

О применении дисперсионно-твердеющих СВС-электродных материалов на основе карбида (Ti, Zr)C в технологии электроискрового легирования

О. С. Манакова, А. Е. Кудряшов, Е. А. Левашов

ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Ленинский проспект, 4, г. Москва, 119049, Россия,
e-mail: manakova_ol@mail.ru, aekudr@rambler.ru, levashov@shs.misis.ru

Проводилось изучение кинетики массопереноса дисперсионно-твердеющих электродных материалов Ti-Zr-C-связка в процессе ЭИЛ, а также исследование структуры, состава и свойств сформированных покрытий. В качестве материалов подложки (катодов) использовали титановый сплав марки ВТЗ-1 и инструментальную штамповую сталь марки Х12МФ. Покрытия наносили на универсальном стенде марки «ALIER-METAL 2002» при двух различных частотно-энергетических режимах (соответственно 0,06 и 0,12 Дж). Были изучены состав и структура полученных покрытий. Покрытия являются многофазными и состоят из сложного карбида (Ti, Zr)C и твердых растворов на основе α -Ti и β -Ti (при нанесении на титановую подложку) или α -Fe и γ -Fe (для покрытий на стали). Для полученных покрытий определены толщина, сплошность, микротвердость, шероховатость, жаростойкость и трибологические свойства. Покрытия характеризуются высокой сплошностью до 100%, толщиной 10–18 мкм и микротвердостью до 11,8 ГПа. Электроискровая обработка способствует увеличению износостойкости и повышению жаростойкости образцов из титанового сплава ВТЗ-1 и стали Х12МФ.

Ключевые слова: дисперсионно-твердеющие электродные материалы, электроискровое легирование (ЭИЛ), кинетика массопереноса, фазовый состав, структура, жаростойкость, трибологические свойства.

УДК 621.9.048.4

ВВЕДЕНИЕ

Успешное развитие машиностроения неразрывно связано с расширением эксплуатационных характеристик ответственных деталей машин и механизмов путем нанесения на их поверхность защитных функциональных покрытий.

Технология электроискрового легирования (ЭИЛ) [1–3] широко применяется для обработки изделий из металлов (сплавов), в том числе титановых сплавов и сталей [4–13]. К достоинствам технологии ЭИЛ относятся высокая адгезия покрытий, относительная простота применяемого оборудования, экологическая чистота и низкая энергоемкость процесса, а также быстрая окупаемость вложенных инвестиций.

Широко применяемые в качестве электродных материалов вольфрамсодержащие твердые сплавы марок ВК, ТК, ТТК не всегда обеспечивают необходимые эксплуатационные характеристики изделий [14]. В связи с этим проводятся исследования по получению новых составов электродных материалов, в том числе с помощью метода СВС (самораспространяющийся высокотемпературный синтез) [14–17]. Модифицирование структуры СВС-электродных материалов приводит к увеличению протяженности межзеренных границ электродного материала, что бла-

гоприятно влияет как на кинетику процесса формирования покрытия, так и на его эксплуатационные свойства [14, 18–24]. Опыт по упрочнению штампового оборудования на различных предприятиях [25] показывает, что наличие ЭИЛ-покрытия из электродных материалов марки СТИМ гарантированно повышает стойкость штампов из стали марки Х12МФ в два и более раз.

В работе [26] показано, что СВС-сплавы в системе Ti-Zr-C в результате термообработки претерпевают структурное расслоение, при котором пересыщенный твердый раствор титаноциркониевого карбида распадается на две карбидные фазы на основе TiC и ZrC. Это способствует уменьшению размера карбидных зерен, увеличивает общую долю границ раздела фаз и ведет к повышению эрозионной способности материала. В связи с чем сплавы на основе Ti-Zr-C могут быть перспективны для использования в качестве электродных материалов для технологии ЭИЛ.

Цель данной работы – изучение кинетики массопереноса дисперсионно-твердеющих электродных материалов Ti-Zr-C-связка в процессе ЭИЛ, а также исследование структуры, состава и свойств сформированных покрытий.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве расходуемых электродных материалов (анодов) использовали СВС-сплавы на основе титаноциркониевого карбида (элементный состав: 58,6% Ti – 32,1% Zr – 9,3% C) с жаропрочной металлической связкой (*H*) (элементный состав: 64,0% Ni + 24,6% Co + 6,4% Al + 5,0% Cr) [26]. Составы электродных материалов зарегистрированы в ФГУП «Стандартинформ» в виде ТУ (ТУ 1984-027-11301236-2008). Данные материалы получили название КТЦ (карбид титаноциркониевый). В работе применяли электроды марки КТЦ 1-1-5 (состав (Ti, Zr)C+5% связки), КТЦ 1-1-20 ((Ti, Zr)C+20% связки) и КТЦ 1-1-30 ((Ti, Zr)C+30% связки), где первая цифра обозначает номер состава титано-циркониевого карбида (1), вторая – номер связки (1), третья цифра – количество связки.

В качестве материалов подложки (катодов) использовали титановый сплав марки ВТ3-1 (ГОСТ 19807-91) и инструментальную штамповую сталь марки Х12МФ (ГОСТ 5950-2000).

Покрывают наносили на универсальном стенде марки «ALIER-METAL 2002» при двух различных частотно-энергетических режимах (соответственно 0,06 и 0,12 Дж). Формирование покрытий осуществлялось в ручном режиме на воздухе при варьировании силы тока (240 и 120 А) и частоты (1000 и 500 Гц) импульсных разрядов, при отсутствии синхронизации импульсов тока с частотой касания электрода с деталью (схема независимого генератора). Длительность импульсных разрядов составляла 25 мкс, частота вибрации электрода (анода) – 600 Гц.

Кинетику массопереноса (суммарную эрозию анода $\sum \Delta a$ и суммарный привес катода $\sum \Delta k$) определяли по методике, описанной в [1].

Размер образцов для исследований составлял 10×10×5 мм, площадь обрабатываемой поверхности – 1 см².

Изготовление шлифов для структурных исследований проводили на полировальной машине фирмы «Struers» «RotoPol-21» с приставкой для работы в автоматическом режиме «RotoForge» с применением суспензий с дисперсностью поликристаллических алмазов 6, 3, 1 мкм по методике, описанной в [27].

