

# Создание и исследование новых электродных материалов с самофлюсующимися добавками для повышения эффективности механизированного электроискрового легирования

С. В. Николенко<sup>а</sup>, А. Д. Верхотуров<sup>б</sup>, Н. А. Сүй<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки,  
Институт материаловедения ХНЦ ДВО РАН,  
ул. Тихоокеанская, 153, г. Хабаровск, 680042, Россия

<sup>б</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки,  
Институт водных и экологических проблем ДВО РАН,  
ул. Ким-Ю-Чена, 65, г. Хабаровск, 680000, Россия  
e-mail: [nikola1960@mail.ru](mailto:nikola1960@mail.ru)

Рассмотрены аспекты увеличения эффективности процесса электроискрового легирования на механизированной установке электродными материалами на основе карбида вольфрама с самофлюсующимися добавками. Определены технология и параметры электроискрового легирования для получения наноструктурированного покрытия размером менее 100 нм, что было установлено методами атомно-силовой микроскопии.

*Ключевые слова:* электроискровое легирование, эффективность процесса, электродные материалы с самофлюсующимися добавками, наноструктурирование поверхностного слоя.

УДК 621.09

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время на практике в качестве легирующего электрода используют преимущественно некоторые металлы и твердые сплавы на основе карбидов вольфрама и титана. Однако они не всегда удовлетворяют требованиям, предъявляемым к электродным материалам (ЭМ) для ЭИЛ в связи с их высокой эрозийной стойкостью и большой стоимостью [1–4]. Для большей эффективности и масштабности применения электроискровых покрытий требуется создание специальных электродных материалов с учетом специфики их поведения в условиях искрового разряда, а также при прямом комплексном использовании минерального сырья (МС). Исследования в области электродного материаловедения до работ Г.В. Самсонова и А.Д. Верхотурова носили разрозненный, несистематичный характер, не были разработаны критерии выбора и принципы создания ЭМ [5, 6]. Однако эксперименты этих исследователей не исчерпали проблему создания новых композиционных материалов, особенно высокоэффективных ЭМ с низкой себестоимостью, а также для формирования качественного легированного слоя (ЛС) с высокими физико-химическими и эксплуатационными свойствами.

Новым перспективным направлением в области ЭИЛ, развивающимся в Институте материаловедения ХНЦ ДВО РАН, является комплексный методологический подход, учитывающий

влияние как состава ЭМ, так и технологии электроискровой обработки на состав, структуру и свойства ЛС [1]. В этой связи для решения задачи повышения эффективности процесса ЭИЛ и получения требуемых характеристик покрытий наряду с созданием многокомпонентных ЭМ актуальной также считается разработка способов формирования ЭИЛ покрытий и нового оборудования для их технической реализации.

В связи с этим цель работы – создание новых электродных материалов на основе карбида вольфрама с самофлюсующимися добавками для повышения эффективности процесса механизированного ЭИЛ.

## МЕТОДИКИ, ОБОРУДОВАНИЕ И МАТЕРИАЛЫ

Работа выполнялась в соответствии с разработанной общей методологической схемой, приведенной на рис. 1. При этом предполагалось, что введение в состав твердого сплава самофлюсующихся добавок повысит эффективность процесса эрозии, формирования легированного слоя и его свойств. Ожидалось, что механизированное электроискровое легирование с жестким режимом также повысит эффективность процесса ЭИЛ. Эта схема может служить базой для создания электродных материалов с различными добавками, в том числе минерального и другого сырья. В данной работе используются только самофлюсующиеся добавки.

