

О применении углеродсодержащих электродных материалов в технологии электроискрового легирования.

Часть 1. Особенности формирования покрытий при электроискровой обработке титанового сплава ОТ4-1

* А. Е. Кудряшов, Ж. В. Еремеева, Е. А. Левашов,
В. Ю. Лопатин, А. В. Севостьянова, Е. И. Замулаева

Научно-учебный центр СВС МИСиС–ИСМАН,
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Ленинский проспект, 4, г. Москва, 119049, Россия, *e-mail: ae kudr@yandex.ru

Электроискровую обработку титанового сплава ОТ4-1 осуществляли последовательно твердосплавным электродом СТИМ-20Н (TiC-20%Ni) и углеродсодержащим материалом (графиты, композитные материалы на основе углерода). Исследована кинетика массопереноса. Установлена убыль массы катода на первой минуте обработки твердосплавным электродом. Результаты кинетики обработаны методами математической статистики. Определена эрозионная стойкость применяемых углеродсодержащих материалов. Проведены исследования фазового состава и рельефа сформированных покрытий. Показано, что применение углеродсодержащих материалов увеличивает содержание тугоплавких фаз в покрытиях. Увеличение времени обработки углеродсодержащими материалами способствует снижению шероховатости покрытий.

Ключевые слова: электроискровое легирование, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, электродный материал, покрытие, импульсный разряд, углеродсодержащие материалы.

DOI: 10.5281/zenodo.1051304
УДК 621.9.048.4

ВВЕДЕНИЕ

Технология электроискрового легирования (ЭИЛ) широко применяется в промышленности для повышения стойкости различных инструментов (сверл, ножей, протяжек, штампов, прокатных валков и т.д.) и деталей машин [1–5].

В качестве электродных материалов используют металлы, их сплавы, графит, твердые сплавы в основном на основе карбида вольфрама [1, 2]. В последнее время также применяются безвольфрамовые твердые сплавы преимущественно на основе карбида или диборида титана [3–5].

Достоинствами технологии ЭИЛ являются высокая адгезия сформированных покрытий, относительная простота метода и оборудования, высокая экологичность и низкая энергоемкость процесса. К недостаткам метода, сдерживающим его широкое применение, относятся низкая производительность обработки, высокая шероховатость сформированных покрытий, ограниченность толщины сформированных покрытий.

Шероховатость покрытий зависит от состава применяемых электродных материалов, частотно-энергетических режимов и времени обработки, а также от типа рабочего инструмента.

Для снижения шероховатости электроискровые покрытия подвергают финишным операциям – шлифовке (полировке), поверхностно-пластической деформации (ППД), безабразивной ультразвуковой финишной обработке (БУФО), притирке, лазерной обработке и т.д. [6–11]. Применение дополнительных операций усложняет и удорожает технологический процесс электроискрового упрочнения изделий, так как необходима дополнительная потребность в новом оборудовании, оснастке, квалифицированных кадрах. Кроме этого, не все перечисленные операции будут эффективными при обработке покрытий, нанесенных твердыми сплавами.

Применение в качестве расходного электрода графита повышает твердость и износостойкость, при этом никогда не увеличивает размеры обрабатываемой поверхности. Используя графит, можно уменьшить шероховатость поверхностного слоя, в связи с этим графит необходим для окончательной обработки поверхности [12].

Электроды из графита рекомендовано применять для обработки режущего инструмента и штамповой оснастки, трущихся поверхностей в парах трения подшипников скольжения [2, 13, 14].

В работе [15] установлено, что наиболее эффективное влияние на шероховатость покрытий оказывает электроискровая обработка графитом в том случае, когда предварительная обработка осуществлялась электродами из металлов, не образующих растворы с углеродом или карбиды (Cu, Ag).

Для получения свободного графита в электроискровых покрытиях на подложках из стали 40X и титанового сплава BT20 проводили обработку компактным электродом из сплава ЖКМК-3Р (38,5% Si, 11% Ca, 9% Mg, 10,3% РЗМ, Fe (остальное); ТУ 14-5-39-74). При этом в зону обработки подавали порошковую смесь из порошков графита ЛГ-2 (графит литейный) и меди М1-0. Присутствие свободного графита в электроискровых покрытиях на стали и титане способствовало увеличению износостойкости в условиях граничного трения в 7–8 раз [16].