Плотность материалов электродов определяли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 25281-82. Теплоемкость электродов измеряли на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1, теплопроводность – на анализаторе теплопроводности Netzsch LFA 447 NanoFlash. Толщину и сплошность покрытий определяли на оптических микроскопах «Neophot-32» и «Axiovert 25 CA» (Carl Zeiss AG)

с системой анализа изображений «Видеотест», микротвердость – на приборе ПМТ-3 при нагрузке 50 г (ГОСТ 9450-76). Измерение шероховатости (параметр R_a – среднее арифметическое отклонение профиля) проводили на профилографе-профилометре «Абрис-ПМ 7». Структуру и состав электроискровых покрытий изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JSM-6480LV фирмы «JEOL» с системой микрорентгеноспектрального анализа (ЭДС). Рентгеноструктурный фазовый анализ (РФА) полученных электроискровых покрытий до и после испытаний на жаростойкость проводили на дифрактометре ДРОН-3.0 с излучением Cu-K α . Ошибка измерения параметров решеток составляла 5·10⁻⁵ нм. Съемка велась по точкам (шаговое сканирование) в интервале углов 2 θ 10°–110°, шаг съемки составлял 0,1°, экспозиция – 3 с. Качественный и количественный фазовый анализ был установлен путем обработки полученных спектров по методике [28–29].

Жаростойкость покрытий оценивали по привесу окисленных на воздухе образцов в электропечи марки SNOL 7,2/1200. Покрытия на образцы наносили со всех сторон при производительности ЭИЛ обработки 10 мин/см². Образцы с покрытиями помещали в алундовые тигли, которые были установлены на одну платформу. Привес образцов определяли на весах AND GR-202 с точностью 10⁻⁴ г через 0,25, 0,5, 1, 2, 3, 4, 6 часов и далее каждые 6 часов. Температура эксперимента составляла 750 °С, продолжительность – 30 часов. Массовый показатель окисления (К, г/м²) – изменение массы образца в результате окисления, отнесенное к единице поверхности [30], определяли по формуле:

$$K = \frac{m_1 - m_0}{S_0}, \quad (1)$$

где m_0 – начальная масса образца, г; m_1 – масса образца с продуктами окисления, г; S_0 – площадь поверхности образца, м².

Трибологические свойства покрытий исследовали на трибометре фирмы «CSM Instruments» (Швейцария) по схеме «стержень-диск» с возвратно-поступательным движением. В качестве контртела использовали шарики из сплава WC – 6% Co диаметром 3 мм. Линейная скорость образцов с покрытием составляла 10 см/с, нагрузка – 1,0 Н, длина пробега контртела – 100 м, длина бороздки износа – 8 мм. Величину приведенного износа (глубину дорожки износа) покрытий после трибологических испытаний измеряли на оптическом профилометре Veeco WYKO NT 1100.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На массоперенос электродного материала оказывает заметное влияние его состав и структура. Структура сплавов системы Ti-Zr-C-связка представляет собой зерна на основе карбида титана (Ti, Zr)C и карбида циркония (Zr, Ti)C, окруженные связкой [26]. Фазовые составы связки в СВС-сплавах марки КТЦ несколько различаются, несмотря на то что соотношение элементов связки H при зашихтовке не меняется. Так, при $H = 5\%$ фазовый состав связки в продуктах синтеза описывается формулой (Ni, Co)(Ti, Zr)₂, что соответствует твердому раствору на основе фазы Лавеса NiTi₂, а при $H = 20$ и 30% – соединению Ti(Ni, Co). С увеличением H с 5 до 30% происходит уменьшение размера карбидных зерен с 4,4 до 2,0 мкм, а толщина прослойки между карбидными зёрнами при этом возрастает с 0,2 до 4,0 мкм. Это видно из характерных микроструктур сплавов КТЦ 1-1-5 и КТЦ 1-1-30, приведенных на рис. 1. Образование несвязанных карбидных зерен, разделенных относительно легкоплавкой металлической связкой, является важным критерием качества электродного материала. Подобная структура характеризуется высокой эрозионной способностью в дуге разряда, поскольку после расплавления связки заметно растёт массоперенос с анода на катод [1–2].

Теоретически оценить характер взаимодействия между электродом и подложкой и, следовательно, предсказать состав покрытия позволяет критерий Палатника [31], который связан только с физическими константами материалов электродов и не учитывает динамику процесса выделения энергии в межэлектродном промежутке и на электродах.

Соотношение, описывающее процессы переноса, имеет следующий вид:

$$\frac{\tau_a}{\tau_k} \cong \frac{C_a \rho_a \lambda_a (T_a - T_0)^2}{C_k \rho_k \lambda_k (T_k - T_0)^2}, \quad (2)$$

где τ_a и τ_k – характерные времена эрозии (образования очагов плавления в зоне разряда) анода и катода соответственно; $C_{a,k}$ – теплоемкость, Дж/(кг·К); $\rho_{a,k}$ – плотность, кг/м³; $\lambda_{a,k}$ – теплопроводность, Вт/(м·К); $T_{a,k}$ – температура плавления, К; T_0 – температура окружающей среды, К [2].

Несмотря на то что приведенное соотношение (2) не может являться общим критерием, тем не менее при постоянных значениях длительности и энергии импульсного разряда его можно использовать для качественной оценки трех видов взаимодействия между анодом и катодом, выполненных из различных материалов:

а) если $\tau_a \ll \tau_k$, то образуется покрытие на твердой поверхности катода;

б) при $\tau_a \sim \tau_k$ возможно образование покрытия в виде сплава из материалов анода и катода;

в) когда $\tau_a \gg \tau_k$, образование покрытий на катоде мало вероятно [2].

Для расчета указанного критерия в работе проведено измерение плотности, теплоемкости и теплопроводности материалов анодов. Полученные значения, а также данные справочников [32–33] для материалов катодов, необходимые для расчета критерия Палатника, представлены в табл. 1. Результаты расчета критерия Палатника (τ_a/τ_k) представлены в табл. 2.

