

Электроискровые покрытия, полученные керамическими СВС-электродными материалами с наноразмерной структурой

П. М. Бажин^а, А. М. Столин^а, Н. Г. Зарипов^б, А. П. Чижиков^а

^аФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,
ул. Академика Осипьяна, 8, г. Черноголовка, 142432, Московская область, Россия, e-mail: olimp@ism.ac.ru
^бФГБОУ ВПО «Уфимский государственный авиационный технический университет»,
ул. К. Маркса, д. 12, г. Уфа, 450008, Республика Башкортостан

Работа посвящена изучению возможности расширения спектра используемых материалов для электроискрового легирования. В качестве электродов использованы керамические материалы с наноразмерной структурой на основе $TiB_2-TiC-Al_2O_3-ZrO_2$, полученные методом СВС-экструзии. Изучены закономерности формирования легированного слоя, установлены три режима эрозии анода и привеса катода при ЭИЛ 0,05–2,5 Дж. Исследована микроструктура полученных покрытий. Показано, что при ЭИЛ керамическими СВС-электродами на поверхности покрытия образуются наноразмерные кристаллиты. Микротвердость легированного слоя составила до 1250 НВ. Трибологические испытания защитных покрытий показали хорошую износостойкость (10^{-5} мм³/Н/м) и низкий коэффициент трения – 0,2.

Ключевые слова: электроискровое легирование, покрытие, СВС-электрод, керамический материал, наноструктура.

УДК 66.03, 66.08, 66.022

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день метод электроискрового легирования (ЭИЛ) является экономически выгодным и технологически перспективным в решении проблем увеличения эксплуатационных характеристик различных деталей машин и режущего инструмента, подвергающихся интенсивному износу. Благодаря широкой гамме материалов, которые могут быть использованы при ЭИЛ, участию межэлектродной среды в процессе формирования поверхностных слоев, можно этим методом в широких пределах изменять механические, термические, электрические, термоэмиссионные и другие свойства рабочих поверхностей деталей.

Среди важных факторов, определяющих успешную реализацию метода ЭИЛ, можно выделить обеспечение массового выпуска электродов из целого ряда современных композиционных и керамических материалов на основе тугоплавких соединений.

В настоящее время в Институте материаловедения ХНЦ ДВО РАН (г. Хабаровск) ведутся работы по получению электродов для ЭИЛ из вольфрамсодержащего минерального сырья методами горячего спекания и их практическому применению [1]. В Белорусском национальном техническом университете (БНТУ, Беларусь) для получения электродов применяется метод сухого изостатического прессования [2]. Следует также отметить научное направление в этом институте

по нанесению защитных покрытий методом ЭИЛ по слою СВС-реагентов, состоящих из смеси исходных порошков, где самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) проходит в межэлектродном промежутке в виде теплового взрыва с образованием на поверхности композиционного покрытия [3]. Разработкой и получением новых электродных материалов методом СВС-прессования занимаются в НИТУ «МИСиС» [4]. Также в институте применяют терморезакционное электроискровое упрочнение, основанное на комбинации экзотермической и химической реакций, протекающих в межэлектродном промежутке.

Исследования по формированию наноструктурированных покрытий и изучению их свойств проводятся Государственным научным учреждением «Всероссийский научно-исследовательский технологический институт ремонта и эксплуатации машинно-тракторного парка» Российской академии сельскохозяйственных наук (ГНУ ГОСНИТИ РАСХН) совместно с МГУ им. Н.П. Огарева [5].

Разработанный в ИСМАН в лаборатории пластического деформирования материалов (г. Черноголовка) уникальный метод СВС-экструзии позволяет быстро и оперативно получать электроды из композиционных и керамических материалов на основе тугоплавких соединений [6]. Это достигается за счет использования тепла химической реакции, что исключает внешний нагрев заготовок, а также благоприятной схемы