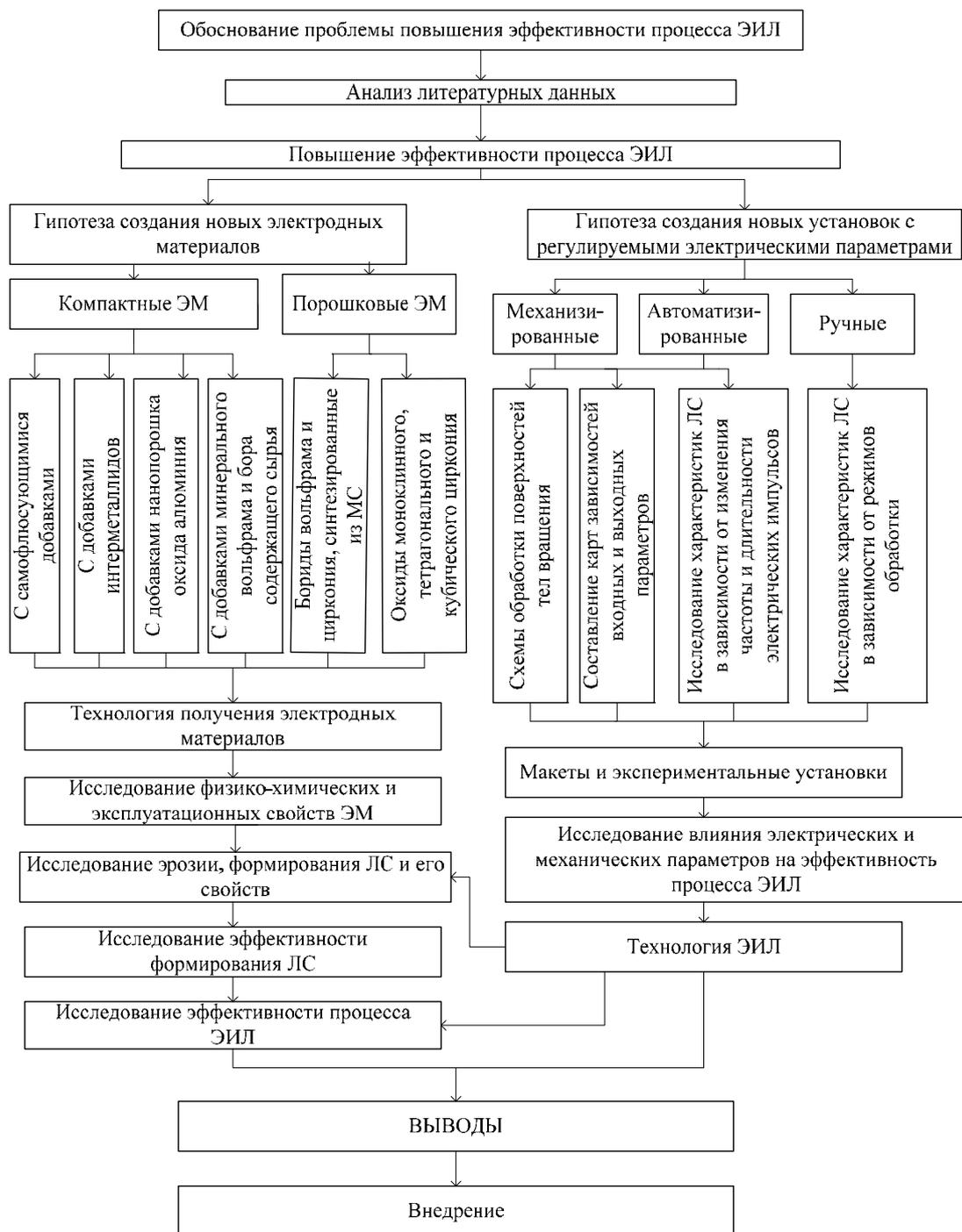


Рис. 1. Методологическая схема повышения эффективности процесса электроискрового легирования.

Электродные материалы на основе карбида вольфрама изготавливали традиционными методами порошковой металлургии. Порошок WC-Co со средним размером 2,4 мкм смешивался с самофлюсующимися добавками и металлами, образующими с материалом катода неограниченно твёрдые растворы (Ni-Cr-B-Si) в планетарной шаровой мельнице Retsch PM 400 в течение 15 мин при частоте 250 об/мин (отношение массы шаров к материалу 4:1). Затем данные смеси спрессовывались под давлением 145 МПа. Спекание производилось в вакууме при давлении 10 Па. Выдержка при температуре 1440°C соста-

вила 1 ч. Охлаждение производилось со скоростью 50°C/мин. Полученные образцы ЭМ были отшлифованы и отполированы до зеркального состояния. Их микроструктура исследовалась на растровом электронном микроскопе EVO 40.