Из расчета следует, что применение в качестве электродного материала СВС-сплавов марки КТЦ должно обеспечить формирование качественных покрытий на подложках из титанового сплава и стали.

Увеличение концентрации связки в электроде приводит к незначительному уменьшению значения критерия Палатника с 0,45 до 0,39 (табл. 2) при обработке титанового сплава и с 0,34 до 0,30 при использовании стальной подложки. Более низким значениям критерия Палатника соответствуют быстрое образование очагов плавления и испарения на электроде и, следовательно, повышение интенсивности массопереноса, а также большая доля материала электрода в составе образующегося покрытия.

Стоит отметить, что соотношение (2) не учитывает большое число факторов, влияющих на полярный перенос при ЭИЛ. Поэтому критерий Палатника дает лишь предварительную оценку возможности переноса и формирования покрытий из материала анода на катоде [2].

По аналогии с [34] для оптимизации частотно-энергетического режима нанесения покрытия выбрали электрод с концентрацией связки 30%, позволяющий получить равномерный слой покрытия. При этом данный электрод характеризуется и минимальным критерием Палатника (табл. 2). Кинетические зависимости суммарной эрозии анода КТЦ 1-1-30 и суммарного привеса катода из титанового сплава ВТЗ-1 при энергии импульсного разряда 0,12 и 0,06 Дж и частоте 500 Гц приведены на рис. 2.

Видно, что в случае высокоэнергетического режима 1 ($E = 0,12$ Дж) наблюдаются большие значения суммарной эрозии анода ($\sum \Delta a = 24,4 \cdot 10^{-4}$ см³) и суммарного привеса катода ($\sum \Delta k = 5,0 \cdot 10^{-4}$ см³) после 10 минут обработки.

На низкоэнергетическом режиме 2 ($E = 0,06$ Дж) также происходит устойчивый массоперенос материала анода на катод, но значения $\sum \Delta a$ и $\sum \Delta k$ ниже ($\sum \Delta a = 6,4 \cdot 10^{-4}$ см³, $\sum \Delta k = 2,9 \cdot 10^{-4}$ см³).

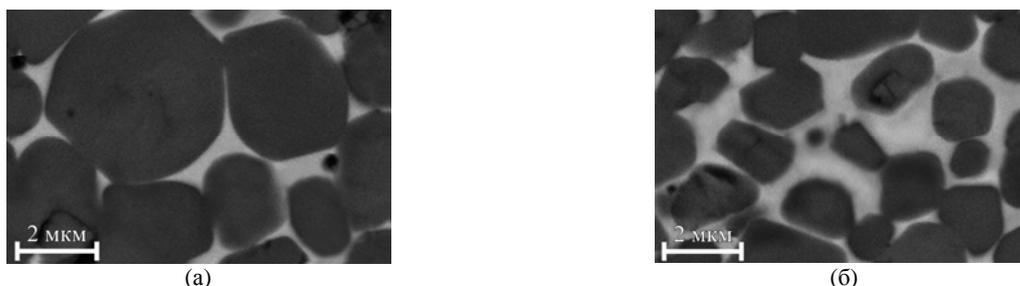


Рис. 1. Микроструктура электродов: (а) – КТЦ 1-1-5; (б) – КТЦ 1-1-30.

Таблица 1. Физические характеристики электродных материалов

Характеристика	Катод		Анод		
	Ti	сталь X12МФ	КТЦ 1-1-5	КТЦ 1-1-20	КТЦ 1-1-30
λ , Вт/(м·К)	21,6*	22,4**	10,9	10,4	9,9
C_p , Дж/(Кг·К)	528*	462**	623	578	536
$T_{пл}$, К	1944*	1793**	1583 (для TiNi***)		
ρ , кг/м ³	4500*	7700**	5174	5392	5690

* По данным [32]; ** по данным [33]; *** по данным работы [26] структура электродов КТЦ состоит из карбидных зерен, окруженных прослойкой на основе интерметаллида TiNi. Для расчетов использовали температуру плавления наиболее легкоплавкой фазы (TiNi).

Таблица 2. Расчетные значения критерия Палатника

Электродный материал	τ_a/τ_k	
	Подложка ВТ3-1	Подложка X12МФ
КТЦ 1-1-5	0,45	0,34
КТЦ 1-1-20	0,42	0,32
КТЦ 1-1-30	0,39	0,30

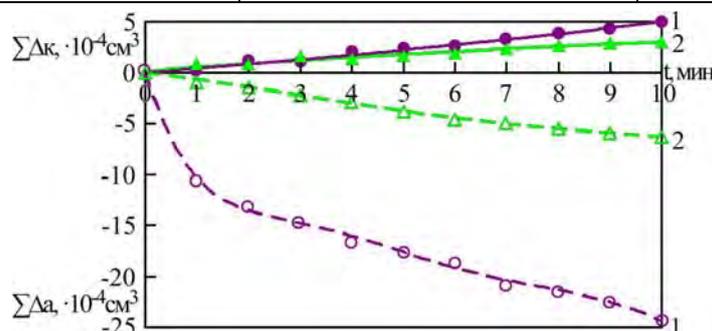


Рис. 2. Зависимость суммарной эрозии анода $\Sigma\Delta a$ (пунктирная линия) и суммарного привеса катода $\Sigma\Delta k$ от времени ЭИЛ-обработки. Электродный материал КТЦ 1-1-30. Подложка ВТ3-1. (1 – $E = 0,12$ Дж; 2 – $E = 0,06$ Дж).

Уменьшение энергии повышает эффективность нанесения покрытий (за счет слабой эрозии электродного материала коэффициент переноса ($K_n = \Sigma\Delta k/\Sigma\Delta a$ [1]) составляет 46%), а также снижает шероховатость поверхностного слоя – $R_a = 2,0$ мкм (V6 класс). При высокоэнергетическом режиме соответственно коэффициент переноса – 20%, $R_a = 2,9$ мкм (V5 класс). Низкоэнергетический режим является более эффективным для проведения электроискровой обработки дисперсионно-твердеющими электродами с различным содержанием связки. Поэтому дальнейшие исследования кинетики формирования покрытий выполнялись в режиме 2.