высокотемпературного пластического деформирования материалов при экструзии. Изготовление электродов СВС-экструзией существенно упрощается: синтез материала и формирование готовых изделий происходят за несколько секунд (вместо нескольких часов, как в порошковой металлургии) в одном технологическом цикле. Данный метод позволяет изготавливать электроды без пластифицирующих добавок, необходимых для мундштучного прессования, и не требует высокотемпературного спекания. Подбирая соответствующим образом компоненты твердой основы, связи и легирующие добавки, варьируя технологическими параметрами процесса СВС-экструзии, можно получать электродные материалы с требуемым набором свойств, что приводит к возможности в широких пределах изменять механические, термические, коррозионные и другие свойства рабочих поверхностей обрабатываемых деталей [7, 8]. Определяющим фактором при выборе электродного материала являются конкретные условия эксплуатации деталей, особенно их рабочих поверхностей: характер нагрузок, скорость резания, температура, обрабатываемый материал и др. Идея получения электродных материалов для ЭИЛ наукоёмким методом СВС-экструзии является новой и перспективной, до сих пор не реализованной другими учеными в России и за рубежом.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Ранее методом СВС-экструзии были разработаны и получены керамические материалы с наноразмерной структурой на основе TiB_2 - TiC - Al_2O_3 - ZrO_2 [9], подробно исследована их микроструктура и физико-механические свойства [10]. Фазовый состав материала СВС-электрода приведен в табл. 1. Фазы ZrO_2 и Al_2O_3 образуют между собой эвтектику, расположенную колоннообразно по всему объему материала и представляющую пластинчатую структуру (рис. 1). Толщина пластин менее 20–100 нм, длина 1–2 мкм. Эвтектика окружена тугоплавкими зёрнами TiC и TiB_2 размерами порядка 1–2 мкм. Также встречаются хлопьевидной формы зёрна ZrO_2 размерами менее 5 мкм, которые распределены по объёму образцов. Данная работа посвящена исследованию возможности применения этих материалов для нанесения защитных покрытий методом электроискрового легирования.

ЭИЛ проводили на установке SE-5.01, которая обеспечивает в зависимости от режимов обработки, материала электрода и обрабатываемого изделия нанесение покрытий толщиной до 0,2 мм. Установка позволяет варьировать ёмкость конденсаторной батареи в диапазоне

5–315 мкФ, выходное напряжение 5–70 В при частоте колебаний электромагнитного вибратора (160 ± 10) Гц. В качестве модельных образцов были использованы подложки диаметром 30 мм, толщиной 2 мм из быстрорежущей стали P18. ЭИЛ проводили на воздухе.

Таблица 1. Фазовый состав, % вес.

TiB_2	Al_2O_3	TiC	β - ZrO_2	α - ZrO_2
22,9–29,9	26,6–34,9	22,0–25,2	9,2–10,2	8,6–10,3

Зависимости влияния энергетических параметров процесса ЭИЛ на шероховатость легированной поверхности исследовались на профилографе Telesurf-6.

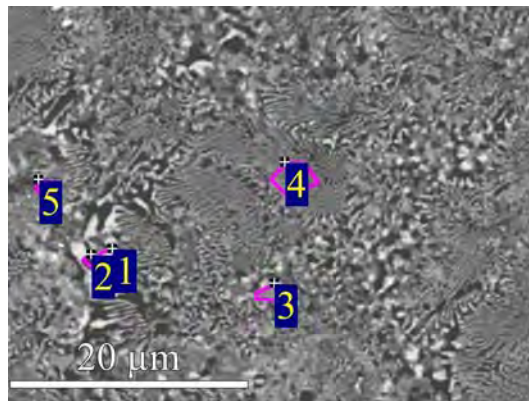
При исследовании влияния технологических режимов ЭИЛ на толщину покрытия в зависимости от количества проходов СВС-электродом после каждого прохода измеряли толщину покрытия микрометром МК-25 с погрешностью измерений 0,05 мкм в пяти различных точках и получали среднее значение. После каждого прохода проводили визуальный осмотр покрытия при помощи лупы с увеличением ($\times 10$) на наличие видимых дефектов, сплошности и прижогов поверхности подложки и материала электрода.

Микроструктура полученных покрытий изучалась на растровом электронном микроскопе LEO-1450 в комбинации с энергодисперсионным микроанализатором INCA Energy (EDS system), фазовый состав определялся на порошковом рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA. При измерении микротвердости использовался микротвердомер ПМТ-3. Трибологические испытания проводились на трибометре Nanovea TRB-1 при нагрузке 5Н, скорость вращения 200 об/мин., контртело – ВК6.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наиболее полную и достоверную информацию о возможностях электрода как материала, упрочняющего инструмент, представляет изучение кинетических зависимостей эрозии анода (m_a) и привеса катода (m_k) при различных режимах ЭИЛ и оценке свойств сформированных покрытий (равномерности, сплошности, толщины, микротвердости, адгезии и т.п.). На основе этих зависимостей задаются параметры технологического процесса электроискрового упрочнения инструмента или деталей машин.

