



Обработка металлов (технология • оборудование • инструменты)

Сайт журнала: http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov



Электроискровое осаждение порошка диборида хрома на нержавеющую сталь AISI 304

Александр Бурков^{1, а, *}, Мария Кулик^{1, б}, Александр Беля^{1, с}, Валерия Крутикова^{2, д}

¹ Хабаровский Федеральный исследовательский центр Институт материаловедения ДВО РАН, ул. Тихоокеанская, 153, 680042, г. Хабаровск, Россия

² Институт тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина ДВО РАН, ул. Ким Ю. Чена, 65, 680000, г. Хабаровск, Россия

^а <https://orcid.org/0000-0002-5636-4669>, burkovalex@mail.ru, ^б <https://orcid.org/0000-0002-4857-1887>, marijka80@mail.ru,

^с <https://orcid.org/0000-0001-8795-3346>, whitewolf-97@mail.ru, ^д <https://orcid.org/0000-0001-9977-2809>, nm32697@gmail.com

ИНФОРМАЦИЯ О СТАТЬЕ

УДК 621.762

История статьи:

Поступила: 24 февраля 2022
 Рецензирование: 15 марта 2022
 Принята к печати: 23 марта 2022
 Доступно онлайн: 15 июня 2022

Ключевые слова:

Электроискровое легирование
 Нержавеющая сталь AISI304
 Борид хрома
 Смачиваемость
 Коррозия
 Жаростойкость
 Износ

Благодарности:

Исследования частично выполнены на оборудовании ЦКП «Структура, механические и физические свойства материалов».

АННОТАЦИЯ

Введение. Аустенитная нержавеющая сталь AISI 304 является наиболее широко используемым типом нержавеющей сталей. Однако она подвержена износу вследствие недостаточно высокой твердости, а также начинает интенсивно окисляться на воздухе при температурах выше 800 °С. Применение покрытий на основе боридов хрома может улучшить ее триботехнические свойства и жаростойкость. **Цель работы:** исследования влияния концентрации диборида хрома в анодной смеси на структуру, поведение при изнашивании, жаростойкость и коррозионные свойства электроискровых покрытий на стали AISI 304. **Методы исследования.** Электроискровая обработка стали AISI 304 осуществлялась в смеси железных гранул с добавкой порошка CrB₂ 5, 10 и 15 об.%. Структуру покрытий изучали методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии и микроанализа. Износостойкость покрытий исследовалась в условиях сухого трения при нагрузке 10 Н. Испытание на жаростойкость проводилось при температуре 900 °С в течение 100 часов. **Результаты и обсуждение.** По данным рентгенофазового анализа показано, что в условиях электроискрового воздействия CrB₂ взаимодействует с расплавом железа, приводя к формированию боридов хрома и железа. Коррозионные свойства, микротвердость, коэффициент трения и износ были исследованы по сравнению со сталью AISI 304. Образцы с покрытиями показали более низкий потенциал и ток коррозии по сравнению с подложкой в 3,5 %-м растворе NaCl и от 5 до 15 раз более высокую жаростойкость. Микротвердость покрытий возрастала от 6,25 до 7,60 ГПа при увеличении добавки диборида хрома в анодной смеси. Коэффициент трения и интенсивность изнашивания всех покрытий были ниже, чем у нержавеющей стали AISI 304, при этом лучшими триботехническими характеристиками обладало покрытие, приготовленное с добавкой 5 об.% диборида хрома.

Для цитирования: Электроискровое осаждение порошка диборида хрома на нержавеющую сталь AISI 304 / А.А. Бурков, М.А. Кулик, А.В. Беля, В.О. Крутикова // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2022. – Т. 24, № 2. – С. 78–90. – DOI: 10.17212/1994-6309-2022-24.2-78-90.

Введение

Аустенитная нержавеющая сталь AISI 304 обладает отличными механическими свойствами и хорошей устойчивостью к окислению, а также высокой коррозионной стойкостью в самых разных средах. Благодаря этому сталь

AISI 304 является наиболее широко используемым типом нержавеющей сталей и используется в качестве компонентов конструкций, подверженных коррозии. Так, она применяется при создании ядерных реакторов, в медицинской сфере и пищевой промышленности [1]. Однако из-за низкой твердости (~2 ГПа) сталь AISI 304 сильно подвержена износу [2]. Добавление углерода может увеличить твердость нержавеющей стали, но одновременно снизит ее пластичность. Нанесение упрочняющих покрытий может повысить твердость поверхности нержа-

*Адрес для переписки

Бурков Александр Анатольевич, к.ф.-м.н., с.н.с.
 Институт материаловедения ХФИЦ ДВО РАН,
 ул. Тихоокеанская, 153
 680042, г. Хабаровск, Россия
 Тел.: +79141618954, e-mail: burkovalex@mail.ru

веющей стали и улучшить ее трибологическое поведение [3, 4].

Металлокерамические (МК) материалы представляют собой композит из керамических фаз, внедренных в металлическую матрицу [5]. Благодаря керамическим включениям МК покрытия обладают высокой твердостью, а пластичная металлическая связка обеспечивает высокую прочность и адгезию с подложкой, что в совокупности приводит к высоким показателям износостойкости [6, 7]. Бориды переходных металлов обладают высокой твердостью и поэтому рассматриваются в качестве керамического компонента МК покрытий [8]. Так, в работе [9] показано, что FeCrB покрытия позволяют улучшить микротвердость и износостойкость стали ASTM 283-C. В работе [10] показано, что увеличение содержания боридной керамики в МК-покрытиях приводит к повышению их микротвердости. По данным статьи [11], микротвердость борированной стали AISI 304 может достигать 17 ГПа.

Электроискровое легирование (ЭИЛ) широко применяется для нанесения МК-покрытий на металлические подложки [12–14]. ЭИЛ основано на явлении полярного переноса металла с анода на катод в процессе воздействия множества микродуговых разрядов [15]. Благодаря высокой скорости охлаждения материала после прекращения разряда формируется покрытие с исключительно мелкозернистой структурой [16]. Кро-

ме того, ЭИЛ характеризуется высокой адгезией формируемого слоя к основе без термического влияния на объемные характеристики материала подложки [17]. Модифицированный метод ЭИЛ нелокализованным электродом в смеси гранул с порошком керамики имеет ряд преимуществ по сравнению традиционным ЭИЛ, поскольку не требует дополнительных операций по подготовке МК электродов и позволяет наносить покрытия на детали с криволинейной поверхностью в автоматическом режиме [18]. Кроме того, метод электроискровой обработки нелокализованным электродом характеризуется низкой стоимостью оборудования по сравнению с другими методами осаждения МК-покрытий.

В настоящей работе для получения Fe-CrB МК-покрытий нержавеющей сталь AISI 304 обрабатывалась в смеси железных гранул с разной концентрацией порошка диборида хрома CrB₂ с целью установления влияния концентрации порошка CrB₂ в анодной смеси на структуру, поведение при изнашивании, жаростойкость и коррозионные свойства формируемых ЭИЛ покрытий.

