поверхні покриття. При цьому розміри дефектів матриці ніби «проєктуються» на покриття, зберігаючи свої розміри (рис. 3).

Очевидно, в даному випадку відбувається зміна густини електромагнетного поля, а також порушується суцільність потоків вакансій і дифузійних потоків. Підвищене пороутворення в ділянці між дефектами покриття та матриці пов'язано з гальмуванням потоків вакансій на дефекті матриці та злиття їх у пори.

Однією з важливих характеристик покриттів є не лише їхня якість, а й міцність зчеплення (адгезія) покриття з поверхнею крицевого деталю. Жорсткі умови впливу на поверхню деталей, тобто час впливу  $10^{-3}$  с та швидкість відводу тепла 1000 К/с, приводять до виникнення в доволі тонкому поверхневому шарі (до 100 мкм) внутрішніх напружень різної природи [2]. Чим вищі адгезійні властивості покриттів, тим менша величина напружень на межі контакту.

Поява внутрішніх напружень в гетеросистемах зумовлена в осно-

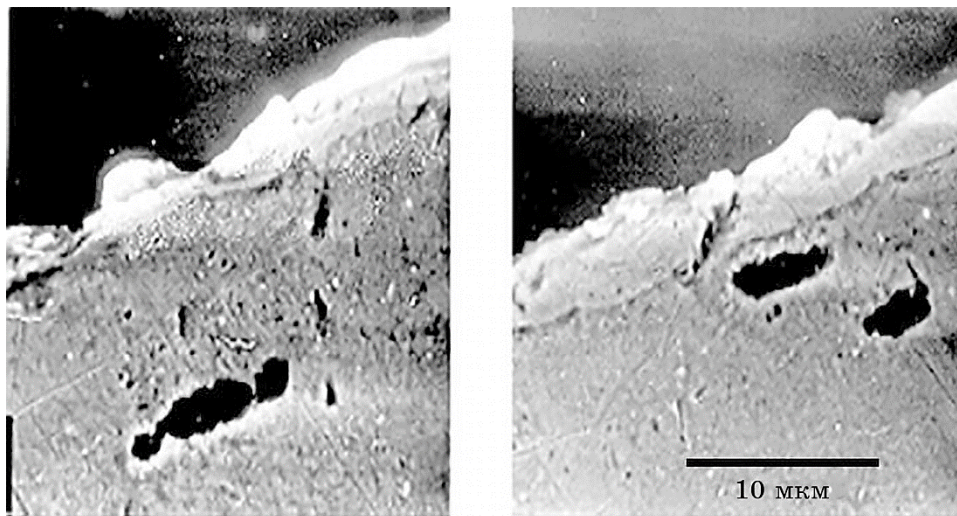


Рис. 3. Дефекти електроіскрових хромових покриттів на криці 30ХГСА.

Fig. 3. Defects in electric-spark chromium coatings on steel 30 ХГСА.

вному наступними чинниками: різницею коефіцієнтів термічного розширення контактувальних матеріалів, які викликають термічне розширення; невідповідністю кристалічних ґратниць покриття та підкладинки, що породжують напруження невідповідності  $t$ ; наявністю в покритті та підкладинці дефектів структури.

Показано [1], що за адгезію електроіскрових хромових покриттів відповідають, в основному, якості структури крицевої матриці та властивості першого ОЦК-твердого розчину, які утворюються в області сполучення покриття та перехідного шару крицевої матриці.