На рис. 2 приведены кинетические зависимости удельной эрозии керамического СВС-электрода (анода) $\left(\sum \frac{m_a}{S} = f(t) \right)$ и удельного при-



Спектр	В, масс. %	С, масс. %	О, масс. %	Al, масс. %	Ti, масс. %	Zr, масс. %
1		10,02	63,46	10,37	1,93	14,22
2			65,83	30,74	1,71	1,71
3		26,89	37,75	10,07	21,71	3,59
4		9,90	60,49	21,23	2,85	5,53
5	32,25	43,26	11,49	1,94	10,06	1,00

Рис. 1. Микроструктура и рентгеноспектральный анализ СВС-электрода.

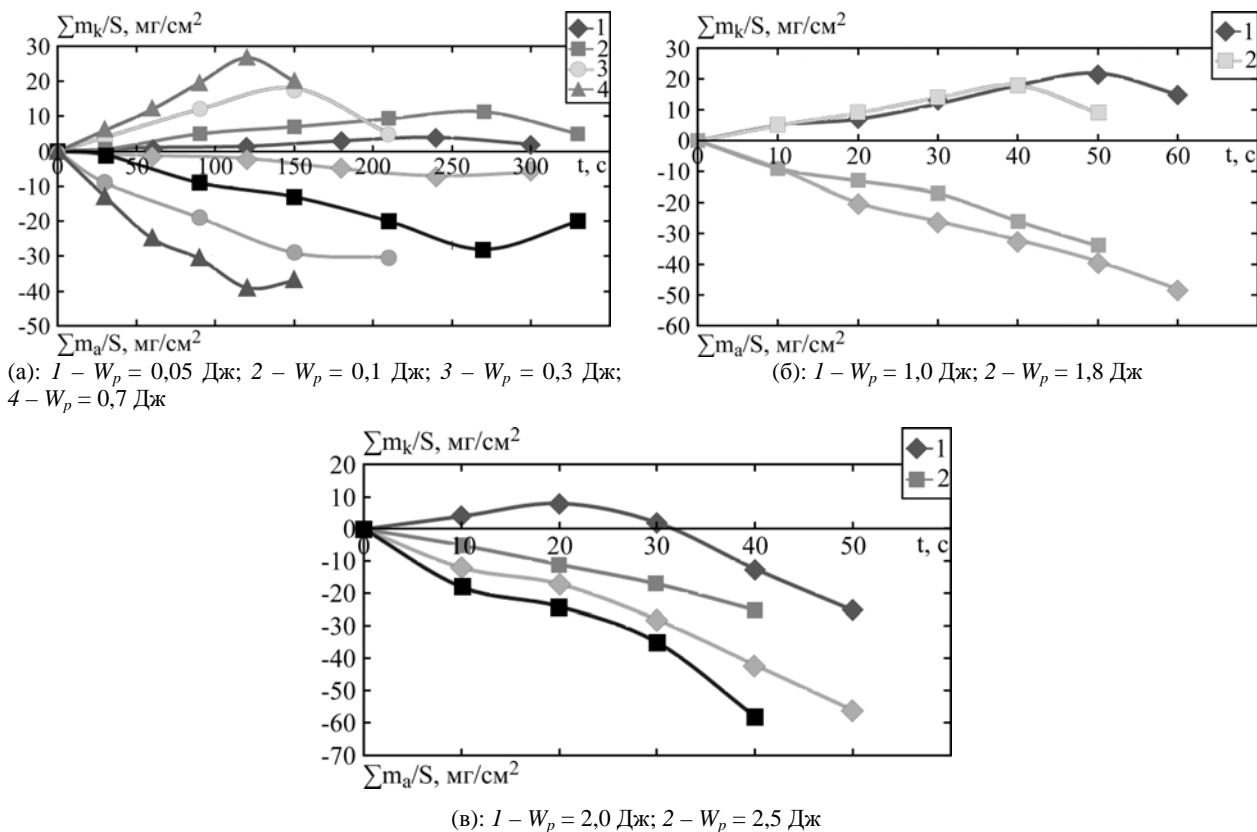


Рис. 2. Зависимости удельной эрозии анода и привеса катода от времени легирования и энергии разряда.