Зависимости суммарной эрозии анода $\Sigma\Delta a$ и суммарного привеса катода $\Sigma\Delta k$ от времени ЭИЛ при использовании электродных материалов КТЦ приведены на рис. 3. В табл. 3 представле-

ны параметры процесса ЭИЛ на титановом сплаве и стали.

Процесс электроискровой обработки в выбранном режиме характеризовался стабильностью, устойчивым массопереносом продуктов эрозии, как на титановую, так и стальную подложку. Экспериментально показано, что при обработке титановых и стальных подложек максимальная величина суммарной эрозии ($\Sigma\Delta a$) наблюдается у электродного материала с 5% содержанием связки. Величина эрозии электрода с 30% связки больше, чем сплава с 20% связки.

При обработке титанового сплава максимальная величина $\Sigma\Delta k$ наблюдается для электрода с 30% связки, при этом привес на катоде при использовании электрода с 5% связки выше, чем с 20%.

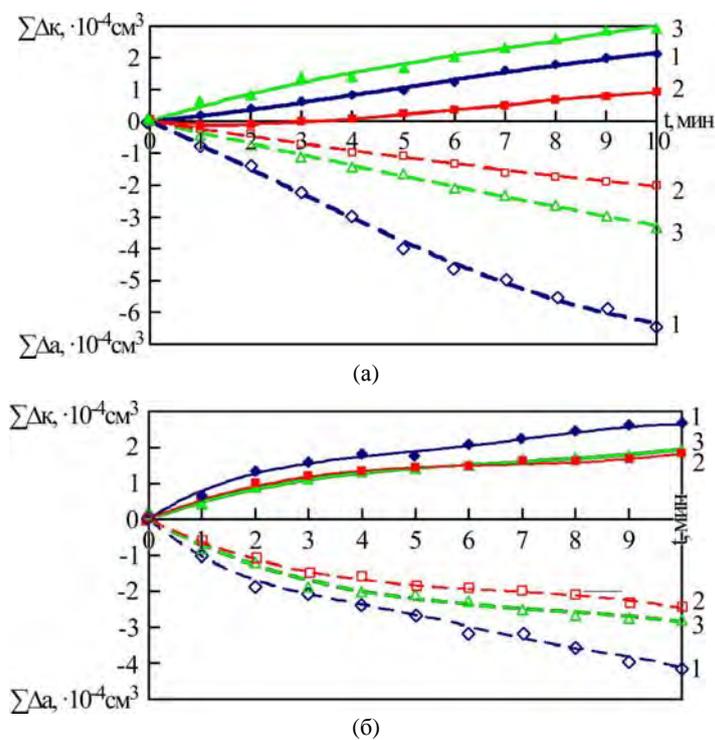


Рис. 3. Зависимость суммарной эрозии анода $\Sigma\Delta a$ (пунктирная линия) и суммарного привеса катода $\Sigma\Delta k$ от времени ЭИЛ: (а) – подложка ВТЗ-1; (б) – подложка Х12МФ (1 – КТЦ 1-1-5; 2 – КТЦ 1-1-20; 3 – КТЦ 1-1-30).

Таблица 3. Параметры процесса ЭИЛ

Параметр	Электродный материал					
	КТЦ 1-1-5	КТЦ 1-1-20	КТЦ 1-1-30	КТЦ 1-1-5	КТЦ 1-1-20	КТЦ 1-1-30
	ВТЗ-1			Х12МФ		
$\Sigma\Delta a, 10^{-4} \text{ см}^3$	6,4	2,0	3,4	4,2	2,4	2,8
$\Sigma\Delta k, 10^{-4} \text{ см}^3$	2,1	0,9	2,9	2,6	1,8	1,9

Максимальный привес на стали отмечен для сплава КТЦ 1-1-5. Увеличение связи с 20 до 30% способствует незначительному росту величины $\Sigma\Delta k$ (табл. 3).

Эрозия материала анода проходит в жидком, парообразном и твердом состояниях [1–2]. Согласно критерию Палатника, электрод, содержащий 5% связки, должен подвергаться эрозии медленнее, чем электроды с 20 и 30% связки. Однако невыполнение данного условия, вероятно, связано с тем, что в случае карбидной керамики с содержанием связки 5% интенсивная эрозия анода начинается только после образования на его торце вторичной структуры. Вторичная структура, как было показано ранее [22–24], является следствием пропитки карбидной композиции расплавом катода (титаном или сталью). Поэтому отсутствует прямая корреляция величины эрозии с теплофизическими свойствами электродов.

Стоит также отметить, что твердые и хрупкие частицы продуктов эрозии (электродного материала), первоначально закрепившиеся на подложке, могут скалываться при последующем попадании на них искрового разряда, а также при

механических воздействиях вибрирующего электрода [1].

Свойства сформированных покрытий представлены в табл. 4. Покрытия имеют высокую сплошность (100%), удовлетворительную толщину (10–14 мкм), шероховатость ($R_a = 2,0\text{--}2,6$ мкм на ВТЗ-1 и $R_a = 0,8\text{--}1,4$ мкм на Х12МФ) и микротвердость (10,6–11,8 ГПа на ВТЗ-1 и 9,1–10,7 ГПа на Х12МФ). Видно, что в результате ЭИЛ обработки микротвердость поверхностного слоя повышается в 3,5–5,9 раза в зависимости от материала электрода и подложки.