Методика исследований

В качестве нелокализованного электрода использовались три анодные смеси из стальных гранул (сталь Ст3) в виде цилиндров ($d = 4 \pm 0,5$ мм, $h = 4 \pm 0,5$ мм) и порошка CrB₂ марки ХЧ (табл. 1).

Таблица 1

Table 1

Содержание CrB₂ в анодной смеси, обозначение и характеристики покрытий
The content of CrB₂ in the anode mixture, designation and characteristics of coatings

Концентрация CrB ₂ , об.% CrB ₂ concentration, vol.%	5	10	15
Наименование образцов Designation of samples	Cr5	Cr10	Cr15
Характеристики покрытий Characteristics of coatings			
Толщина, мкм Thickness, μm	$35,7 \pm 2,3$	$33,5 \pm 5,7$	$30,7 \pm 6,1$
Шероховатость (Ra), мкм Roughness (Ra), μm	$7,1 \pm 0,88$	$7,4 \pm 1,14$	$9,1 \pm 0,60$
Угол смачивания водой, ° Water contact angle, °	$70,2 \pm 8,6$	$58,1 \pm 5,8$	$57,6 \pm 10,6$

Диаметр частиц порошка был значительно меньше, чем диаметр области воздействия разряда $\sim 0,8$ мм, и находился в диапазоне от 25 до 134 мкм с медианой 62 мкм (рис. 1). Подложка (катод) из нержавеющей стали AISI 304 (табл. 2) была изготовлена в форме цилиндра диаметром 12 мм и высотой 10 мм. Схема установки для осаждения покрытий нелокализованным анодом с добавлением порошка подробно описана в работе [19]. Генератор разрядных импульсов IMES-40 вырабатывал импульсы тока прямоугольной формы амплитудой 110 А, длительностью 100 мкс и частотой 1000 Гц при напряжении 30 В. Для предотвращения окисления поверхности образцов в рабочий объем контейнера подавался защитный газ – аргон со скоростью 10 л/мин.

Кинетика массопереноса исследовалась поочередным взвешиванием катода через каждые 120 с, ЭИЛ – на аналитических весах Vibra HT120

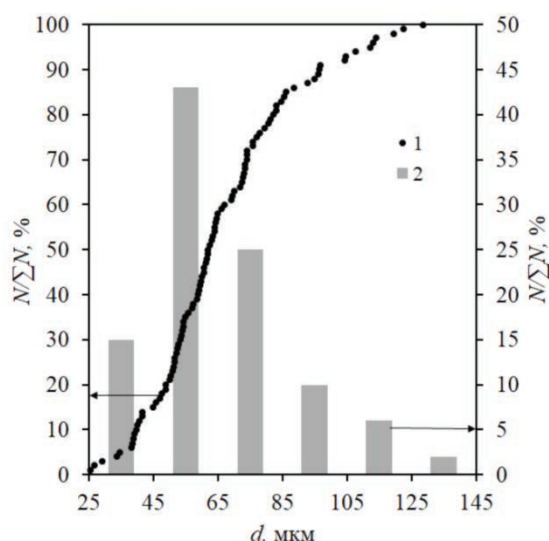


Рис. 1. Распределение частиц порошка диборида хрома по диаметру:

1 – интегральное; 2 – дифференциальное

Fig. 1. Distribution of chromium diboride powder particles by diameter:

1 – integral; 2 – differential

с точностью 0,1 мг. Общее время обработки одного образца составляло 600 с. Для обеспечения воспроизводимости результатов привес катода был исследован для трех образцов из каждой серии. Структура приготовленных покрытий исследовалась с применением растрового электронного микроскопа (СЭМ) Sigma 300 VP, оснащенного спектральным анализатором INCA Energy, и рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 в $\text{Cu-K}\alpha$ -излучении. Шероховатость покрытий была измерена на профилометре TR 200. Измерение краевого угла смачивания водой осуществлялось при комнатной температуре согласно методу сидящей капли [20]. Поляризационные испытания проводились в трехэлектродной ячейке в 3,5 %-м растворе NaCl с использованием гальваностата Р-2Х (Electro Chemical Instruments, Россия) со скоростью сканирования 10 мВ/с. Стандартный Ag/AgCl электрод выступал электродом сравнения, а в качестве контр-электрода использовался спаренный платиновый электрод ЭТП-02. Перед съемкой образцы выдерживались 30 минут для стабилизации тока разомкнутой цепи. Плотность коррозионного тока была извлечена методом экстраполяции Тафеля. Тесты на циклическую жаростойкость проводили в муфельной печи при температуре 900 °С на воздухе. Образцы в виде куба с ребром 6 мм выдерживали при заданной температуре в течение ~ 6 ч, затем удаляли и охлаждали в эксикаторе до комнатной температуры. Общее время тестирования составляло 100 часов. Во время испытания на жаростойкость образцы помещались в керамические тигли для учета массы отслоившихся оксидов. Изменение массы образцов измеряли с использованием лабораторных весов с чувствительностью 10^{-4} г. Прирост массы Δm для стали 45 и покрытий после испытания на жаростойкость рассчитывали по следующей формуле:

Таблица 2

Table 2

Химический состав стали AISI304
Chemical composition of AISI304 steel

Элемент Element	Fe	Cr	Ni	Mn	Cu	P	C	S
Концентрация, вес. % Concentration, wt. %	66,3...74	18	8	≤ 2	≤ 1	$\leq 0,045$	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$

$$\Delta m = \frac{\Delta w}{S},$$

где Δw – увеличение массы (г); S – площадь образцов (м^2) соответственно.

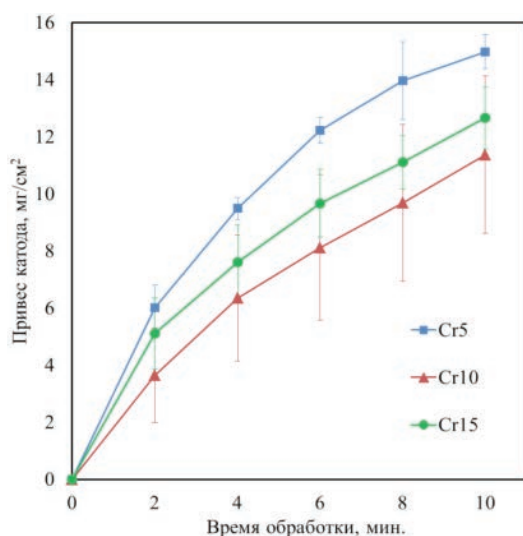
Твердость покрытий измерялась на микротвердомере PMT-3М при нагрузке 0,5 Н по методу Виккерса. Износостойкость и коэффициент трения образцов исследовались, следуя процедуре ASTM G99 – 17 при сухом трении скольжения на скорости $0,47 \text{ мс}^{-1}$ при нагрузке 25 Н. Время тестирования составляло 20 минут. В качестве контртела использовались диски из быстрорежущей стали М45 с твердостью 60 HRC. Износ измеряли гравиметрическим способом. Образец каждого типа испытывался трехкратно.