веса катода ($\sum \frac{m_k}{S} = f(t)$) при различных энергиях разряда: минимально возможной для эрозии анода ($W_p = 0,05$ Дж) и максимальной для предотвращения прижогов на поверхности металлической подложки ($W_p = 2,5$ Дж).

Было обнаружено три различных режима эрозии анода и привеса катода. При малых режимах обработки ($W_p = 0,05-0,7$ Дж) кривые

($\sum \frac{m_a}{S} = f(t)$), ($\sum \frac{m_k}{S} = f(t)$) изменяются симбатно (рис. 2а). Ход всех кривых имеет классический вид, то есть на зависимости суммарного привеса катода от времени обработки наблюдается максимум (порог хрупкого разрушения покрытия), что обуславливает ограничение толщины формируемого слоя. После этого привес катода падает, а материал покрытия эродировует

обратно на анод, за счет чего его привес увеличивается.

Установлено, что при энергиях разряда $W_p = 1,0\text{--}1,8$ Дж после преодоления порога хрупкого разрушения покрытия (при 40 сек для $W_p = 1,0$ Дж и при 50 сек для $W_p = 1,8$ Дж) происходит снижение привеса как катода, так и анода (рис. 2б). Так как ЭИЛ связано с многократным импульсным тепловым и механическим воздействием на анод и катод, фазовыми и структурными превращениями, то в их поверхностных слоях в процессе ЭИЛ возникают остаточные напряжения 1 и 2 рода, характеризующие их конечное необратимое напряженное состояние. Предположительно, при малых энергиях разряда уровень остаточных напряжений не велик и их влияние на обратимую эрозию покрытия в аноде не существенно. При энергиях разряда $W_p = 1,0\text{--}1,8$ Дж напряжения больше, что может быть одним из важнейших факторов, приводящих к убыли массы анода.

С ростом энергии разряда ($W_p = 2\text{--}2,5$ Дж) возникающие термонапряжения увеличиваются, увеличивается также и доля паровой фазы, уменьшается количество жидкого и размягченного материала на аноде, вступающего во взаимодействие с материалом катода во время контакта электрода с подложкой. Это приводит к дополнительному интенсивному выбросу материала с поверхности катода в первые секунды ЭИЛ (рис. 2в). Установлено, что при $W_p = 2$ Дж привес в первые 20 сек менее 10 мг/см^2 , привес катода на первых секундах для $W_p = 2,5$ Дж становится отрицательным, хотя визуально на подложке наблюдается покрытие.

На рис. 3 показана зависимость коэффициента переноса электродного материала от энергии разрядов при оптимальных режимах ЭИЛ, который для режимов $0,05\text{--}1$ Дж составляет $40\text{--}43\%$, для $0,3\text{--}0,7$ Дж – $65\text{--}70\%$ и для $1\text{--}1,8$ Дж – $56\text{--}60\%$. В сравнении с известными твердосплавными электродными материалами электроды, полученные СВС-экструзией, использовать эффективнее. К примеру, для промышленных аналогов Т15К6 коэффициент переноса – $45\text{--}55\%$, для ВЗК – $60\text{--}65\%$ при режиме $0,7$ Дж.

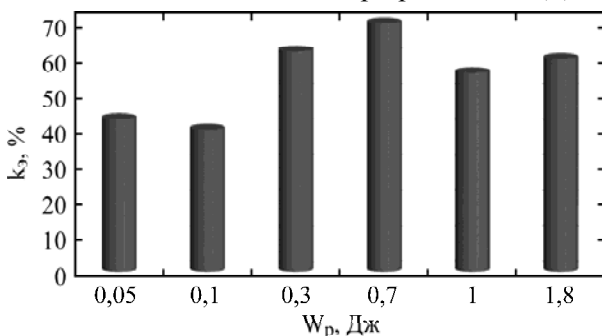


Рис. 3. Зависимость коэффициента переноса керамического СВС-электрода от энергии разряда.