Металлографический анализ шлифов электродов и легированных слоёв проводился на микроскопе ММР-2Р, диорометрический – на микротвердомере ПМТ-3М с нагрузкой 50 Н. Гранулометрический анализ продуктов эрозии осуществлялся по методике [7] на микроскопе МБС-10. Фазовый состав покрытий исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра

ДРОН-7 в  $\text{Cu K}\alpha$ -излучении. Дифрактограммы расшифровывали с помощью программного обеспечения PDWin. Фазовый анализ осуществляли также посредством просвечивающего электронного микроскопа ZEISS Libra-120, оснащенного HAADF-детектором и энергетическим  $\Omega$ -фильтром. Исследования проходили в режимах на просвет, темного поля и электронной микродифракции. Образцы для просвечивающей микроскопии подготавливались методом электролитической полировки и ионным травлением. Использовались также рентгеновский анализатор «JСХА-733», микроанализатор «МАР-3» и масс-анализатор «ЭМАЛ-2». Топография поверхности ЭМ изучалась на атомно-силовом микроскопе (АСМ) системы ЗНЛ NTEGRA. Микроскопические исследования проводились на АСМ Aist-NT SmartSPM, комбинационное рассеяние света изучалось на микроспектрометре OmegaScore, интегрированном с Aist-NT SmartSPM.

В процессе ЭИЛ определялось изменение массы катода – стали 35 и эрозии анодов – стандартного твердого сплава ВК8 и материала на основе карбида вольфрама с добавками 5, 10 и 20 вес.% Ni–Cr–B–Si (в зависимости от удельного времени легирования) и различными электрическими параметрами.

Легированные слои наносились на типовой механизированной установке с вращающимся торцевым электродом типа «Элитрон-101». Обработка велась электрическими импульсами от специально разработанного генератора импульсов модели “IMES” с возможностью управления от встроенного контроллера или внешнего компьютерного устройства при электрических параметрах, приведенных в табл. 1 [8].

Исследовали временные зависимости суммарных и удельных эрозий анода, а также суммарных и удельных привесов катода. Эффективность процесса формирования ЛС рассчитывалась по формуле  $\gamma = \Sigma \Delta_k K_{cp} t_x$  ( $\text{см}^3 \cdot \text{мин}$ ). Здесь  $t_x$  – порог хрупкого разрушения ЛС, то есть время обработки, после которого возникает отрицательный удельный привес катода,  $K_{cp}$  – коэффициент переноса материала за время  $t_x$ , равный отношению  $K_{cp} = \Delta_k / \Delta_a$ , где  $\Delta_k$  и  $\Delta_a$  – привес катода и эрозия анода за каждую последующую минуту легирования соответственно.

Образцы на износостойкость после ЭИЛ исследовались по стандартной методике. Испытания проводили по схеме «вал-колодка» на машине трения МТ-22П при нагрузке 100 Н и скорости скольжения 0,025 м/с в условиях трения без смазки. Материалом контртела служила закалённая сталь 40Х (HRC 58-60). Износ образцов определяли через каждый километр пути трения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Электродные материалы на основе карбида вольфрама*

На основании ранее разработанных принципов создания ЭМ для ЭИЛ разработаны новые электроды, обеспечивающие эффективность этого процесса за счёт введения в состав шихты самофлюсующихся добавок и металлов, образующих с материалом катода неограниченно твёрдые растворы [1, 3].

Микроструктура электродных материалов представлена на рис. 2а.

Расшифровка рентгенограмм показала, что в электродном материале на основе карбида вольфрама с добавками Ni–Cr–B–Si, кроме основной фазы WC, содержится фаза  $\text{Co}_2\text{C}$ , появляются бориды никеля, а также карбиды кремния. Электронограммы просвечивающей микроскопии подтвердили присутствие карбидов вольфрама (рис. 2б), наличие боридов никеля (рис. 2в) – NiB,  $\text{Ni}_2\text{B}$ ,  $\text{Ni}_3\text{B}$ , а также выявили присутствие силицидов никеля.

Исследования топографии поверхности спеченного электрода методом атомно-силовой микроскопии показали, что использование добавки самофлюсующихся порошков снижает размер пор в электродном материале, при этом их объём сохраняется (рис. 3).