Микротвердость покрытий из электродов КТЦ-1-1 сопоставима с микротвердостью покрытий из известного СВС-электрода СТИМ-40НА (TiC-NiAl) – соответственно 11,7 ГПа на титановом сплаве ОТ4-1 [35] и 11,3 ГПа на стали Х12МФ [36], а также с микротвердостью покрытий на титановом сплаве ВТ-20 из модифицированных нанодисперсным компонентом электродных материалов СТИМ-40НАОКн (TiC-NiAl-ZrO₂^{нано}; 11,1 ГПа), СТИМ-40ТАКВн (TiC-TiAl-WC^{нано}; 10,8 ГПа), СТИМ-9/20АОКн (TiB-TiAl-ZrO₂^{нано}; 10,8 ГПа), широко распространенным в практике ЭИЛ твердого сплава ВК8 (WC-Co;

Таблица 4. Свойства электроискровых покрытий

Свойство	Электродный материал					
	КТЦ 1-1-5	КТЦ 1-1-20	КТЦ 1-1-30	КТЦ 1-1-5	КТЦ 1-1-20	КТЦ 1-1-30
	BT3-1			X12MФ		
Сплошность, %	95	100	100	80	95	95
Толщина, мкм	14	11	11	10	12	13
Микротвердость *, ГПа	11,8	10,7	10,6	10,7	9,3	9,1
K_y^{**}	5,9	5,4	5,3	4,1	3,6	3,5
Шероховатость R_a , мкм	2,6	2,3	2,0	1,4	1,1	0,8
K_{mp} , K^{-1}	0,58	0,40	0,38	0,59	0,60	0,60

* Микротвердость титанового сплава BT3-1 – 2,0 ГПа, стали X12MФ – 2,6 ГПа.

** K_y – коэффициент упрочнения, равен отношению микротвердости покрытия к микротвердости подложки [1].

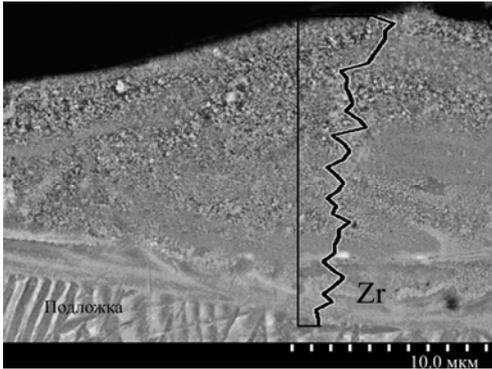


Рис. 4. Микроструктура ЭИЛ-покрытий. Электрод КТЦ 1-1-30. Подложка – титановый сплав BT3-1.

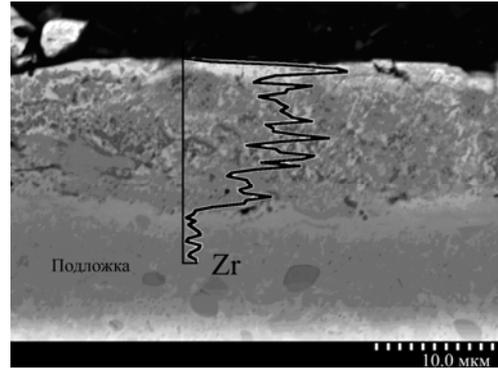


Рис. 5. Микроструктура ЭИЛ-покрытий. Электрод КТЦ 1-1-30. Подложка – сталь X12MФ.

11,1 ГПа) и наноструктурированного материала ЭС СНМ 8 ((WC-Co)^{нано}; 12,0 ГПа) [37].

Характерные микроструктуры покрытий и распределение элементов приведены на рис. 4 и 5. Количество дефектов (поры, трещины) в поверхностных слоях минимально. Трещин на границе подложка-покрытие не обнаружено, что свидетельствует о высоком качестве нанесенного слоя. В поверхностном слое покрытия из КТЦ 1-1-30 на титановом сплаве наблюдаются более крупные карбидные зерна размером ~ 270 нм по сравнению с объемом покрытия, где размер зерен не превышает 150 нм (рис. 4). Максимальная концентрация Zr (элемент материала анода) наблюдалась на поверхности (слой толщиной 3–5 мкм) и уменьшалась к границе покрытия с подложкой.

В аналогичном покрытии на стали X12MФ наблюдается (рис. 5) более равномерное распределение Zr по толщине. Размер карбидных зерен порядка 1 мкм. Вероятно, характер распределения и размер зерен карбидной фазы зависят от условий формирования покрытий и теплофизических свойств подложки.

Рентгеноструктурным фазовым анализом установлено, что покрытия являются многофазными и состоят из сложного карбида (Ti, Zr)C и твердых растворов на основе α -Ti и β -Ti (при нанесении на титановую подложку) или α -Fe и γ -Fe (для покрытий на стали). С увеличением содержания связки в электроде количество карбидной фазы (Ti, Zr)C в покрытии уменьшается с

75 до 47% (на BT3-1) и с 50 до 33% (на X12MФ), а содержание фаз на основе Ti и Fe увеличивается: α -Ti – с 14 до 30%, β -Ti – с 11 до 23%; α -Fe – с 20 до 24%, γ -Fe – с 30 до 43%.

Твердые растворы на основе титана и железа образуются в результате взаимодействия материалов электродов в процессе ЭИЛ. Присутствие высокотемпературных фаз β -Ti и γ -Fe свидетельствует о высоких температурах в процессе обработки и быстрой закалки.

Кинетические зависимости окисления образцов с покрытиями на титановом сплаве, представленные на рис. 6а, описываются логарифмическими уравнениями (табл. 5). Логарифмический закон имеет место, когда происходят либо уплотнение защитной оксидной пленки, либо появление в ней дефектов в виде пузырей или расслоений, тормозящих процессы встречной диффузии ионов кислорода и металла [38–39].

Окисление образца без покрытия подчиняется параболическому закону (рис. 6б, табл. 5). Параболический закон соответствует условиям, при которых скорость окисления определяется встречной диффузией кислорода и металла через достаточно толстую пленку продуктов их взаимодействия [38–39].