Авторы [16] предложили новую область использования графита в качестве электродного материала – формирование с его помощью мало-растворимого поверхностного слоя на анодах катодного метода защиты подземных металлических коммуникаций от коррозии. Электроискровая обработка стали 10 последовательно электродами из интерметаллида Ti_2Ni и графита повышает ее коррозионную стойкость в 100 раз.

Для увеличения износостойкости предложено в поверхность алюминиевого сплава втирать нанодисперсные порошки нитрида кремния Si_3N_4 или нитрида TiN , которые затем обрабатывали графитовым электродом [17].

Электроды из графита успешно применяются для формирования подслоя на титановом сплаве BT 20, для последующей электроискровой обработки электродами, состоящими из МАХ-фаз [18]. Для получения электроискрового покрытия на основе МАХ-фазы Cr_2AlC (до 50%) создавали подслои из карбида титана. На первом этапе поверхность подложки обрабатывали на воздухе электродом из графита марки SGL Carbon Ag (Германия) в течение 3 мин с последующей ультразвуковой очисткой поверхности в воде (1 мин) от свободного графита. После сушки производили повторную обработку графитом (2 мин), после чего образцы снова очищали в ультразвуковой ванне. На втором этапе поверхность образца обрабатывали электродным материалом Cr_2AlC в среде аргона.

Сформированный подслои из карбида титана, препятствовал диффузии титана из подложки в покрытие в процессе ЭИЛ, тем самым предотвращая химическое взаимодействие Cr_2AlC с титаном.

В последнее время электроды из графита используются для создания биомедицинских

покрытий. Применение электродов из графита способствует улучшению медико-биологических свойств (прикрепление клеток остеобластов) поверхности титанового сплава $Ti6Al4V$ [19].

Во многих работах, посвященных электроискровой обработке электродами из графита, марка графита не указывается. В настоящее время промышленность выпускает различные углеродсодержащие материалы (графиты, композитные материалы на основе углерода), которые было решено апробировать в качестве расходных электродов для технологии электроискрового легирования [20].

В данной работе процесс электроискрового легирования осуществляли в два этапа: при первичной обработке применяли электродный материал СТИМ-20Н (СТИМ – синтетический твердый инструментальный материал) [21]. Сформированное электроискровое покрытие обрабатывали различными углеродсодержащими материалами.

Цель данной работы – изучение кинетики массопереноса твердосплавного электрода СТИМ-20Н на титановом сплаве OT4-1, обработка полученных результатов методами математической статистики, исследование эрозионной стойкости различных углеродсодержащих материалов, а также фазового состава и шероховатости сформированных покрытий.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве материала подложек для нанесения покрытий использовали титановый сплав OT4-1 (ГОСТ 19807–91), широко применяемый в промышленности (например, для деталей авиационных двигателей и двигателей нефтегазоперекачки – уплотнительных колец, корпусов статоров компрессора, корпусов лабиринтов). Химический состав сплава (вес. %): Ti – основа; Al – 1,5–2,5; Mn – 0,7–2,0; Fe – 0,3; Zr – 0,3; O – 0,15; Si – 0,12; C – 0,1; N – 0,05; H – 0,012; прочие примеси – 0,3. Размер образцов составлял $10 \times 10 \times 5$ мм. Покрытия наносили на поверхность площадью 1 см^2 .

В качестве анода при первичной электроискровой обработке титанового сплава применяли электродный материал СТИМ-20Н (ТУ 1984-012-11301236-2008), изготовленный по технологии силового СВС-компактирования (СВС – самораспространяющийся высокотемпературный синтез) с использованием экзотермической смеси порошков титана, сажи и никеля [22]. Состав зашихтовки смеси: 80% TiC – 20% Ni.

Применяемые при ЭИЛ-обработке различные углеродсодержащие материалы (графиты, композитные материалы на основе углерода) приведены в табл. 1.