### *Физико-химические и эксплуатационные характеристики покрытий на основе карбида вольфрама, полученные методом ЭИЛ*

В табл. 2 приведены параметры процесса ЭИЛ стали 35 исследуемыми ЭМ. Как видно из таблицы, максимальная эффективность этого процесса достигнута при упрочнении стали 35 сплавом ВК8 с 20% добавкой Ni–Cr–B–Si, она увеличилась более чем в 5 раз по сравнению со стандартным сплавом ВК8 при длительности импульсов 80 мкс. При легировании за 10 мин/ $\text{см}^2$  порог хрупкого разрушения не достигался для разработанных ЭМ с 10 и 20% добавкой Ni–Cr–B–Si.

В табл. 3 приведены выборочные данные гранулометрического состава продуктов эрозии. На рис. 4 показан вид продуктов эрозии, полученных при ЭИЛ стали 35 новыми электродными материалами на основе твёрдого сплава ВК8 с самофлюсующимися добавками.

В соответствии с данными табл. 3 можно отметить, что с увеличением содержания самофлюсующейся добавки существенно увеличивается количество жидкофазной составляющей – с 43% для стандартного сплава до 90% для сплава

Таблица 1. Электрические параметры установки электроискрового легирования IMES

Электрические параметры	Длительность искровых разрядов, мкс				
	10	20	40	60	80
$I_p$ , А	160	180	195	210	225
$U$ , В	40	40	40	40	40
Частота импульсов, Гц	500	500	500	500	500
Скважность	200	100	50	33	25
$E$ , Дж	0,2	0,72	3,12	7,6	14,4

Примечание.  $I_p$  – рабочий ток;  $U$  – напряжение;  $E$  – максимальная энергия разряда.

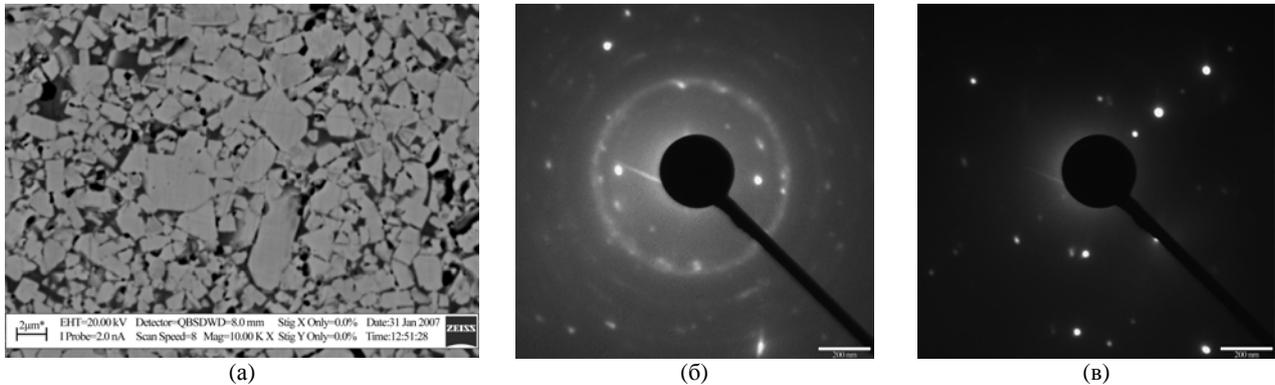


Рис. 2. Микроструктура электрода на основе карбида вольфрама с самофлюсующимися добавками Ni–Cr–B–Si: (а) WC-8%Co + 10% Ni–Cr–B–Si; (б) электронная дифрактограмма карбида вольфрама; (в) электронная дифрактограмма бориды никеля.