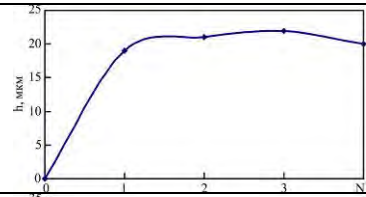
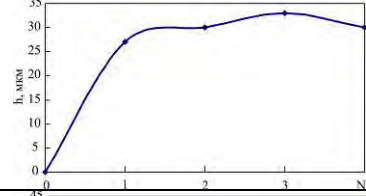
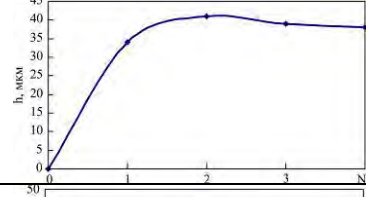
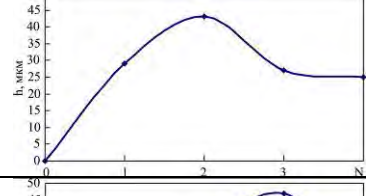
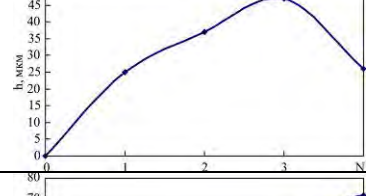
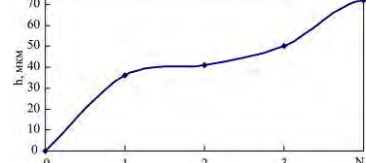
Как известно из литературных данных [1], методом ЭИЛ возможно нанесение нескольких слоев покрытий, после чего эффективность процесса падает и толщина покрытий сокращается. Ресурс работы упрочненного инструмента прямым образом зависит от толщины и качества наносимого покрытия. В табл. 2 приведены результаты проведенных исследований, на основании которых можно выбрать технологические режимы ЭИЛ для нанесения защитных покрытий с заданными параметрами. Установлено, что при варьировании энергии разряда возможно получение покрытия с толщиной от 20 до 70 мкм и сплошностью до 100%. При условии охлаждения электродного материала допустимо проведение ЭИЛ при более высоких значениях энергии разряда и соответственно нанесение покрытия большей толщины.

Шероховатость исходной стальной подложки составляла Ra 9,1. Установлено, что на малых режимах ЭИЛ ($W_p = 0,05\text{--}0,3$ Дж) удается получить поверхность с шероховатостью ниже исходной (табл. 2). С увеличением энергии разряда шероховатость поверхности растет. Это можно объяснить тем, что при больших разрядах происходит оплавление электрода в большем объеме, и соответственно капли, образующиеся при ЭИЛ на поверхности подложки, имеют большие размеры. Варьируя энергетическими параметрами процесса ЭИЛ керамическими СВС-электродами, возможно получение поверхности с заданной шероховатостью от Ra 6,0 до 16,7.

Рентгенофазовый анализ (РФА) поверхности покрытия показал содержание карбида титана и циркония и твердый раствор железа в титане $\text{Fe}_{0,64}\text{Ti}_{0,36}$ (рис. 4). Это говорит о том, что при ЭИЛ исходные структурные составляющие электрода – карбид титана и оксид циркония – частично распадаются с образованием карбида циркония и нестехиометрического твердого раствора железа в титане с кубической решеткой. В то же время рентгеноспектральный анализ поверхности покрытия (рис. 5) показал бор и алюминий, которые, можно предположить, образовали между собой и титаном твердый раствор. На рентгенограмме (рис. 4) в области углов рассеивания $40\text{--}50$ град наблюдается гало, которое говорит о том, что частично структурные составляющие покрытия находятся в аморфном состоянии. Возможно, это соединения бора с титаном и алюминием, которые не были обнаружены при РФА.

Характерная микроструктура электроискрового покрытия, полученная с поперечного шлифа, приведена на рис. 6. Выделяются три зоны: покрытие, переходный слой и металлическая подложка. На поверхности наблюдается практически схожий состав материала с составом

Таблица 2. Зависимость параметров ЭИЛ покрытия от количества проходов СВС-электродом

W_p , Дж	Зависимость количества проходов (N) от толщины покрытия (h , мкм)	N_{max}	h_{max} , мкм	Сплошность, %	Ra, мкм	Примечание
0,05		4	20–22	90–100	6,0	Толщина покрытия при $N > 2$ практически не изменяется
0,1		3	30–32	90–100	7,1	
0,3		4	39–41	95–100	7,6	Толщина покрытия при $N > 2$ практически не изменяется
0,7		2	40–42	90–95	9,5	
1,0		3	45–47	80–90	12,4	Без охлаждения электрода после $N = 3$ появляются прижоги
1,8			70–72	Ложатся отдельные капли	16,7	Без охлаждения электрода после $N = 2$ появляются прижоги