Таблица 1. Применяемые углеродсодержащие материалы

Марка материала	Примечание
Силицированный графит	ТУ 48-20-89-90; Производитель ОАО «Энергопром – Новочеркасский электродный завод»
Пирографит	ТУ 1915-099-04806898-2003 Производитель ОАО «Энергопром – Новочеркасский электродный завод»
Крупнозернистый графит	ТУ 48-12-20-89 Производитель ОАО «Энергопром – Новочеркасский электродный завод»
Углеродный графитированный материал, пропитанный сплавом олово-свинец	ТУ 48-20-4-87 Производитель ОАО «Энергопром – Новочеркасский электродный завод»
Графит SIGRAFINE EK 23	Производитель SGL CARBON GmbH
Трехмерный композиционный материал (3D композит)	ТУ 48- 4807- 175- 87 Производитель ОАО «Энергопром – Новочеркасский электродный завод»
Мелкозернистый плотный графит (МПГ-6)	ТУ 48- 4807- 297- 00 Производитель ОАО «Энергопром – Новочеркасский электродный завод»
Углерод-углеродный композиционный материал (УУКМ)	ТУ 1916-036-00200851–2010 Производитель АО «НИИграфит»
Антифрикционный графит марки Нигран-В	ТУ1915-046-272-08846-2003 Производитель ОАО «Энергопром – Новочеркасский электродный завод»
Антифрикционный графит марки Химанит-Г	ТУ1915-013-27208846-2003 Производитель ОАО «Энергопром – Новочеркасский электродный завод»

Электроискровую обработку проводили на универсальном стенде «Alier-Metal 2002» при следующих параметрах импульсных разрядов (сила тока, длительность, частота следования): $I = 170$ А, $\tau = 60$ мкс, $f = 800$ Гц, при отсутствии синхронизации импульсов тока с частотой касания электрода с деталью (схема независимого генератора). Частота вибрации рабочего инструмента составляла $f = 600$ Гц.

Формирование поверхностного слоя осуществлялось на воздухе поочередным, локальным воздействием импульсного разряда на все участки обрабатываемой поверхности, путем многократного прохождения компактного электрода (анода) над одним и тем же участком катода.

Кинетику массопереноса (удельную эрозию анода Δa и удельный привес катода Δk) снимали гравиметрическим методом на весах KERN-770 с точностью 10^{-5} г в течение 10 мин, через каждую минуту легирования.

Время обработки образцов для рентгеноструктурного фазового анализа (РФА) составляло: твердым сплавом – 3 мин/см², затем углеродсодержащим материалом – 3 мин/см².

Результаты кинетики массопереноса при применении электродного материала СТИМ-20Н были обработаны методами математической статистики [23].

Средний удельный привес катода за i -ю минуту обработки рассчитывали по формуле:

$$\Delta k_{cp\ i} = \frac{\sum_{j=1}^m \Delta k_{ij}}{m}, \quad (1)$$

где $\Delta k_{cp\ i}$ – средний удельный привес катода за n опытов на i -й минуте обработки, г; Δk_{ij} – удельный привес катода в j -м опыте на i -й минуте, г; $i = 1 \dots n$ – время обработки, мин ($n = 10$); $j = 1 \dots m$ – номер опыта в i -ю минуту обработки ($m = 22$).

Например, для 1-й минуты средний удельный привес катода будет рассчитываться по формуле:

$$\Delta k_{cp\ 1} = \frac{(\Delta k_{1\ 1} + \Delta k_{1\ 2} + \dots + \Delta k_{1\ 22})}{22}. \quad (2)$$

Дисперсию удельного привеса катода на i -й минуте обработки вычисляли по формуле:

$$S_i^2 = \frac{\sum_{j=1}^m (\Delta k_{ij} - \Delta k_{cp\ i})^2}{m}. \quad (3)$$

Аналогично определяли дисперсию отклонения за i -ю минуту обработки для удельной эрозии анода.

Среднеквадратическое отклонение (σ) удельного привеса катода рассчитывали по формуле:

$$\sigma = \sqrt{S_i^2}. \quad (4)$$

Расчет критерия Кохрена, позволяющего оценить однородность ряда дисперсий, проводили по формуле:

$$G_{расч} = \frac{S_{max}^2}{\sum_{i=1}^n S_i^2}, \quad (5)$$

где $G_{расч}$ – расчетное значение критерия Кохрена; S_{max}^2 – максимальная дисперсия.

Табличное значение критерия Кохрена $G_{табл}$ выбирали исходя из количества опытов n ($n = 10$), числа степеней свободы $f = m - 1$ ($m = 22$) и уровня значимости α (для технических расчетов $\alpha = 0,05$).

Если расчетное значение критерия Кохрена меньше табличного ($G_{расч} \leq G_{табл}$), ряд дисперсий признается однородным [23], то есть применительно к объекту исследования во всех 10 опытах нет слишком большого разброса результатов в каком-то из m дублирований, что свидетельствовало бы о нестабильных процессах в соответствующем опыте. В противном случае, как минимум в опыте с максимальной дисперсией, возникают явления, приводящие к нестабильному технологическому процессу.