Результаты и их обсуждение

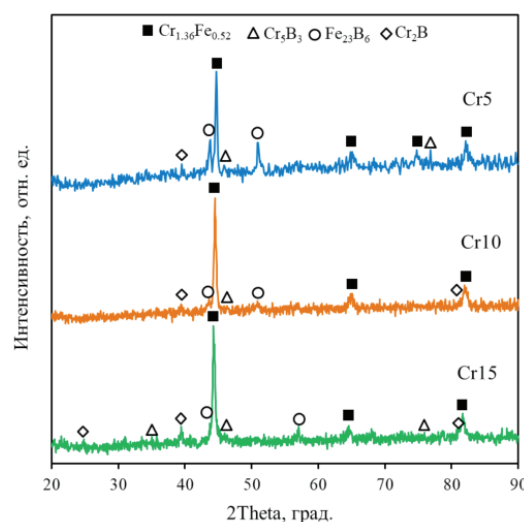
Изучение массопереноса при ЭИЛ имеет важное значение для установления факта положительного привеса катода, в противном случае ЭИЛ неэффективно. Кроме того, толщина покрытия является функцией от привеса катода [21]. В ходе ЭИЛ возникали электрические разряды между стальными гранулами и подложкой, в результате которых происходил жидкофазный перенос металла с поверхности гранул на поверхность подложки. Частицы порошка,

оказавшиеся на поверхности электродов в момент развития разрядного канала, сплавлялись с металлом. Это сопровождалось монотонным увеличением привеса катода (рис. 2, а). С ростом времени обработки для всех смесей наблюдалось замедление привеса катода, что также характерно для традиционного ЭИЛ [22]. Это объясняется накоплением дефектов в легированном слое и интенсификацией его электрической эрозии с ростом удельного числа разрядов [23]. Наибольший привес катода осуществлялся за 600 с. ЭИЛ наблюдался для анодной смеси Cr5, а в случае смесей Cr10 и Cr15, с учетом планок погрешностей, привес можно считать близким. Такое поведение массопереноса можно объяснить ухудшением электрического контакта и снижением частоты возникновения разрядов с ростом концентрации порошка в смеси гранул, что наблюдалось ранее для порошка кремния [24]. Поэтому с позиции достижения максимальной толщины покрытия оптимальная концентрация порошка CrB_2 в смеси с железными гранулами находится около 5 об. %.

На рис. 2, б показаны результаты рентгенофазового анализа (РФА) приготовленных покрытий. Из него следует, что в составе покрытий преобладал твердый раствор хрома в железе, образующий металлическую связку покрытия,



а

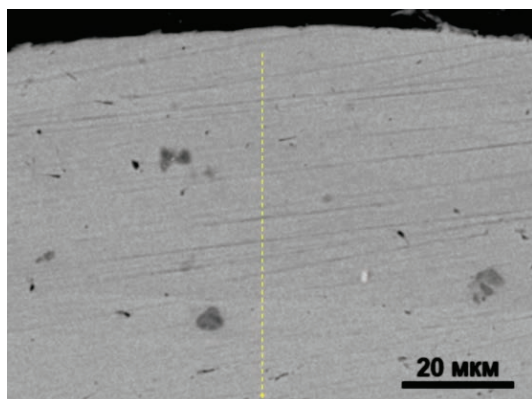


б

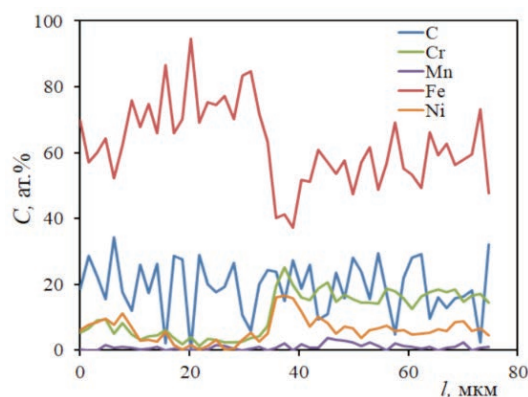
Рис. 2. Привес катода из нержавеющей стали AISI304 в процессе ЭИЛ (а) и рентгеновские дифрактограммы осажденных покрытий (б)

Fig. 2. AISI 304 stainless steel cathode weight gain during ESD (a) and X-ray diffraction patterns of deposited coatings (b)

а также присутствуют керамические фазы боридов хрома (Cr_5B_3 , Cr_2B) и железа (Fe_{23}B_6). Это указывает на то, что исходная фаза CrB_2 не сохранилась в покрытии по причине высокой реакционной способности с расплавами железа и хрома в условиях электрического разряда. Таким образом, в данном случае реализуется механизм кристаллизации керамических фаз из расплава после прекращения разряда.



а



б

Рис. 3. СЭМ-изображение элементов в поперечном сечении покрытия Cr5 в режиме обратно-отраженных электронов (а) и ЭДС-распределение элементов по глубине (б)

Fig. 3. SEM image of the elements of the cross-section of the Cr5 coating in the back scattered electrons mode (а) and EDS distribution of elements in depth (б)

в структуре покрытия, что объясняется переносом железа из гранул. Покрытие имело плотную однородную структуру с небольшим количеством мелких пор. С ростом концентрации порошка в анодной смеси монотонно снижалась средняя толщина покрытий с 35,7 до 30,7 мкм, а шероховатость (R_a) возрастала от 7,1 до 9,1 мкм (см. табл. 1). Для исследования гидрофобных свойств поверхности покрытий был измерен краевой угол смачивания водой (УСВ), который обратно пропорционален поверхностной энергии. Как показано в табл. 1, УСВ уменьшался с 70,2 до 57,6° с ростом концентрации CrB_2 в анодной смеси, что означает снижение гидрофобности их поверхности. Однако в целом электроискровые Fe-Cr-B покрытия обладали меньшей поверхностной энергией и большей гидрофобностью по сравнению с нержавеющей сталью AISI 304 (УСВ 48,9°).

На рис. 4 показаны результаты поляризационных испытаний образцов в 3,5 %-м растворе