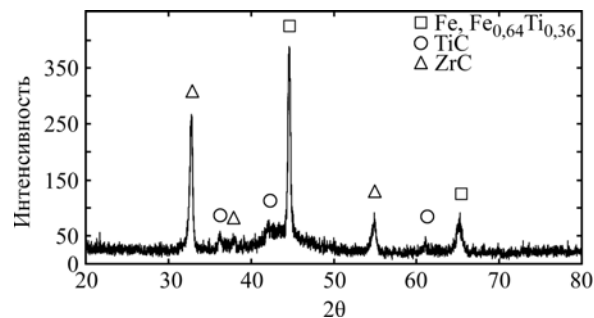
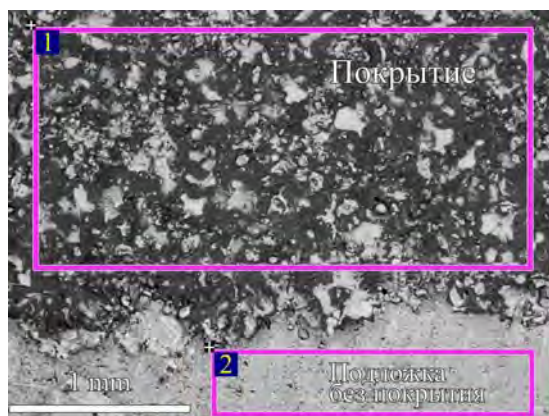


Рис. 4. РФА поверхности покрытия.

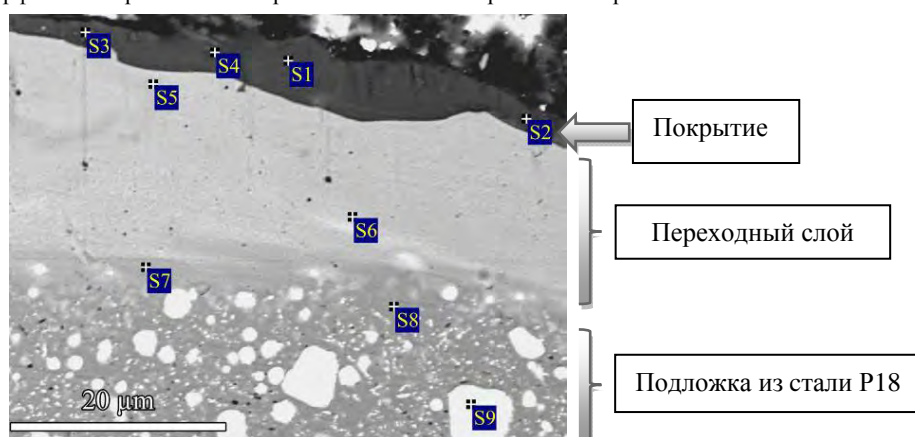
исходного электрода (спектры S1, S3, S4). Имеются места, где в покрытие диффундирует железо из подложки (спектр S2). Толщина покрытия составляет 1–3 мкм и увеличивается при повышении энергии разряда до 5–6 мкм. Характерной особенностью использования керамических

электродов является наличие достаточно большого переходного слоя в сравнении с основным покрытием (спектры S5, S6, S7) – порядка 20–30 мкм, который при увеличении энергии разряда растет до 60–70 мкм. Учитывая достаточно тонкий слой покрытия, при РФА не



Спектр	V, масс.%	C, масс.%	O, масс.%	Al, масс.%	Ti, масс.%	Cr, масс.%	Fe, масс.%	Zr, масс.%	W, масс.%
1	5,19	4,19	25,66	10,47	12,55	1,43	23,62	12,24	4,65
2		9,00		1,10		4,90	69,52		15,48

Рис. 5. Морфология и рентгеноспектральный анализ поверхности покрытия.