Окисление образцов из стали X12MФ с покрытием из электрода с 5% связки (рис. 6б) подчиняется линейному закону, что, вероятно, связано с недостаточной сплошностью (80%) покрытия и преимущественным окислением подложки на непокрытых участках. Окисление об-

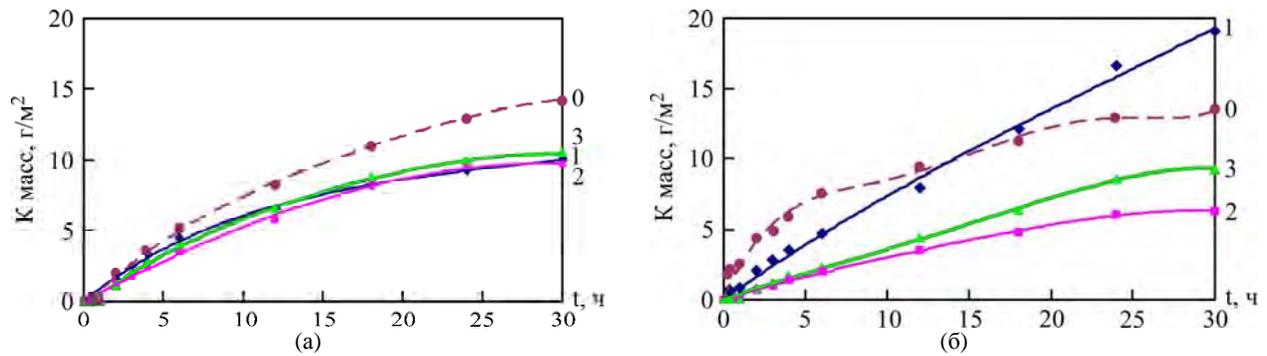


Рис. 6. Кинетика окисления ЭИЛ-покрытий: (а) – подложка VT3-1; (б) – подложка X12MФ (0 – образец без покрытия (пунктирная линия); 1 – КТЦ 1-1-5; 2 – КТЦ 1-1-20; 3 – КТЦ-1-1-30).

Таблица 5. Уравнения кинетики окисления исследуемых образцов с покрытиями системы Ti-Zr-C со связкой

Образец	Аппроксимирующие уравнения	
	Подложка	
	VT3-1	X12MФ
Без покрытия	$\Delta m/S = 12,1 \cdot \ln(0,079 \cdot \tau + 1)$	$\Delta m/S = 3,13 \cdot \tau^{0,439}$
Покрытие КТЦ 1-1-5	$\Delta m/S = 7,39 \cdot \ln(0,114 \cdot \tau + 1)$	$\Delta m/S = 0,655 \cdot \tau$
Покрытие КТЦ 1-1-20	$\Delta m/S = 7,8 \cdot \ln(0,092 \cdot \tau + 1)$	$\Delta m/S = 0,404 \cdot \tau^{0,83}$
Покрытие КТЦ 1-1-30	$\Delta m/S = 5,32 \cdot \ln(0,195 \cdot \tau + 1)$	$\Delta m/S = 0,427 \cdot \tau^{0,923}$

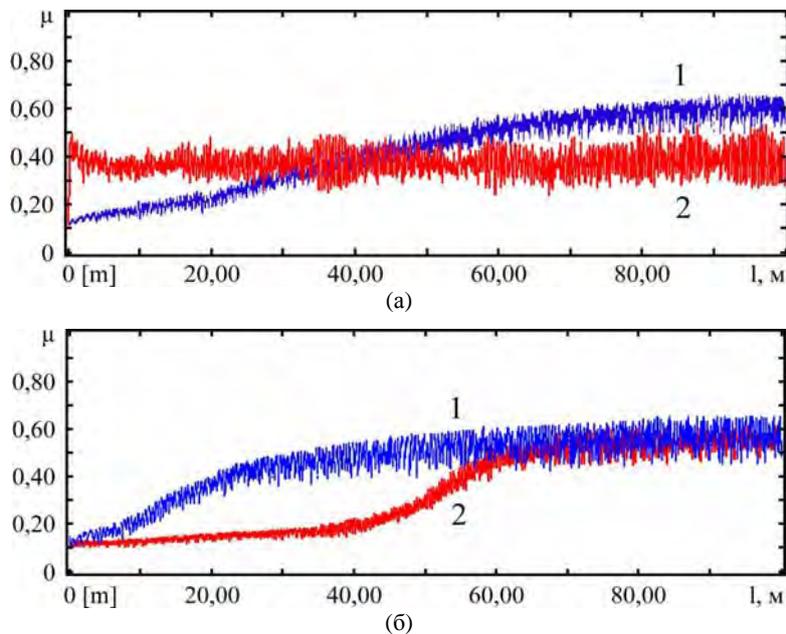


Рис. 7. Зависимость коэффициента трения (μ) от длины пробега (l): (а) – подложка VT3-1; (б) – подложка сталь X12MФ (1 – электрод КТЦ 1-1-5; 2 – электрод КТЦ 1-1-30).

разцов с покрытиями на стали X12MФ, полученных из электродов с 20 и 30% связки (рис. 6б), подчиняется параболическому закону (табл. 5). Минимальный массовый показатель окисления имеет покрытие из электрода КТЦ 1-1-20 как на титановой ($9,5 \text{ г/м}^2$), так и на стальной подложках ($6,1 \text{ г/м}^2$).

Сформированные покрытия характеризуются относительно высокими коэффициентами трения – $0,38\text{--}0,58$ на титановом сплаве и $0,58\text{--}0,60$ на стали (рис. 7), но высокой износостойкостью. На всех образцах износ покрытий не наблюдался. Характерный вид поверхности образца после трибологических испытаний приведен на рис. 8.

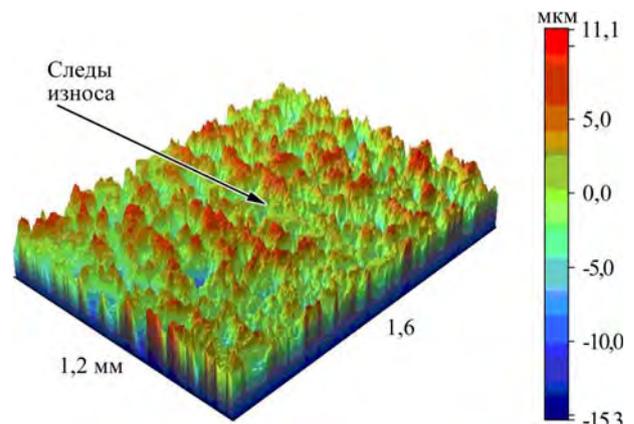


Рис. 8. Рельеф поверхности образцов после трибологических испытаний. Подложка VT3-1. Электрод КТЦ 1-1-5.