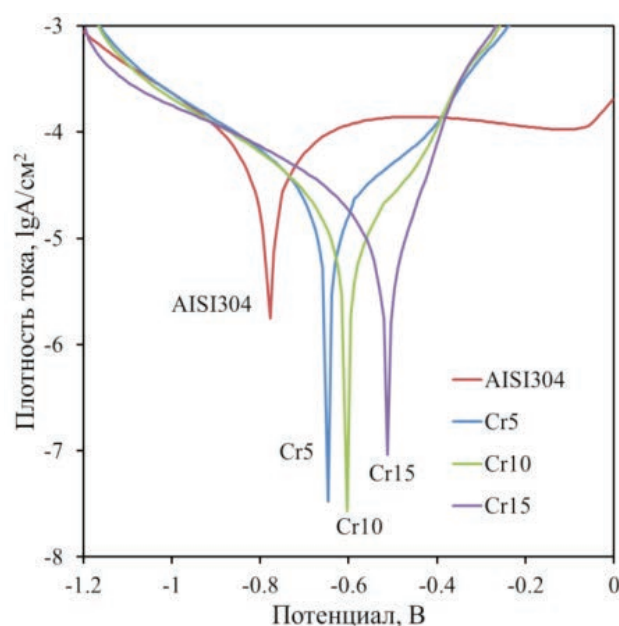


Рис. 4. Тафелевские поляризационные кривые покрытий и подложки

Fig. 4. Tafel polarization curves of coatings and substrate

NaCl при комнатной температуре. На нем видно, что потенциодинамические кривые всех покрытий демонстрируют значительно больший потенциал коррозии E_{corr} по сравнению со сталью AISI 304. Для детального описания коррозионного поведения образцов по наклонам тафелевских участков потенциодинамических кривых был рассчитан ток коррозии I_{corr} (табл. 3). Из табл. 3 следует, что с ростом количества порошка CrB_2 в смеси гранул ток коррозии покрытий монотонно снижался, что указывает на улучшение антикоррозионного поведения. Таким образом, насыщение поверхности стали AISI 304 боридом хрома позволяет улучшить ее антикоррозионное пове-

дение. Это объясняется барьерным действием тонкой пленки Cr_2O_3 , неизбежно формирующейся на поверхности металлического хрома [25]. Кроме того, керамические фазы ограничивают площадь контакта металла с электролитом [6].

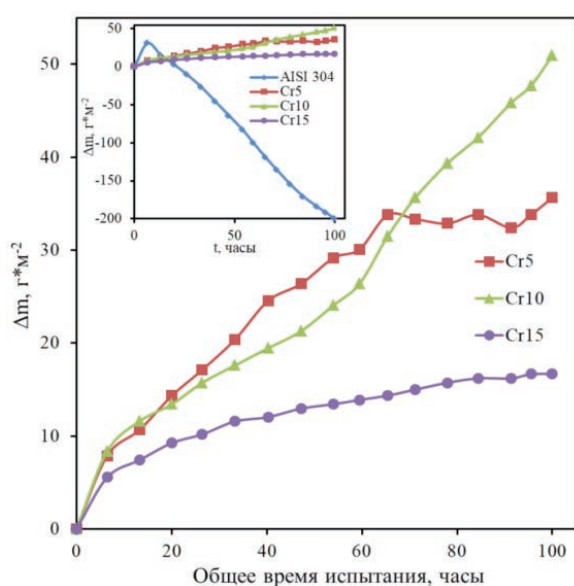
На рис. 5, а показаны результаты циклических испытаний Fe-Cr-B покрытий на жаростойкость при температуре 900 °С. Привес образцов с покрытиями по результатам 100 часов испытаний составил от 17 до 51 г/м². Наименьший привес наблюдался у образца Cr15, а наибольший – у Cr10, однако в данном случае величина привеса не является однозначным критерием интенсивности окисления. Так, на вставке к рис. 5, а видно,

Таблица 3

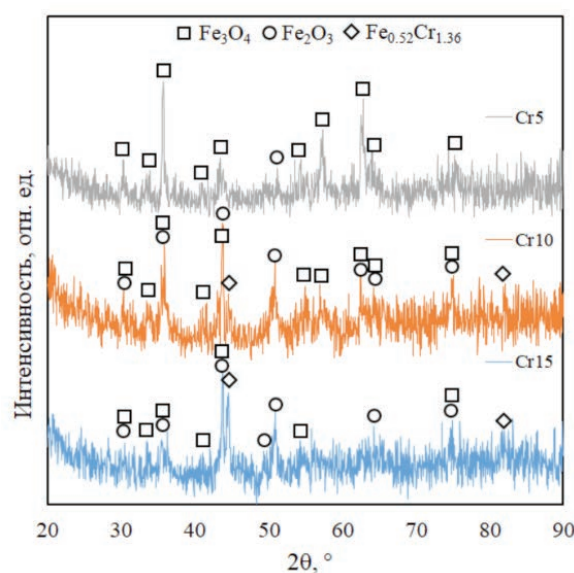
Table 3

Коррозионные параметры покрытий
Corrosion parameters of coatings

Параметры Parameters	Образцы Samples			
	AISI304	Cr5	Cr10	Cr15
E_{corr}, V	-0,777	-0,646	-0,603	-0,489
$I_{\text{corr}}, \mu A/cm^2$	42,24	20,66	14,80	11,47



а



б

Рис. 5. Жаростойкость покрытий при температуре 900 °С на воздухе (а) и рентгеновские дифрактограммы поверхности образцов после испытания на жаростойкость (б)

Fig. 5. Oxidation resistance of coatings at a temperature of 900 °C in air (a) and X-ray patterns of the surface of samples after the oxidation resistance test (b)

что сталь AISI 304 без покрытия в первом цикле испытания прибавила в весе, а в последующих монотонно теряла вещество. Это нельзя объяснить отслоением оксидных слоев, как было сказано в работе [26], по причине нахождения образцов в керамических тиглях в процессе испытания на жаростойкость. Поэтому единственным объяснением наблюдаемой потери массы стали AISI 304 может быть выгорание углерода, фосфора и серы, входящих в ее состав (см. табл. 2). Примечательно, что в вышеуказанной работе за 100 часов испытаний при 900 °C привес стали AISI 304 составил всего 6,5 г/м², а в работе [27] – 22,2 г/м² за 90 часов. Скорость окисления образца Cr5 была наибольшей среди покрытий до 65 часов, а затем привес прекратился, что можно объяснить действием двух разнонаправленных процессов: потерей массы подложкой и привесом покрытия. Таким образом, жаростойкость покрытия Cr5 можно квалифицировать как наихудшую. Лучшей жаростойкостью обладало покрытие Cr15. Привес в процессе высокотемпературного окисления обусловлен фиксацией кислорода на поверхности образцов с образованием магнетита Fe₂O₃ и гематита Fe₂O₃ (рис. 5, б). По данным РФА на поверхности образцов после испытания на жаростойкость также наблюдался феррохром Fe_{0.52}Cr_{1.36}, интенсивность рефлексов которого монотонно возрастала от образца Cr5 к Cr15. Это объясняется снижением толщины оксидного слоя и подтверждает улучшение жаростойкости покрытий с ростом CrB₂ в анодной смеси. В целом применение электроискровых Fe-Cr-B покрытий позволяет повысить жаростойкость нержавеющей стали AISI304 от 5 до 15 раз.