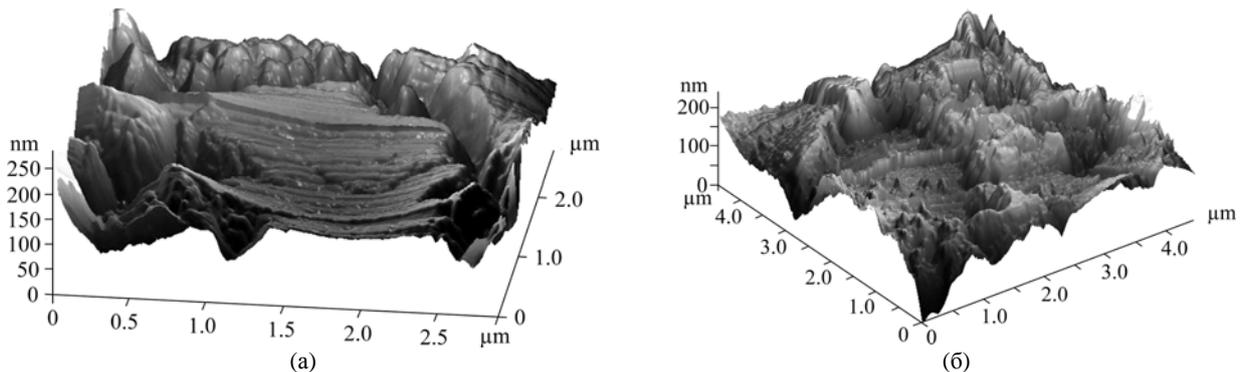


Рис. 3. Топография спеченного электрода на основе WC: (а) без добавки; (б) с 10% добавкой самофлюсующихся порошков.

с самофлюсующейся добавкой, что положительно сказывается на формировании ЛС.

С помощью просвечивающего электронного микроскопа были проведены дополнительные исследования частицы продуктов эрозии, размер которых составлял несколько нанометров. Электрограммы просвечивающей микроскопии показали наличие частиц размером от 5 до 20 нм (рис. 5), а также оксида кобальта, С, О, Fe, Со.

Исследования микроструктуры ЛС, которая также зависит от состава легирующего сплава, показали, что с увеличением количества самофлюсующей добавки в последнем повышаются сплошность и толщина ЛС (табл. 4). Максимальное значение микротвёрдости наблюдается при содержании добавки 10–20% (рис. 6). Дальнейшее увеличение добавки снижает микротвёрдость. Микроструктура ЛС двухфазная и состоит из белой и серой фаз. Серая фаза находится в виде отдельных участков в белой фазе. Ее со-

держание увеличивается с повышением количества добавки в сплаве. Белый слой (БС) располагается светлой каймой вдоль границ основы, ниже которой образуется зона технического влияния (ЗТВ). Микротвёрдость ЛС уменьшается от серой фазы к белой и далее к материалу основы. Максимальные значения микротвёрдости  $H_{\mu}^{100}$  серой фазы в ЛС (21–30 ГПа) и белой (22–23 ГПа) получены ЭИЛ сплавом с 10 масс.% добавки Ni–Cr–B–Si.

Таким образом, показано, что в покрытиях, полученных ЭИЛ новыми гетерофазными электродными материалами, образуется серая фаза более высокой микротвёрдости, чем микротвёрдость БС, характерного для электроискровых покрытий из сплава ВК8, для которого величина  $H_{\mu}^{100} = 16–18$  ГПа (время легирования 7–8 мин/см<sup>2</sup>).

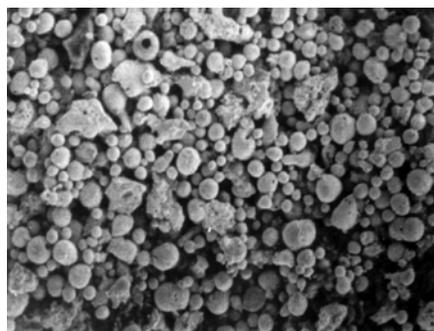
Исследования АСМ (рис. 7) показали, что при ЭИЛ ЭМ на поверхности ЛС образуется нано-

**Таблица 2.** Параметры процесса механизированного ЭИЛ стали 35 («Элитрон-101», «IMES» (частота 500 Гц, длительностью 20–80 мкс, напряжение 50 В, ток 160–225 А),  $H_{II}$  основы стали 35 – 1,99–2,4 ГПа), электроды ВК8, ВК8 + 5% Ni–Cr–B–Si, ВК8 + 10% Ni–Cr–B–Si, ВК8 + 20% Ni–Cr–B–Si