Средний суммарный привес катода $\Sigma \Delta k_{ср i}$ за i -ю минуту обработки для электродного материала СТИМ-20Н определяли по формуле:

$$\Sigma \Delta k_{ср i} = (\Delta k_{ср 1} + \Delta k_{ср 2} + \dots + \Delta k_{ср 10}) / \rho \quad [\text{см}^3], \quad (6)$$

где $\Delta k_{ср i}$ – средний удельный привес катода за i -ю минуту легирования, см^3 ; $i = 1, 2 \dots 10$; ρ – плотность электродного материала, $\text{г}/\text{см}^3$;

Аналогично рассчитывали суммарную эрозию анода $\Sigma \Delta a_{ср i}$.

При определении суммарной эрозии углеродсодержащих материалов плотность электродов не учитывали, число повторений эксперимента – 2.

Съемка рентгеновских спектров проводилась на автоматизированном дифрактометре марки ДРОН с использованием монохроматизированного $\text{Co} - K_{\alpha}$ излучения. Съемка велась по точкам (шаговое сканирование) в интервале углов $2\theta 10^{\circ} - 110^{\circ}$, шаг съемки составлял $0,1^{\circ}$, экспозиция – 2–4 с. Качественный и количественный фазовый анализы были установлены путем обработки полученных спектров по методике [24].

Шероховатость сформированных покрытий исследовали на оптическом профилометре «Veeco WYKONT NT 1100».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимости средней удельной эрозии анода ($\Delta a_{ср i}$) и среднего удельного привеса катода

($\Delta k_{ср i}$) от времени ЭИЛ-обработки титанового сплава ОТ4-1 при применении СВС-сплава СТИМ-20Н приведены на рис. 1.

Установлено, что на выбранном энергетическом режиме обработки наблюдается стабильная эрозия материала анода. Величина средней удельной эрозии анода ($\Delta a_{ср i}$) варьируется в диапазоне от $(-8,245 \times 10^{-4})$ до $(-12,636 \times 10^{-4})$ г. Минимальная величина $\Delta a_{ср i}$ установлена в первую минуту обработки.

В первую минуту обработки выявлена убыль массы подложки из титанового сплава ОТ4-1. При дальнейшей обработке наблюдается привес катода, который достигает своего максимума на седьмой минуте легирования. При дальнейшем легировании, вероятно, из-за увеличения внутренних напряжений в покрытии происходит постепенное снижение величины $\Delta k_{ср i}$.

Процесс электроискровой обработки титанового сплава СВС-сплавом СТИМ-20Н характеризуется относительно высоким коэффициентом переноса $K_p = 53,8\%$ ($K_p = \Delta k_{ср} / \Delta a_{ср}$ [2, 13]; $t = 9$ мин).

Результаты статистической обработки параметров процесса ЭИЛ ($\Delta a_{i j}$ и $\Delta k_{i j}$) приведены соответственно в табл. 2 и 3.

Выявлено, что для удельной эрозии анода ряд дисперсий однородный (табл. 2), так как $G_{табл} \geq G_{расч}$ (0,157). Значение ошибки эксперимента находится в допустимых пределах.

Однородность ряда для удельной эрозии материала анода означает, что во всех опытах не наблюдается аномальных явлений, которые бы приводили к высоким величинам дисперсий.

Для удельного привеса катода при продолжительности электроискровой обработки 10 мин $G_{табл} \leq G_{расч}$ (0,268), что показывает неоднородность ряда дисперсий, прежде всего из-за высокой дисперсии $(4,226) \times 10^{-4}$ в первую минуту обработки (табл. 3). Исключение этой экспериментальной точки из ряда делает оставшийся (сокращенный) ряд однородным. На основании этого можно предположить, что в течение первой минуты обработки процесс на катоде не стабилен, что приводит к большой величине дисперсии, несмотря на высокое число дублирований (22). Значение ошибки эксперимента (для сокращенного ряда) находится в допустимых пределах.

Эффект сильной эрозии титанового катода, особенно на начальном этапе проведения процесса, установлен в работе [25]. Максимально данный эффект проявляется при применении анодов из переходных металлов, и в первую очередь никеля. Такой характер процесса ЭИЛ титана никелем авторы объясняют особенностью электронной структуры данной пары материалов.