На рис. 6 показано, что осаждение Fe-Cr-B покрытий позволяет повысить твердость поверхности стали AISI 304 в 2,2 – 2,7 раз. С увеличением концентрации порошка CrB₂ в анодной смеси средняя микротвердость поверхности покрытий возрастала от 6,25 до 7,6 ГПа. Это может объясняться увеличением содержания хрома и боридных фаз в покрытии. Тем не менее умеренные значения твердости по сравнению с высокой твердостью боридов свидетельствуют о невысокой объемной доле керамических фаз в покрытиях, что согласуется с данными фазового анализа. В основном эти результаты согласуются с данными, полученными

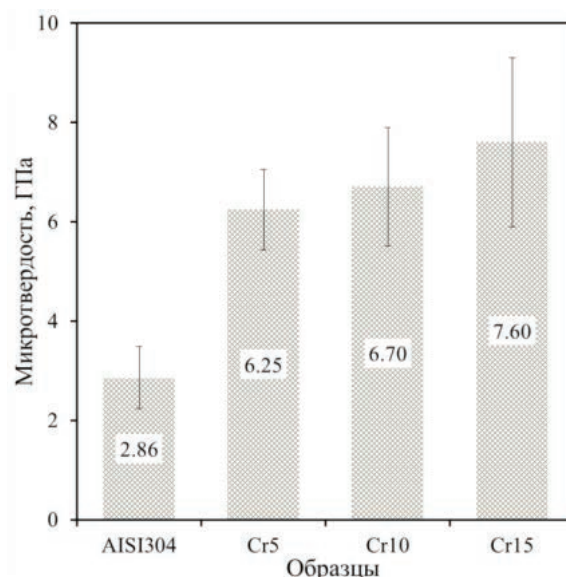


Рис. 6. Микротвердость покрытий по сравнению со сталью AISI 304

Fig. 6. Microhardness of coatings compared to AISI 304 steel

в работе [9], где микротвердость газопламенных Fe_{87-x}Cr₁₃B_x покрытий повышалась от 7,9 до 9 ГПа с ростом содержания бора от 1 до 4 масс. %.

Кинетика изменения коэффициента трения образцов при испытании на износ в режиме сухого скольжения показана на рис. 7, а. Средние значения коэффициента трения покрытий были ниже, чем у нержавеющей стали, и находились в узком диапазоне от 0,69 до 0,71. Однако для образцов Cr10 и Cr15, осажденных с высоким содержанием порошка в анодной смеси, наблюдались узкие провалы на кривых коэффициента трения, тогда как у покрытия Cr5 кривая была гладкой. В отношении стали наблюдался высокий уровень шума на графике коэффициента трения, что связано с ее высокой пластичностью и с периодическим отложением и отслоением переносимого между трущимися поверхностями материала [28]. Так, в частности, у образцов Cr10 и Cr15 шум может быть вызван отслоением микроучастков покрытия из-за дефицита пластичной металлической связки.

Результаты испытания покрытий на износ показали, что интенсивность изнашивания находилась в диапазоне 0,76...1,7 · 10⁻⁵ мм³/Нм (рис. 7, б). Она была ниже, чем у стали AISI 304, от 1,6 до 3,7 раз. Наиболее низкие значения износа продемонстрировало покрытие Cr5, что согласуется с данными по коэффициенту трения.

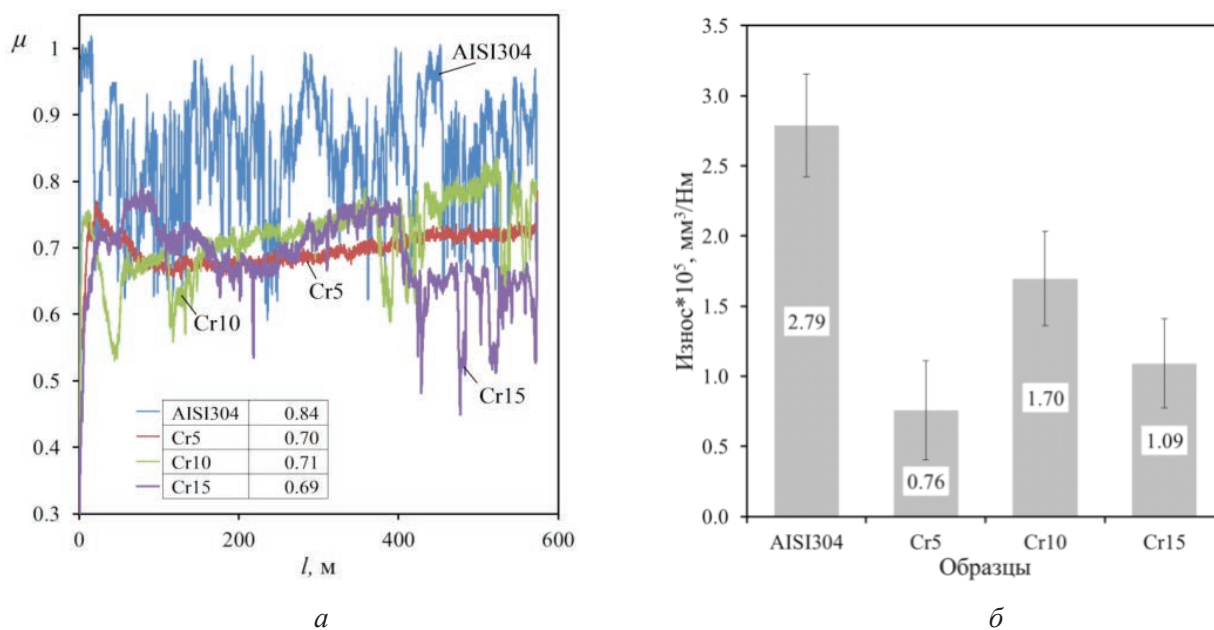


Рис. 7. Динамика коэффициента трения от пути скольжения (а) и приведенный износ (б) покрытий по сравнению с нержавеющей сталью AISI 304

Fig. 7. Dynamics of the coefficient of friction from the sliding path (a) and the wear rate (b) of coatings compared to AISI304 stainless steel

При более высокой концентрации CrB_2 в смеси гранул износ образцов возрастал, что вызвано снижением объема пластичной металлической связки у данных покрытий и нарастающей хрупкостью в условиях трения. Кроме того, при анализе износостойкости образца Cr5 стоит учитывать большую толщину данного покрытия по сравнению с другими образцами, на что указывают данные по привесу катода (рис. 2. а).

Закключение

Были приготовлены металлокерамические Fe-Cr-B покрытия на нержавеющей стали AISI 304 путем ее электроискровой обработки в смеси железных гранул и 5...15 об.% порошка CrB_2 . Наибольший привес катода, а следовательно, и толщина покрытия были зафиксированы при использовании анодной смеси с 5 об.% CrB_2 . Данные рентгенофазового анализа указывают на металлокерамическую структуру покрытий, где роль связки выполняет феррохром, а функцию керамики – фазы Cr_5B_3 , Cr_2B и Fe_{23}B_6 . Бориды образовались в результате полной деструкции CrB_2 при взаимодействии с расплавом железа в условиях электрического разряда. С ростом концентрации CrB_2 в анодной смеси наблюдалось улучшение антикоррозионных свойств Fe-Cr-B

покрытий в 3,5 %-м растворе NaCl и повышение жаростойкости по сравнению со сталью AISI 304 от 5 до 15 раз. Применение электроискровых Fe-Cr-B покрытий на нержавеющей стали AISI 304 позволяет повысить твердость ее поверхности, снизить и стабилизировать коэффициент трения, а также улучшить износостойкость в 3,7 раза.