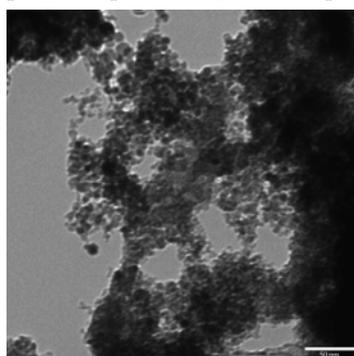
Длительность, мкс	$\Sigma \Delta k \cdot 10^{-4} \text{ см}^3$ за время $t_x$	$\Sigma \Delta a \cdot 10^{-4} \text{ см}^3$ за время $t_x$	$t_x$ , мин	$K_{cp}$ , мин <sup>-1</sup>	$\gamma \cdot 10^{-4} \text{ см}^3 \text{ мин}$
Электрод ВК8, частота 500 Гц					
20	3,31	5,65	10	0,59	19,53
40	6,03	10,89	10	0,55	33,17
60	7,61	14,34	9	0,53	36,3
80	8,1	13,12	7	0,62	35,15
Электрод ВК8 + 5% Ni–Cr–B–Si, частота 500 Гц					
20	5,43	8,64	10	0,63	34,21
40	10,03	12,89	10	0,78	78,23
60	15,61	18,34	10	0,85	132,69
80	17,11	20,98	8	0,82	112,24
Электрод ВК8 + 10% Ni–Cr–B–Si, частота 500 Гц					
20	7,26	9,38	10	0,77	55,90
40	12,69	16,34	10	0,78	98,98
60	14,75	18,85	10	0,78	115,05
80	17,75	20,25	10	0,88	156,2
Электрод ВК8 + 20% Ni–Cr–B–Si, частота 500 Гц					
20	9,92	11,77	10	0,84	83,33
40	15,46	19,85	10	0,78	120,59
60	18,54	21,23	10	0,87	161,3
80	23,54	26,69	10	0,88	207,15

**Таблица 3.** Гранулометрический состав продуктов эрозии

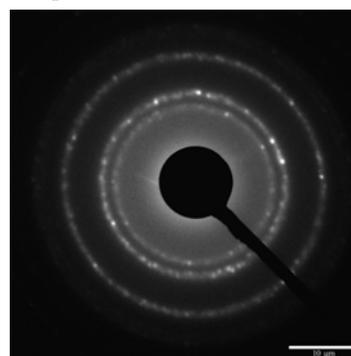
Материал анода	Шарообразные частицы		Частицы хрупкого разрушения	
	Ø, мкм	содер., %	размер, мкм	содер., %
ВК8	12–150	43	20–550	57
ВК8 + 5% Ni–Cr–B–Si	10–80	71	25–490	29
ВК8 + 10% Ni–Cr–B–Si	8–70	90	25–495	10



**Рис. 4.** Продукты эрозии, полученные при ЭИЛ стали 35 электродным материалом ВК8 + 10% Ni–Cr–B–Si (×200).



(а)

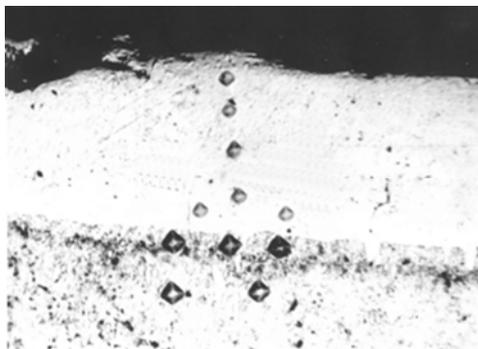
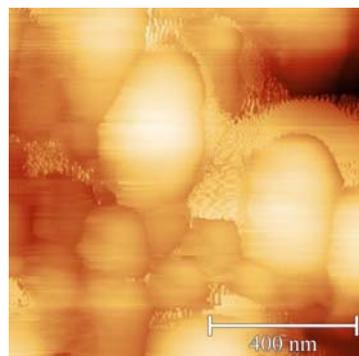
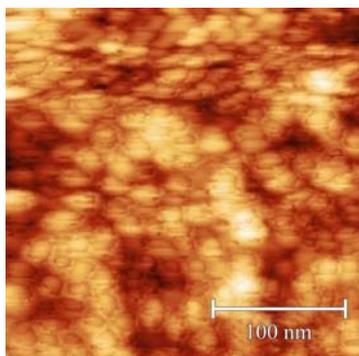


(б)