При охолодженні системи до кімнатної температури в ній виникають термічні напруження, внаслідок різниці коефіцієнтів термічного розширення контактувальних матеріалів [2]. Відповідно до [3] в електроіскрових хромових покриттях за відсутності процесів релаксації можуть виникати термічні напруження  $f$  величиною  $3,5 \cdot 10^6$  Н/м<sup>2</sup>. Однак розрахунки було виконано в наближенні рівноважної термодинаміки, а для реальних термодинамічно відкритих систем необхідно враховувати велику кількість неврахованих у [3] чинників, що впливають на формування структури леґованого шару. Оцінка остаточних термічних напружень за формулою Стоуні [10] для випадків тонких плівок товщиною у 10–15 мкм, що значно менша за товщину підкладинки (3000 мкм), і за майже однакових модулів пружності покриття та  $E_{\text{хрому}} = 183\text{--}235$  ГПа,  $E_{\text{криці}} = 183\text{--}223$  ГПа, свідчать, що ступінь однорідної деформації у плівці приблизно дорівнює

$$\varepsilon_{\text{покр.}} \cong -ft \cong -f. \quad (1)$$

В розглянутому випадку залежність ступеня деформації  $\varepsilon$  у плівці та радіуса кривини системи  $\chi$ , що вигинається під дією моментів сил, прикладених до плівки та підкладинки, має вигляд:

$$\varepsilon_{\text{пл.}} = \frac{d_1^2}{6d_2} \chi, \quad (2)$$

де  $d_1, d_2$  — моменти сил, прикладені до плівки та підкладинки.

Радіус кривини  $\chi$ , знак якого визначається знаком невідповідності  $t$ , задається формулою:

$$\chi = \frac{6ft(d_1 + d_2)}{\Gamma}, \quad (3)$$

де

$$\Gamma = S \frac{d_1^3}{d_2} + S \frac{d_2^3}{d_1} + 6d_1d_2 + 4d_1^2 + 4d_2^2. \quad (4)$$

З урахуванням  $d_1 \ll d_2$  і  $S = E_{\text{пл.}}/E_{\text{підкл.}} = 1$  знайдемо з (1), що  $\varepsilon_{\text{по-}}$

$\sigma_{кр.} = 0,01 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2$ . Це значно менше значень термічних напружень —  $10^7 \text{ Н/м}^2$ , що приводять до механічного руйнування подібних гетеросистем [2]. Таким чином, в нашому випадку наявність термічних напружень не відіграє суттєвого значення у формуванні адгезійних властивостей покриття.

Різниця коефіцієнтів термічного розширення не єдина причина виникнення внутрішніх напружень в гетеросистемі. Не менш важливим є невідповідність кристалічних ґратниць покриття та підкладинки. З формуванням покриття за відсутності підкладинки має виникнути кристалічна ґратниця з рівновісною відстанню між атомами  $A^*$ . Однак наявність сил зв'язку на межі поділу з підкладинкою приводить до деформації покриття та підкладинки, в результаті чого міжатомові відстані стають однаковими, тобто при  $z = 0$  маємо:

$$A_{\text{покр.}} (1 + \varepsilon_{ij}^1) = A_{\text{підкл.}} (1 + \varepsilon_{ij}^2), \text{ де } i, j = x, y. \quad (5)$$

Звідси випливає, що стрибок деформації на межі поділу при  $A_{\text{покр.}}$  та  $A_{\text{підкл.}}$ , які не надто різняться,

$$\varepsilon_{ij}^1 - \varepsilon_{ij}^2 = \frac{a_i^2 - a_i^1}{a_1^1} = -f_i, \quad (6)$$

не залежить від координат  $x$  та  $y$ . Величина  $f$  (невідповідності параметрів ґратниць), тобто поверхнева несумісність деформацій на межі поділу, є причиною виникнення напружень невідповідності.

У випадку чистих заліза та хрому спостерігається погана адгезія при одержанні електроіскрового покриття [4]. В нашому випадку, коли в системі наявні інші елементи з'являється можливість формування твердого розчину з таким параметром ґратниці, за якого напруження невідповідності будуть меншими.

Відомо [5], що атоми різних елементів при розчиненні в  $\alpha$ -залізі по-різному впливають на величину постійної його атомової ґратниці. Так, Хром і Манган мають більший, ніж у Феруму, атомовий радіус, і збільшують параметер ґратниці  $\alpha$ -заліза (табл. 2).