Список литературы

1. Corrosion resistance of boronized, aluminized, and chromized thermal diffusion-coated steels in simulated high-temperature recovery boiler conditions / A. Mahdavi, E. Medvedovski, G.L. Mendoza, A. McDonald // *Coatings*. – 2018. – Vol. 8, iss. 8. – P. 257. – DOI: 10.3390/coatings8080257.
2. Tribocorrosion behaviour of duplex surface treated AISI 304 stainless steel / A. de Frutos, M.A. Arenas, G.G. Fuentes, R.J. Rodríguez, R. Martínez, J.C. Avelar-Batista, J.J. de Damborenea // *Surface and Coatings Technology*. – 2010. – Vol. 204, iss. 9–10. – P. 1623–1630. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2009.10.039.
3. Ushashri K., Masanta M. Hard TiC coating on AISI304 steel by laser surface engineering using pulsed Nd: YAG laser // *Materials and Manufacturing Processes*. – 2015. – Vol. 30, iss. 6. – P. 730–735. – DOI: 10.1080/10426914.2014.973593.
4. Sahoo C.K., Masanta M. Microstructure and mechanical properties of TiC-Ni coating on AISI304 steel produced by TIG cladding process // *Journal of*

Materials Processing Technology. – 2017. – Vol. 240. – P. 126–137. – DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2016.09.018.

5. Гольишев А.А., Оришнич А.М. Исследование влияния режимов фокусировки лазерного излучения на геометрические и механические свойства металло-керамических треков // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2019. – Т. 21, № 1. – С. 82–92. – DOI: 10.17212/1994-6309-2019-21.1-82-92.

6. The corrosion behaviour of a plasma spraying Al_2O_3 ceramic coating in dilute HCl solution / D. Yan, J. He, J. Wu, W. Qiu, J. Ma // Surface and Coatings Technology. – 1997. – Vol. 89, iss. 1–2. – P. 191–195. – DOI: 10.1016/S0257-8972(96)02862-9.

7. Berger L.-M. Application of hardmetals as thermal spray coatings // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2015. – Vol. 49. – P. 350–364. – DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2014.09.029.

8. Мишигдоржийн У.Л., Сизов И.Г., Полянский И.П. Формирование покрытий на основе бора и алюминия на поверхности углеродистых сталей электронно-лучевым легированием // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2018. – Т. 20., № 2. – С. 87–99. – DOI: 10.17212/1994-6309-2018-20.2-87-99.

9. Microstructure and properties of FeCrB alloy coatings prepared by wire-arc spraying / H.H. Yao, Z. Zhou, Y.M. Wang, D.Y. He, K. Bobzin, L. Zhao, M. Öte, T. Königstein // Journal of Thermal Spray Technology. – 2017. – Vol. 26, iss. 3. – P. 483–491. – DOI: 10.1007/s11666-016-0510-9.

10. Kılıç M. Microstructural characterization of Ni-based B_4C reinforced composite coating produced by tungsten inert gas method // Archives of Metallurgy and Materials. – 2021. – Vol. 66 (3). – P. 917–924. – DOI: 10.24425/amm.2021.136398.

11. Turkoglu T., Ay I. Investigation of mechanical, kinetic and corrosion properties of borided AISI 304, AISI 420 and AISI 430 // Surface Engineering. – 2021. – Vol. 37, iss. 8. – P. 1020–1031. – DOI: 10.1080/02670844.2021.1884332.

12. Nikolenko S.V., Konevtsov L.A., Chigrin P.G. Additive influence of carbon and carbides of vanadium and chrome in anodic tungsten-cobalt materials on their erosive fragility and formation of the alloyed layer at ESA of steels 35 // Materials Science Forum. – Trans Tech Publications, 2020. – Vol. 992. – P. 683–688. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.992.683.

13. Application of Zr-Si-B electrodes for electrospray alloying of Inconel 718 in vacuum, argon and air environment / A.E. Kudryashov, Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, M.I. Petrzehik, E.A. Levashov // CIS Iron and Steel Review. – 2019. – Vol. 18. – P. 46–51. – DOI: 10.17580/cisirs.2019.02.10.

14. A novel method to fabricate composite coatings via ultrasonic-assisted electro-spark powder deposition / H. Zhao, Ch. Gao, X. Wu, B. Xu, Y. Lu, L. Zhu // Ceramics International. – 2019. – Vol. 45, iss. 17. – P. 22528–22537. – DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.07.279.

15. Chandrakant, Reddy N.S., Panigrahi B.B. Electro spark coating of AlCoCrFeNi high entropy alloy on AISI410 stainless steel // Materials Letters. – 2021. – Vol. 304. – P. 130580. – DOI: 10.1016/j.matlet.2021.130580.

16. Shafyei H., Salehi M., Bahrami A. Fabrication, microstructural characterization and mechanical properties evaluation of Ti/TiB/TiB₂ composite coatings deposited on Ti6Al4V alloy by electro-spark deposition method // Ceramics International. – 2020. – Vol. 46, iss. 10. – P. 15276–15284. – DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.03.068.

17. Li C., Ge P., Bi W. Thermal simulation of the single discharge for electro-spark deposition diamond wire saw // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. – 2021. – Vol. 114, iss. 11. – P. 3597–3604. – DOI: 10.1007/s00170-021-07132-0.

18. Бурков А.А. Получение аморфных покрытий электроискровой обработкой стали 35 в смеси железных гранул с CrMoWCBSi порошком // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2019. – Т. 21., № 4. – С. 19–30. – DOI: 10.17212/1994-6309-2019-21.4-19-30.

19. Burkov A.A., Kulik M.A. Wear-resistant and anticorrosive coatings based on chrome carbide Cr_7C_3 obtained by electric spark deposition // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2020. – Vol. 56, iss. 6. – P. 1217–1221. – DOI: 10.1134/S2070205120060064.

20. Kwok D.Y., Neumann A.W. Contact angle measurement and contact angle interpretation // Advances in Colloid and Interface Science. – 1999. – Vol. 81, iss. 3. – P. 167–249. – DOI: 10.1016/S0001-8686(98)00087-6.

21. Comparative analysis of insulating properties of plasma and thermally grown alumina films on electrospray aluminide coated 9Cr steels / N.I. Jamnapara, S. Frangini, J. Alphonsa, N.L. Chauhan, S. Mukherjee // Surface and Coatings Technology. – 2015. – Vol. 266. – P. 146–150. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2015.02.028.

22. Khimukhin S.N., Eremina K.P., Nikolenko S.V. Obtaining of coatings from Ni-Al by electro spark deposition and surface smoothing by ultrasonic plastic deformation // Materials Science Forum. – Trans Tech Publications, 2021. – Vol. 1037. – P. 473–478. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.1037.473.

23. Nikolenko S.V., Syui N.A. Investigation of coatings produced by the electro spark machining method of steel 45 with electrodes based on carbides of tungsten and titanium // Protection of Metals and Physical Chemistry

of Surfaces. – 2017. – Vol. 53, iss. 5. – P. 889–894. – DOI: 10.1134/S207020511705015X.