Таким образом, в качестве электродов для ЭИЛ использованы дисперсионно-твердеющие СВС-сплавы системы Ti-Zr-C-связка. Изменяя условия их термообработки, можно управлять размером избыточных фаз, выделение которых приводит к росту физико-механических свойств материалов, что, в свою очередь, положительно сказывается на эксплуатационных свойствах ЭИЛ покрытий – приводит к увеличению износо- и жаростойкости. Промышленное применение дисперсионно-твердеющих керамических материалов КТЦ с многокомпонентной связкой в технологии ЭИЛ является перспективным направлением.

ВЫВОДЫ

1. Изучены закономерности формирования электроискровых покрытий на титановых и стальных подложках при использовании СВС-электродов на основе титаноциркониевого карбида с различным содержанием связки (5, 20, 30%). Выбран оптимальный энергетический режим обработки ($E = 0,06$ Дж), характеризующийся устойчивым массопереносом, высоким коэффициентом переноса, низкой шероховатостью покрытий.

2. Покрытия характеризуются высокой сплошностью до 100%, толщиной 10–18 мкм и микротвердостью до 11,8 ГПа. Электроискровая обработка способствует увеличению износоустойчивости и повышению жаростойкости образцов из титанового сплава ВТЗ-1 и стали Х12МФ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по программе повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013–2020 г. г. (проект № К2-2014-012) в части исследования кинетики окисления, а также в рамках проектной части государственного задания № 11.233.2014/К в сфере научной деятельности – исследования особенностей горения и твердофазных превращений при структурообразовании продуктов синтеза.

ЛИТЕРАТУРА

- Верхотуров А.Д., Подчерняева И.А., Прядко Л.Ф., Егоров Ф.Ф. *Электродные материалы для электроискрового легирования*. М.: Наука, 1988. 224 с.
- Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Парканский Н.Я., Ревуцкий В.М. *Электроискровое легирование металлических поверхностей*. Кишинев: Штиинца, 1985. 195 с.
- Бурумкулов Ф.Х., Лезин П.П., Сенин П.В., Иванов В.И., Величко С.А., Ионов П.А. *Электроискровые технологии восстановления и упрочнения деталей машин и инструментов (теория и практика)*. Саранск: Красный Октябрь, 2003. 504 с.
- Лазаренко Н.И. Современный уровень и перспективы развития электроискрового легирования металлических поверхностей. *Электронная обработка материалов*. 1967, (5), 46–58.
- Николенко С.В., Пячин С.А., Пугачевский М.А. Электроискровое легирование поверхности титанового сплава. *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2008, (5), 35–40.
- Лузан С.А., Горбачевская О.М. Определение зависимости массопереноса анода при электроискровом легировании стальной поверхности от времени обработки. *Вісник НТУ «ХПИ»*. 2012, (60 (966)), 53–58.
- Бажин П.М., Столин А.М. Метод электроискрового легирования для упрочнения стали 12Х18Н10Т. *Станочный парк*. 2008, (10 (55)), 26–27.
- Timothy Miller, Jia-Ming Lin, Laurent Pirolli, Laurent Coquilleau, Rajesh Luharuka, Andrew V. Teplyakov. Investigation of thin Titanium Carbonitride Coatings Deposited onto Stainless Steel. *Thin Solid Films*. 2012, (522), 193–198.
- Frangini S., Masci A., A Di Bartolomeo. Cr₇C₃-based Cermet Coating Deposited on Stainless Steel by Electrospark Process: Structural Characteristics and Corrosion Behavior. *SURF COAT TECH*. 2002, (149, Issues 2–3), 279–286.
- Корогаев Д.Н., Алимбаева Б.Ш. Повышение эффективности восстановления стальных деталей методом электроискрового легирования. *Вестник СиГАДИ*. 2012, (5 (27)), 30–34.
- Гадалов В.Н., Сальников В.Г., Шестакина С.В., Алехин Ю.Г., Серебровская Л.Н. Использование самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) для повышения эксплуатационных свойств деталей и инструмента. *Вестник Курской государственной сельскохозяйственной академии*. 2012, 1(1), 130–133.
- Подчерняева И.А., Панасюк А.Д., Панашенко В.М., Григорьев О.Н., Каюк В.Г., Стеценко В.П., Блощаневич А.М. Электроэрозионная стойкость и структурно-фазовые превращения при электроискровом и лазерном легировании титанового сплава композиционной керамикой на основе систем ZrB₂-ZrSi₂ и TiN-Cr₃C₂. *Порошковая металлургия*. 2008, (1–2), 151–161.
- Михайлов В.В., Гитлевич А.Е., Верхотуров А.Д., Михайлюк А.И., Беяков А.В., Коневцов Л.А. Электроискровое легирование титана и его сплавов, физико-технологические аспекты и возможность практического использования. Краткий обзор. Часть I. Особенности массопереноса, структурные и фазовые превращения в поверхностных слоях, их износо- и жаростойкость. *Электронная обработка материалов*. 2013, 49(5), 21–44.
- Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И. *Перспективные материалы и технологии самораспространяю-*