Силіцій з меншим за Ферум атомовим радіусом відповідно зменшує параметер залізної ґратниці. Тому в умовах термодинамічно відкритої системи, якою є покриття, що формується, додавання Силіцію в твердий розчин 1 приводить до зменшення напружень

ТАБЛИЦЯ 2. Атомові радіуси елементів.

TABLE 2. Atomic radii of elements.

A	Fe	Cr	Mn	Si
$R_A$	1,239	1,246	1,365	1,29

невідповідності та покращенню адгезії покриття. Цим можна пояснити відсутність видимої дифузії Мангану в покриття та в перехідний шар (рис. 2) при електроіскровому легуванні поверхні криці 30ХГСА Хромом [1].

У всіх розглянутих нами випадках легування поверхні криці 30ХГСА в перехідному шарі виявлено високолегований метастабільний аустеніт, що має підвищену здатність до розчинення більшої кількості елементів проникнення та заміщення і, відповідно, може істотно змінювати параметер своєї ґратниці. Окрім розглянутих фаз у перехідному шарі також утворюються силіциди, карбіди та інтерметаліди, склад яких дещо відрізняється від складу цих же фаз у покритті [1].

#### 4. ВИСНОВКИ

Адгезія (міцність зчеплення покриття з поверхнею крицевого деталю) електроіскрових хромових покриттів на криці 30ХГСА в основному залежить від якості структури крицевої матриці та властивостей першого ОЦК-твердого розчину, який утворюється в області сполучення покриття та перехідного шару крицевої матриці.

У випадку електроіскрових хромових покриттів на криці 30ХГСА наявність термічних напружень, які значно менше значень термічних напружень ( $10^7$  Н/м<sup>2</sup>), що приводять до механічного руйнування подібних гетеросистем, та додавання Силіцію в твердий розчин 1 приводить до зменшення напружень невідповідності кристалічних ґратниць покриття та підкладинки, не відіграють істотного значення у формуванні адгезійних властивостей покриття.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. N. V. Zaitseva, S. M. Zakharov, I. L. Oborsky, and O. A. Shmatko, *Sci. Problems of Machines Operation and Maintenance*, **45**, Iss. 1 (161): 81 (2010).
2. Р. У. Гоффман, *Физика тонких пленок* (Москва: Мир: 1968), т. 3, с. 225.
3. Ю. А. Тхорик, Л. С. Хазан, *Пластическая деформация и дислокации несоответствия в гетерозиптаксиональных системах* (Киев: Наукова думка: 1983).
4. М. В. Ярмоленко, *ФХОМ*, № 5: 107 (1992).
5. Р. П. Тодоров, М. К. Пантелеева, *Термодинамика, физическая кинетика, структурообразование и свойства чугуна и стали* (Москва: Металлургиздат: 1971), с. 312.

#### REFERENCES

1. N. V. Zaitseva, S. M. Zakharov, I. L. Oborsky, and O. A. Shmatko, *Sci. Problems of Machines Operation and Maintenance*, **45**, Iss. 1 (161): 81 (2010).



2. R. W. Hoffman, *Fizika Tonkikh Plenok* [Physics of Thin Films] (Moscow: Mir: 1968), vol. 3, p. 225 (Russian translation).
3. Yu. A. Tkhorik and L. S. Khazan, *Plasticheskaya Deformatsiya i Dislokatsii Nesootvetstviya v Geteroepitaksional'nykh Sistemakh* [Plastic Deformation and Misfit Dislocations in Heteroepitaxial Systems] (Kiev: Naukova Dumka: 1983) (in Russian).
4. M. V. Yarmolenko, *Fiz.-Khim. Obr. Mat.*, No. 5: 107 (1992) (in Russian).
5. R. P. Todorov and M. K. Panteleeva, *Termodinamika, Fizicheskaya Kinetika, Strukturoobrazovanie i Svoystva Chuguna i Stali* [Thermodynamics, Physical Kinetics, Structure Formation and Properties of Cast Iron and Steel] (Moscow: Metallurgizdat: 1971), p. 312 (in Russian).