Спектр	V, масс.%	C, масс.%	O, масс.%	Al, масс.%	Ti, масс.%	Fe, масс.%	Zr, масс.%	W, масс.%	Cr, масс.%
S1		14,72	32,71	11,47	22,14	1,77	17,19		
S2	9,86	17,07	4,03	4,16	8,05	49,87	6,96		
S3	7,85	35,84	24,14	6,67	13,41	1,76	10,33		
S4		47,63	22,98	4,68	12,17	2,65	9,89		
S5		10,61		0,76	11,90	59,90		16,83	
S6		6,05			5,53	68,32		20,10	
S7		5,28			5,92	81,66		7,14	
S8		5,27				89,28		2,65	2,80
S9		5,02				23,87		68,63	2,48

Рис. 6. Микроструктура и рентгеноспектральный анализ поперечного сечения легированного слоя.

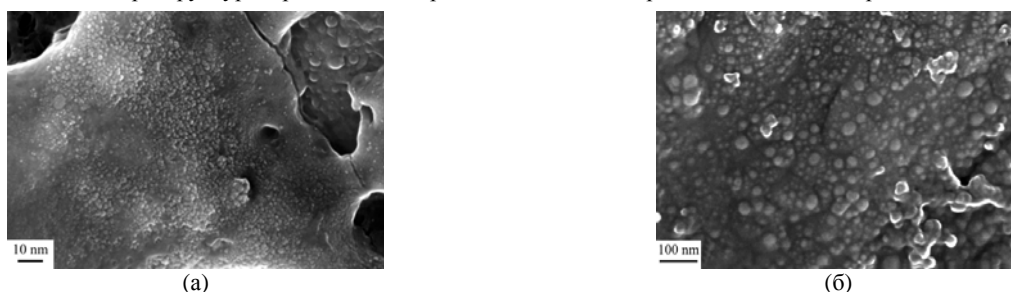


Рис. 7. Микроструктура поверхности покрытия из керамического СВС-электрода с наноразмерной структурой.

удается полностью его проанализировать, и поэтому на рентгенограммах отмечаются в основном характерные рефлексы материала переходного слоя – твердый раствор железа в титане и само железо, а также рефлексы слабой интенсивности карбидных частиц. Наблюдается,

что частицы вольфрама (спектр S9) частично при ЭИЛ расплавляются и проникают в переходный слой на границе с подложкой.

На рис. 7 приведена микроструктура поверхности полученного покрытия, которое после каждого импульсного разряда формируется из

капель расплавленного СВС-электрода и стальной подложки. При большом увеличении видно, что капли состоят из кристаллитов размерами менее 100 нм. Наноразмерность исходной структуры СВС-электродных материалов и особенности процесса ЭИЛ приводят к тому, что в пределах толщины слоя порядка нескольких микрометров температура резко изменяется до температур плавления и соответствующих фазовых превращений. В связи с этим кристаллизация, фазовые превращения, диффузия и химическое взаимодействие, сопровождающие процесс ЭИЛ, приводят к образованию наноразмерных кристаллитов на поверхности покрытия.

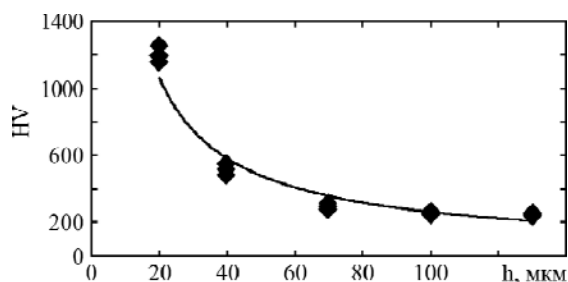


Рис. 8. Зависимость микротвердости по глубине легированного слоя.

Измерялось распределение микротвердости по шкале Виккерса от поверхности легированного слоя к сердцевине подложки при нагрузке $P = 50$ г. Как показали исследования, на поверхности защитного покрытия образуется слой с микротвердостью до 1250 HV (рис. 8). Микротвердость по глубине легированного слоя к сердцевине подложки уменьшается, что также подтверждает наличие переходного слоя и образование на поверхности состава, примерно схожего с материалом обрабатываемого СВС-электрода. Таким образом, это обеспечивает корреляцию физико-механических свойств электродного материала и покрытия. В результате микротвердость поверхности металлической основы увеличивается в 4,5–5 раз.

Проведенные оценочные трибологические испытания показали, что нанесенные с помощью полученных СВС-электродов с наноразмерной структурой покрытия обладают хорошей износостойкостью (10^{-5} мм³/Н/м) и низким коэффициентом трения, равным 0,2. Эти работы требуют дальнейшего более тщательного изучения.