- щегося высокотемпературного синтеза. Учебное пособие. М.: Издательский дом МИСиС, 2011. 377 с.
15. Рогачев А.С., Мукасян А.С. *Горение для синтеза материалов*. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012. 400 с.
 16. Мержанов И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. *Физическая химия. Современные проблемы*. 1983, 6–44.
 17. Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Юхвид В.И., Ратников В.И. Новые методы получения высокотемпературных материалов, основанные на горении. В кн. *Научные основы материаловедения*. Арзамасов Б.Н. М.: Наука, 1981, 193–206.
 18. Богинский Л.С., Саранцев В.В., Хина Б.Б. Получение электродов для электроискрового легирования деталей с обзаками с использованием технологии сухого изостатического прессования и СВС. *Техника машиностроения*. 2007, (1), 37–48.
 19. Гадалов В.Н., Сальников В.Г., Шестакина С.В., Алехин Ю.Г., Серебровская Л.Н. Использование самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) для повышения эксплуатационных свойств деталей и инструмента. *Вестник Курской государственной сельскохозяйственной академии*. 2012, 1(1), 130–133.
 20. Реут О.П., Саранцев В.В., Хина Б.Б., Маркова Л.В. Применение самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и электроискровой обработки для нанесения композиционных покрытий. *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2007, (12), 49–56.
 21. Пантелеенко Ф.И., Столин А.М., Маркова Л.В., Саранцев В.В., Бажин П.М., Азаренко Е.Л. Нанесение карбидных покрытий на режущий инструмент с использованием самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и электроискрового легирования. *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2012, (2), 24–28.
 22. Zamulaeva E.I., Levashov E.A., Kudryashov A.E., Vakaev P.V., Petrzhik M.I. Electrospark Coatings Deposited onto an Armco Iron Substrate with Nano and Microstructured WC-Co Electrodes: Deposition Process, Structure, and Properties. *SURF COAT TECH.* 2008, (202), 3715–3722.
 23. Levashov E.A., Zamulaeva E.I., Kudryashov A.E., Vakaev P.V., Petrzhik M.I., Sanz A. Materials Science and Technological Aspects of Electrospark Deposition of Nanostructured WC-Co Coatings onto Titanium Substrates. *Plasma Process and Polymers*. 2007, (4), 293–300.
 24. Levashov E.A., Vakaev P.V., Zamulaeva E.I., Kudryashov A.E., Pogozhev Yu.S., Shtansky D.V., Voevodin A.A., Sanz A. Nanoparticle Dispersion-strengthened Coatings and Electrode Materials for Electrospark Deposition. *Thin Solid Films*. 2006, (515), 1161–1165.
 25. Левашов Е.А., Кудряшов А.Е., Погожев Ю.С., Курбаткин И.И., Замулаева Е.И., Манакова О.С., Хартюк Д.А., Соловьева Ю.Б. Перспективные электродные материалы для технологии импульсного электроискрового легирования. *Труды ГОСНИТИ*. Москва, 2013, 111(ч. 2), 155–159.
 26. Манакова О.С., Левашов Е.А., Курбаткина В.В., Кочетов Н.А. Особенности горения и структурообразования в СВС-системе Ti – Zr – C – металлическая связка. *Проблемы черной металлургии и материаловедения*. 2012, (3), 38–49.
 27. Bjerregaard L., Geels K., Ottesen B., Ruckert M. *Metallog Guide*. Struers A/S. Denmark, 2000. 115 p.
 28. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. *Рентгенографический и электронно-оптический анализ*. М.: МИСИС, 1994. 328 с.
 29. Шелехов Е.В., Свиридова Т.А. Программы для рентгеновского анализа поликристаллов. *Металловедение и термообработка металлов*. 2000, (8), 16–19.
 30. Войтович Р.Ф., Пугач Э.А. *Окисление тугоплавких соединений: справочник*. Киев: Наукова думка, 1968. 84 с.
 31. Палатник Л.С. Фазовые превращения при электроискровой обработке металлов и опыт установления критерия наблюдаемых взаимодействий. *ДАН СССР*. 1953, 89(3), 455–458.
 32. Смитлз К.Дж. *Металлы. Справочник*. М.: Металлургия, 1980. 448 с.
 33. Чиркин В.С. *Теплофизические свойства материалов. Справочник*. М.: ФИЗМАТГИЗ, 1959. 356 с.
 34. Шевелева Т.А., Верхотуров А.Д., Николенко С.В., Комарова Г.П. Влияние добавок датолитового концентрата в электродные материалы TiC-Ni-Mo на свойства поверхностного слоя сталей после электроискрового легирования. *Электронная обработка материалов*. 1991, (1), 26–30.
 35. Левашов Е.А., Кудряшов А.Е., Погожев Ю.С., Вакаев П.В., Свиридова Т.А., Замулаева Е.И., Милонич С., Тодорович М. Исследование влияния параметров импульсных разрядов на массоперенос, структуру, состав и свойства электроискровых покрытий на основе TiC-NiAl, модифицированных нанодисперсными компонентами. *Известия ВУЗов. Цветная металлургия*. 2004, (6), 39–46.
 36. Кудряшов А.Е., Левашов Е.А., Аксенов Л.Б., Петров В.М. Применение наноструктурированных электродов в технологии электроискрового упрочнения штамповых сталей. *Материалы международной научно-технической конференции «Современное материаловедение и нанотехнологии»*. Комсомольск-на-Амуре: ГОУВПО «КнАГТУ». 2010, 1, 570–576.
 37. Кудряшов А.Е., Левашов Е.А., Ветров Н.В., Шалькевич А.Б., Иванов Е.В., Солнцева И.С. Новый класс электроискровых покрытий для изделий из титановых сплавов, работающих в экстремальных условиях эксплуатации. *Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2008, (3), 34–45.

38. Ефремов А.П. *Химическое сопротивление материалов. Учебное пособие*. М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004. 254 с.
39. Азаренков Н.А., Литовченко С.В., Неклюдов И.М., Стоев П.И. *Коррозия и защита металлов. Часть I. Химическая коррозия металлов. Учебное пособие*. Харьков: ХНУ, 2007. 187 с.

Поступила 16.07.14

После доработки 29.08.14

Summary

The work was carried out to study the kinetics of mass transfer composite dispersion-hardened electrode materials Ti-Zr-C-binder by electrospark deposition (ESD), as well as to study the structure, composition, and properties of the deposited coatings. Titanium alloy VT3-1 and instrumental steel H12MF were used as substrate materials (cathodes). The coatings were deposited by a universal bench mark "ALIER-METAL 2002" at two different pro-

cessing modes: 0.06 J and 0.12 J. Both the composition and structure of the resulting coatings were studied. The coatings formed are multiphase, composed of carbide (Ti, Zr)C and solid solutions based on α -Ti and β -Ti (when applied to a titanium substrate) or α -Fe and γ -Fe (coatings on steel). The following coating properties were determined: thickness, continuity, microhardness, roughness, heat resistance, as well as tribological properties. The deposited coatings are characterized by a high continuity – up to 100%, thickness of 10–18 μm , and microhardness – up to 11.8 GPa. The ESD increases the wear- and heat resistances of the samples on the VT3-1 titanium alloy and H12MF steel.

Keywords: dispersion-hardened ceramic electrode materials, electrospark deposition (ESD), kinetics of mass transfer, phase composition, structure, heat resistance, tribological properties.