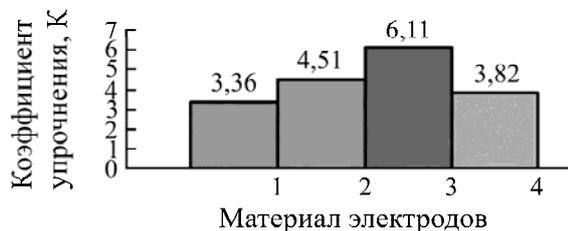
**Рис. 5.** Микроструктура продуктов эрозии электрода на основе карбида вольфрама с самофлюсующимися добавками Ni–Cr–B–Si: (а) WC-8%Co + 10% Ni–Cr–B–Si; (б) электронная дифрактограмма оксида кобальта.

**Таблица 4.** Характеристики покрытий, полученных при ЭИЛ стали 45 ( $H_{\mu}^{очн}$  стали 35 – 5 ГПа)

Добавка	Масс.% добавки	Толщина покрытий $\pm 5$ мкм	Сплошность $\pm 10\%$	$H_{\mu}$ , ГПа		$K_{упр}$
				БС	СС	
ВК8	–	20	85	16,8	Отсутствует	3,36
Ni–Cr–B–Si	5	40	95	22,55	21,35	4,51/4,27
	10	89	99	23,57	30,55	4,71/6,11
	20	98	99	Отсутствует	19,09	3,82

**Рис. 6.** Характерный вид микроструктуры ЛС, полученного после ЭИЛ стали 35 материалом на основе твёрдого сплава ВК8 с добавкой 20% Ni–Cr–B–Si ( $\times 700$ ).**Рис. 7.** АСМ изображение покрытия ЭИЛ.

структура с размерами несколько сотен нанометров. На рис. 8 представлена гистограмма коэффициента упрочнения ЛС. Из данных гистограммы видно, что максимальный эффект упрочнения подложки достигается при упрочнении электрода с 5–10% добавки для сплава на основе WC–Co.

**Рис. 8.** Коэффициент упрочнения стали 45 ЭМ на основе карбида вольфрама. Материал электродов: 1 – ВК8; 2 – ВК8 + 5% Ni–Cr–B–Si; 3 – ВК8 + 10% Ni–Cr–B–Si; 4 – ВК8 + 20% Ni–Cr–B–Si.

Полуколичественный микрорентгеноспектральный анализ ЛС электродных материалов со связкой Ni–Cr–B–Si (5%) установил присутствие Fe, Cr, Mn, Co, Si, W с концентрациями: Cr – 8,7%, Ni – 22,8%. Элементный анализ показал наличие Fe, W, Ni, Co, Cr, Mn, B, Si, C в ЛС

при ЭИЛ ЭМ с 20% добавкой Ni–Cr–B–Si (элементы указаны в порядке убывания).

По данным РФА, в результате легирования на поверхности катода образуется белый слой в виде механической смеси WC, полуторного карбида  $W_2C$ , интерметаллидов  $Fe_3W_3C$ ,  $Co_6W_6C$ , а также ЗТВ. Толщина БС и ЗТВ зависят от состава ЭМ. С увеличением количества добавки в покрытиях формируется серый слой, который слабо травится. В ЛС обнаружены также  $\alpha$ -Fe и оксиды  $Fe_2O_3$  и  $WO_3$ . Возникновение в покрытии  $\alpha$ -Fe и тройного карбида вольфрама с железом  $Fe_3W_3C$ , видимо, обусловлено микрометаллургическими процессами на катоде, перемешиванием и химическими реакциями компонентов ЭМ с материалом катода. Фаза  $W_2C$  образуется в результате диссоциации фазы WC.

Исследование износостойкости ЛС показало, что при небольшом пути трения-скольжения (1–3 км) в общем случае наблюдается небольшой износ (1–5 мкм). При большем пути трения наилучшие результаты имеют покрытия с 20 мас.% добавки Ni–Cr–B–Si, которая улучшает

износостойкость материала подложки в 5 и более раз по сравнению с покрытием из твёрдого сплава ВК8 (рис. 9). Материал электродов: 1 – 20% Ni–Cr–B–Si; 2 – 5% Ni–Cr–B–Si; 3 – 10% Ni–Cr–B–Si; 4 – ВК8.