24. Бурков А.А., Кулик М.А., Крутикова В.О. Характеристика Ti–Si-покрытий на сплаве Ti6Al4V, осажденных электроискровой обработкой в среде гранул // Цветные металлы. – 2019. – № 4. – С. 54–59. – DOI: 10.17580/TSM.2019.04.07.

25. Evaluation of three kinds of MCrAlY coatings produced by electrospark deposition / Y.-j. Xie, D. Wang, M.-s. Wang, W. Ye // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2016. – Vol. 26, iss. 6. – P. 1647–1654. – DOI: 10.1016/S1003-6326(16)64274-7.

26. Effect of mullite film layers on the high-temperature oxidation resistance of AISI 304 stainless

steel / J. Ma, N. Wen, R. Wang, J. Wang, X. Zhang, J. Li, Y. Chen // Coatings. – 2021. – Vol. 11, iss. 8. – P. 880. – DOI: 10.3390/coatings11080880.

27. Beneficial effect of a pre-ceramic polymer coating on the protection at 900 °C of a commercial AISI 304 stainless steel / F. Riffard, E. Joannet, H. Buscail, R. Rolland, S. Perrier // Oxidation of Metals. – 2017. – Vol. 88, iss. 1. – P. 211–220. – DOI: 10.1007/s11085-016-9705-1.

28. Effect of surface topography on formation of squeal under reciprocating sliding / C. Guangxiong, Z. Zhongrong, P. Kapsa, L. Vincent // Wear. – 2002. – Vol. 253, iss. 3–4. – P. 411–423. – DOI: 10.1016/S0043-1648(02)00161-8.

Конфликт интересов

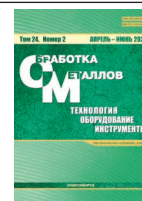
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

© 2022 Авторы. Издательство Новосибирского государственного технического университета. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)



Obrabotka metallov - Metal Working and Material Science

Journal homepage: http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov



Electrospark deposition of chromium diboride powder on stainless steel AISI 304

Alexander Burkov^{1, a, *}, Maria Kulik^{1, b}, Alexander Belya^{1, c}, Valeria Krutikova^{2, d}

¹ Institute of Materials Science of the Khabarovsk Scientific Center of the Far-Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, 153 Tikhookeanskaya, Khabarovsk, 680042, Russian Federation

² Institute of Tectonics and Geophysics, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, 65 Kim Yu Chen street, Khabarovsk, 680000, Russian Federation

^a <https://orcid.org/0000-0002-5636-4669>, burkovalex@mail.ru, ^b <https://orcid.org/0000-0002-4857-1887>, marijka80@mail.ru,
^c <https://orcid.org/0000-0001-8795-3346>, whitewolf-97@mail.ru, ^d <https://orcid.org/0000-0001-9977-2809>, nm32697@gmail.com

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 24 February 2022

Revised: 15 March 2022

Accepted: 23 March 2022

Available online: 15 June 2022

Keywords:

Electrospark deposition
 Stainless steel AISI 304
 Chromium boride
 Wettability
 Corrosion
 Oxidation resistance
 Wear

Acknowledgements

Research were partially conducted at core facility "Structure, mechanical and physical properties of materials".

ABSTRACT

Introduction. Austenitic stainless steel *AISI 304* is the most widely used type of stainless steel. However, it is subject to wear due to relatively low hardness, and also begins to oxidize intensively in air at a temperature above 800 °C. The use of coatings based on chromium boride can improve its tribotechnical properties and oxidation resistance. **The purpose of the work:** to study the effect of chromium diboride concentration in the anode mixture on the structure, wear behavior, oxidation resistance and corrosion properties of electric spark coatings on *AISI 304* steel. **The research methods.** Electric spark treatment of *AISI 304* steel was carried out in a mixture of iron granules with the addition of CrB_2 powder in amount of 5, 10 and 15 vol.%. The structure of the coatings was studied by X-ray analysis, scanning electron microscopy, and electron dispersion spectroscopy analysis. The wear resistance of the coatings was studied under dry friction condition at a load of 10 N. The oxidation resistance test was carried out at a temperature of 900 °C for 100 hours. **Results and Discussion.** According to X-ray analysis, it is shown that under the conditions of electric spark exposure, CrB_2 interacts with iron melt; this has resulted in the formation of chromium and iron borides. Corrosion properties, microhardness, coefficient of friction and wear are investigated in comparison with *AISI 304* steel. Samples with coatings showed a lower corrosion potential and corrosion current density compared to the substrate in 3.5% *NaCl* solution and from 5 to 15 times higher oxidation resistance. The microhardness of the coatings increased from 6.25 to 7.60 GPa with an increase in the addition of chromium diboride in the electrode mixture. The coefficient of friction and the wear rate of all coatings were lower than that of *AISI 304* stainless steel, while the coating prepared with the addition of 5 vol.% chromium diboride had the best tribotechnical characteristics.

For citation: Burkov A.A., Kulik M.A., Belya A.V., Krutikova V.O. Electrospark deposition of chromium diboride powder on stainless steel AISI 304. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2022, vol. 24, no. 2, pp. 78–90. DOI: 10.17212/1994-6309-2022-24.2-78-90. (In Russian).

References

1. Mahdavi A., Medvedovski E., Mendoza G.L., McDonald A. Corrosion resistance of boronized, aluminized, and chromized thermal diffusion-coated steels in simulated high-temperature recovery boiler conditions. *Coatings*, 2018, vol. 8, iss. 8, p. 257. DOI: 10.3390/coatings8080257.
2. Frutos A. de, Arenas M.A., Fuentes G.G., Rodríguez R.J., Martínez R., Avelar-Batista J.C., Damborenea J.J. de. Tribocorrosion behaviour of duplex surface treated AISI 304 stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, 2010, vol. 204, iss. 9–10, pp. 1623–1630. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2009.10.039.

* Corresponding author

Burkov Alexander A., Ph.D. (Physics and Mathematics), Senior researcher
 Institute of Materials Science of the Khabarovsk Scientific Center
 of the Far-Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences,
 153 Tikhookeanskaya,
 680042, Khabarovsk, Russian Federation
 Tel.: 8 (914) 1618954, e-mail: burkovalex@mail.ru