ВЫВОДЫ

Изучены закономерности формирования легированного слоя при ЭИЛ керамическими СВС-электродными материалами с наноразмерной структурой на металлической подложке (сталь Р18) в зависимости от энергетических параметров ЭИЛ. Установлены три различных

режима эрозии анода и привеса катода. При малых режимах обработки ($W_p = 0,05–0,7$ Дж) кривые Σm_a и Σm_k изменяются симбатно. При средних режимах ЭИЛ ($W_p = 1,0–1,8$ Дж) после превышения порога хрупкого разрушения покрытия привес катода и анода падает. При повышенных режимах ($W_p = 2–2,5$ Дж) наблюдается убыль массы катода на первых секундах ЭИЛ.

Установлена зависимость коэффициента переноса электродного материала от энергии разряда ЭИЛ в сравнении с известными промышленными аналогами Т15К6, ВЗК. Показано, что для СВС-электродов с наноразмерными элементами структуры коэффициент переноса составляет 65–70% при энергии разряда 0,3–0,7 Дж.

Варьируя энергетическими параметрами процесса ЭИЛ на стали Р18, возможно получение поверхности с заданной шероховатостью от Ra 6,0 до 16,7. Определены максимально возможная толщина покрытия и оптимальное количество проходов для каждого режима ЭИЛ.

Проведенные микроструктурные исследования показали, что легированный слой состоит из трех зон: покрытие (толщиной 1–6 мкм), состоящее практически из материала используемого СВС-электрода, переходный слой (толщиной 20–70 мкм) и металлическая подложка. Установлено, что на поверхности образуются кристаллиты с наноразмерной структурой.

ЭИЛ керамическими СВС-электродами приводит к повышению микротвердости металлической подложки в 4,5–5 раз, износостойкости – 10^{-5} мм³/Н/м и коэффициенту трения 0,2. На основе проведенных исследований можно говорить о перспективности использования керамических СВС-электродных материалов для нанесения защитных ЭИЛ покрытий.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 14-48-03651 р_центр_а.

ЛИТЕРАТУРА

1. Верхотуров А.Д., Муха И.М. *Технология электроискрового легирования металлических поверхностей*. Киев: Техника, 1982. 182 с.
2. Богинский Л.С., Рудь В.Д., Заболотный О.В., Саранцев В.В. *Инженерная механика*. 2007, (20), 38–55.
3. Реут О.П., Хина Б.Б., Саранцев В.В., Маркова Л.В. *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2007, (12), 49–56.
4. Zamulaeva E.I., Levashov E.A., Kudryashov A.E. *Metallurgist*. 2012, **55**(9–10), 628–633.
5. Иванов В.И., Бурумкулов Ф.Х. *ЭОМ*. 2010, (5), 27–36.
6. Stolin A.M. and Bazhin P.M. *Theor Found Chem Eng*. 2014, **48**(6), 751–763.

7. Stolin A.M. and Bazhin P.M. *Int J Self-Propag High-Temp Synth.* 2014, **23**(2), 65–73.
8. Panteleenko F.I., Sarantsev V.V., Stolin A.M., Bazhin P.M., Azarenko E.L. *Surf Eng App. Electrochem.* 2011, **47**(4), 328–335.
9. Bazhin P.M., Stolin A.M., Shcherbakov V.A., Zamyatkina E.V. *Dokl. Chem.* 2010, **430**(2) 58–61.
10. Bazhin P.M., Stolin A.M. and Alymov M.I. *Nanotechnologies in Russia.* 2014, **9**(11–12), 583–600.

Поступила 09.02.15

После доработки 08.04.15

Summary

Electrospark coatings were deposited with nano-grained $\text{TiB}_2\text{-TiC-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ electrode materials produced by SHS extrusion and tested. Three different modes of anode erosion and cathode gain were observed for single pulse energies ranging between 0.05 and 2.5 J. The microstructure of the coatings was studied. The surface of the coatings was found to contain nanocrystallites. Microhardness of the alloyed layer attained a value of up to 1250 HV, at a wear resistance of 10^{-5} mm³/N/m and a friction coefficient of 0.2.

Keywords: electric spark alloying, coating, SHS-electrode, ceramic materials, nanoscale structure.