Рис. 9. Гистограмма относительного износа стали 35 после ЭИЛ электродами на основе карбида вольфрама.

## ВЫВОДЫ

1. Создан новый электродный материал на основе карбида вольфрама, содержащий металлы, образующие с материалом катода неограниченно твердые растворы и самофлюсующиеся добавки, разупрочняющие электродный материал с целью увеличения эффективности процесса ЭИЛ и способствующие:

- снижению образования оксидных/нитридных фаз и предотвращению охрупчивания ЛС (В, Si и т.д.);
- обеспечению лучшего взаимодействия материалов электродов и лучших условий формирования ЛС за счет максимальной диффузии легирующих элементов анода в катод;
- улучшению эксплуатационных характеристик ЛС (износостойкости, жаростойкости и т.д.).

2. Доказано на примере электродного материала из карбида вольфрама с самофлюсующимися добавками, что учет взаимосвязей состава – структуры – свойств – технологии в процессе электроискрового нанесения позволяет сформировать легированный слой с микротвёрдостью, существенно превосходящей ее величину для типового сплава ВК8.

3. Определены технологические режимы и параметры электроискрового нанесения наноструктурированных покрытий (напряжение 40 В, частота следования импульсов 500 Гц, длительность разряда от 40 до 80 мкс), которые сформированы из жидкой фазы, на 70–90% представлены сферическими частицами и обладают комплексом повышенных эксплуатационных и функциональных характеристик.

4. Максимальная эффективность процесса ЭИЛ достигнута при упрочнении стали 35 сплавом ВК8 с 20% добавкой Ni–Cr–B–Si более чем в

5 раз по сравнению со стандартным сплавом ВК8 при длительности импульсов 80 мкс. При легировании за 10 мин/см<sup>2</sup> порог хрупкого разрушения не достигался для разработанных ЭМ с 10 и 20% добавкой Ni–Cr–B–Si.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Николенко С.В. *Новые электродные материалы для электроискрового легирования*. Владивосток: Дальнаука, 2005. 219 с.
2. Верхотуров А.Д., Гордиенко П.С., Достовалов В.А. и др. *Высокоэнергетическое локальное воздействие на вольфрамсодержащие материалы и металлы*. Владивосток: Изд-во Дальневосточного федерального университета, 2012. 472 с.
3. Николенко С.В. Повышение эффективности применения функциональных электроискровых покрытий на сталях и титановых сплавах путем создания электродных материалов с минеральными и самофлюсующимися добавками. *Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук*. Комсомольск-на-Амуре. 2013. 44 с.
4. Zamulaeva E.I., Levashov E.A., Kudryashov A.E. Electrospark Coatings Deposited onto an Armcro Iron Substrate with Nano- and Microstructured WC–Co Electrodes: Deposition Process, Structure, and Properties. *Surf Coat Tech.* 2008, **202**, 3715–3722.
5. Самсонов Г.В., Верхотуров А.Д., Бовкун Г.А., Сычѳв В.С. *Электроискровое легирование металлических поверхностей*. Киев: Наукова думка, 1978. 220 с.
6. Самсонов Г.В., Верхотуров А.Д. Влияние межэлектродной среды на эрозию материала анода при электроискровом легировании. *ЭОМ*. 1974, (1), 33–35.
7. Намитоков К.К. Об агрегатном состоянии, составе и строении продуктов электрической эрозии металлов. *Физические основы электроискровой обработки материалов*. М.: Наука, 1966. С. 86–109.
8. Николенко С.В., Бурков А.А. Некоторые аспекты механизированного электроискрового легирования стали вращающимся торцевым электродом твердыми сплавами с различной частотой и длительностью электрических импульсов. *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2011, (5), 21–27.

Поступила 06.03.14

## Summary

The article considers the aspects of raising the efficiency of the process of electrospark alloying on the mechanised installation by tungsten carbide electrode materials with self-fluxing additives. Technological modes and parameters of electrospark alloying of nanostructured coatings are defined, formation of nanostructures in a surface layer of 100 nm is established by the atomic force microscopy.

*Keywords: electrospark alloying, process efficiency, electrode materials with self-fluxing additives, nanostructuring of the surface layer.*