3. Ushashri K., Masanta M. Hard TiC coating on AISI304 steel by laser surface engineering using pulsed Nd:YAG laser. *Materials and Manufacturing Processes*, 2015, vol. 30, iss. 6, pp. 730–735. DOI: 10.1080/10426914.2014.973593.
4. Sahoo C.K., Masanta M. Microstructure and mechanical properties of TiC-Ni coating on AISI304 steel produced by TIG cladding process. *Journal of Materials Processing Technology*, 2017, vol. 240, pp. 126–137. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2016.09.018.
5. Golyshev A.A., Orishich A.M. Issledovanie vliyaniya rezhimov fokusirovki lazernogo izlucheniya na geometricheskie i mekhanicheskie svoystva metallokeramicheskikh trekov [Study of the laser radiation focusing modes effect on geometrical and mechanical properties of metal-ceramic tracks]. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Materials Science*, 2019, vol. 21, no. 1, pp. 82–92. DOI: 10.17212/1994-6309-2019-21.1-82-92.
6. Yan D., He J., Wu J., Qiu W., Ma J. The corrosion behaviour of a plasma spraying Al_2O_3 ceramic coating in dilute HCl solution. *Surface and Coatings Technology*, 1997, vol. 89, iss. 1–2, pp. 191–195. DOI: 10.1016/S0257-8972(96)02862-9.
7. Berger L.-M. Application of hardmetals as thermal spray coatings. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2015, vol. 49, pp. 350–364. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2014.09.029.
8. Mishigdorzhyn U.L., Sizov I.G., Polaynsky I.P. Formirovanie pokrytii na osnove bora i alyuminiya na poverkhnosti uglepodistnykh stalei elektronno-luchevym legirovaniem [Formation of coatings based on boron and aluminum on the surface of carbon steels by electron beam alloying]. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Materials Science*, 2018, vol. 20, no. 2, pp. 87–99. DOI: 10.17212/1994-6309-2018-20.2-87-99.
9. Yao H.H., Zhou Z., Wang Y.M., He D.Y., Bobzin K., Zhao L., Öte M., Königstein T. Microstructure and properties of FeCrB alloy coatings prepared by wire-arc spraying. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2017, vol. 26, iss. 3, pp. 483–491. DOI: 10.1007/s11666-016-0510-9.
10. Kılıç M. Microstructural characterization of Ni-based B_4C reinforced composite coating produced by tungsten inert gas method. *Archives of Metallurgy and Materials*, 2021, vol. 66 (3), pp. 917–924. DOI: 10.24425/amm.2021.136398.
11. Turkoglu T., Ay I. Investigation of mechanical, kinetic and corrosion properties of borided AISI 304, AISI 420 and AISI 430. *Surface Engineering*, 2021, vol. 37, iss. 8, pp. 1020–1031. DOI: 10.1080/02670844.2021.1884332.
12. Nikolenko S.V., Konevtsov L.A., Chigrin P.G. Additive influence of carbon and carbides of vanadium and chrome in anodic tungsten-cobalt materials on their erosive fragility and formation of the alloyed layer at ESA of steels 35. *Materials Science Forum*. Trans Tech Publications, 2020, vol. 992, pp. 683–688. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.992.683.
13. Kudryashov A.E., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Petrzhek M.I., Levashov E.A. Application of Zr-Si-B electrodes for electrospark alloying of Inconel 718 in vacuum, argon and air environment. *CIS Iron and Steel Review*, 2019, vol. 18, pp. 46–51. DOI: 10.17580/cisr.2019.02.10.
14. Zhao H., Gao Ch., Wu X., Xu B., Lu Y., Zhu L. A novel method to fabricate composite coatings via ultrasonic-assisted electro-spark powder deposition. *Ceramics International*, 2019, vol. 45, iss. 17, pp. 22528–22537. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.07.279.
15. Chandrakant, Reddy N.S., Panigrahi B.B. Electro spark coating of AlCoCrFeNi high entropy alloy on AISI410 stainless steel. *Materials Letters*, 2021, vol. 304, p. 130580. DOI: 10.1016/j.matlet.2021.130580.
16. Shafyei H., Salehi M., Bahrami A. Fabrication, microstructural characterization and mechanical properties evaluation of Ti/TiB/TiB₂ composite coatings deposited on Ti6Al4V alloy by electro-spark deposition method. *Ceramics International*, 2020, vol. 46, iss. 10, pp. 15276–15284. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.03.068.
17. Li C., Ge P., Bi W. Thermal simulation of the single discharge for electro-spark deposition diamond wire saw. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2021, vol. 114, iss. 11, pp. 3597–3604. DOI: 10.1007/s00170-021-07132-0.
18. Burkov A.A. Poluchenie amorfnykh pokrytii elektroiskrovoi obrabotkoi stali 35 v smesi zheleznykh granul s CrMoWCBSi poroshkom [Production amorphous coatings by electrospark treatment of steel 1035 in a mixture of iron granules with CrMoWCBSi powder]. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Materials Science*, 2019, vol. 21, no. 4, pp. 19–30. DOI: 10.17212/1994-6309-2019-21.4-19-30.
19. Burkov A.A., Kulik M.A. Wear-resistant and anticorrosive coatings based on chrome carbide Cr_7C_3 obtained by electric spark deposition. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2020, vol. 56, iss. 6, pp. 1217–1221. DOI: 10.1134/S2070205120060064.

20. Kwok D.Y., Neumann A.W. Contact angle measurement and contact angle interpretation. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1999, vol. 81, iss. 3, pp. 167–249. DOI: 10.1016/S0001-8686(98)00087-6.
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, vol. 266, pp. 146–150. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2015.02.028.
22. Khimukhin S.N., Eremina K.P., Nikolenko S.V. Obtaining of coatings from Ni-Al by electro spark deposition and surface smoothing by ultrasonic plastic deformation. *Materials Science Forum*. Trans Tech Publications, 2021, vol. 1037, pp. 473–478. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.1037.473.
23. Nikolenko S.V., Syui N.A. Investigation of coatings produced by the electrospark machining method of steel 45 with electrodes based on carbides of tungsten and titanium. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2017, vol. 53, iss. 5, pp. 889–894. DOI: 10.1134/S207020511705015X.
24. Burkov A.A., Kulik M.A., Krutikova V.O. Characteristics of Ti–Si coatings on Ti6Al4V alloy subjected to electrospark granules deposition. *Tsvetnye metally*, 2019, no. 4, pp. 54–59. DOI: 10.17580/tsm.2019.04.07. (In Russian).
25. Xie Y.-j., Wang D., Wang M.-s., Ye W. Evaluation of three kinds of MCrAlY coatings produced by electrospark deposition. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, vol. 26, iss. 6, pp. 1647–1654. DOI: 10.1016/S1003-6326(16)64274-7.
26. Ma J., Wen N., Wang R., Wang J., Zhang X. Li J., Chen Y. Effect of mullite film layers on the high-temperature oxidation resistance of AISI 304 stainless steel. *Coatings*, 2021, vol. 11, iss. 8, p. 880. DOI: 10.3390/coatings11080880.
27. Riffard F., Joannet E., Buscail H., Rolland R., Perrier S. Beneficial effect of a pre-ceramic polymer coating on the protection at 900 °C of a commercial AISI 304 stainless steel. *Oxidation of Metals*, 2017, vol. 88, iss. 1, pp. 211–220. DOI: 10.1007/s11085-016-9705-1.
28. Guangxiong C., Zhongrong Z., Kapsa P., Vincent L. Effect of surface topography on formation of squeal under reciprocating sliding. *Wear*, 2002, vol. 253, iss. 3–4, pp. 411–423. DOI: 10.1016/S0043-1648(02)00161-8.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

© 2022 The Authors. Published by Novosibirsk State Technical University. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).