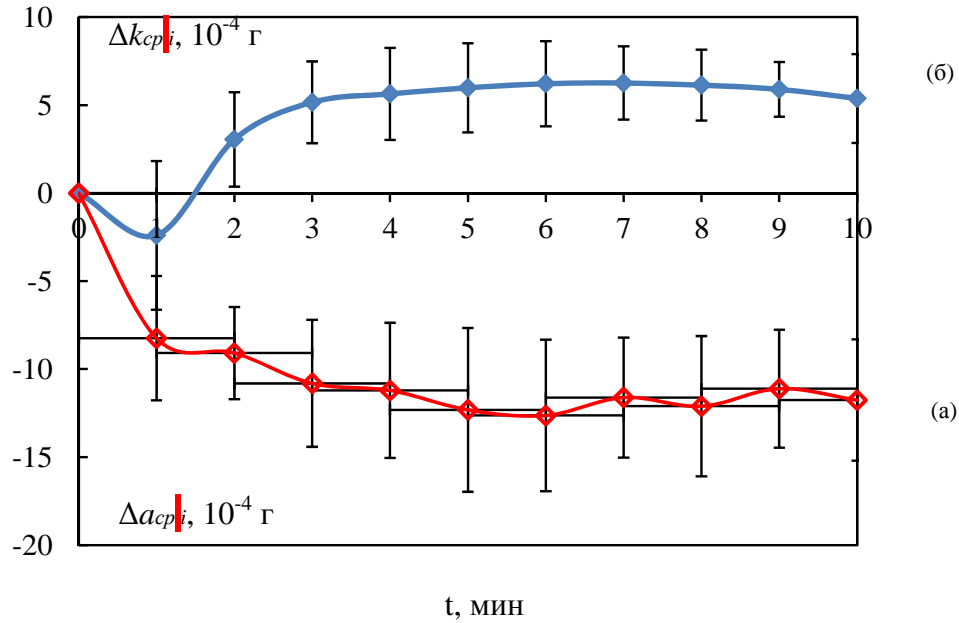


Рис. 1. Зависимости средней удельной эрозии анода $\Delta a_{ср i}$ (а) и среднего удельного привеса катода $\Delta k_{ср i}$ (б) от времени ЭИЛ-обработки. Электродный материал – СТИМ-20Н.

Таблица 2. Результаты статистической обработки измерений: анод

Параметр	Время ЭИЛ-обработки t , мин										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\Delta a_{ср i}, 10^{-4}$ Г	0	-8,245	-9,086	-10,814	-11,209	-12,318	-12,636	-11,614	-12,109	-11,114	-11,759
$S_i^2, 10^{-7}$		1,248	0,683	1,303	1,474	2,170	1,849	1,163	1,591	1,128	1,184
$\sigma, 10^{-4}$ Г		3,533	2,614	3,610	3,840	4,658	4,299	3,411	3,989	3,358	3,441
$G_{расч 1-10}$		0,157									
$G_{табл}$		0,202									

($\alpha = 0,05; f = 21; N = 10$)

Таблица 3. Результаты статистической обработки измерений: катод

Параметр	Время ЭИЛ-обработки t , мин										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\Delta k_{ср i}, 10^{-4}$ Г	0	-2,400	3,045	5,159	5,636	5,977	6,214	6,255	6,132	5,895	5,377
$S_i^2, 10^{-7}$		1,786	0,718	0,539	0,685	0,638	0,586	0,432	0,405	0,239	0,634
$\sigma, 10^{-4}$ Г		4,226	2,679	2,322	2,617	2,526	2,420	2,078	2,014	1,546	2,519
$G_{расч 1-10}$		0,268									
$G_{расч 2-10}$		0,140									
$G_{табл}$		0,202									

($\alpha = 0,05; f = 21; N = 10$)

Никель, являясь типичным акцептором электронов, стремится к достройке до конфигурации с 10 электронами на d -уровне, а титан, являясь активным донором, стремится к отдаче двух электронов и образованию устойчивой конфигурации d_0 .

В результате направленного выброса материала анода на катод при искровом разряде происходит интенсивный электронный обмен между атомами материалов электродов, который сопровождается экзотермическими эффектами типа «вспышек» и продолжается до тех пор, пока поверхность катода не полностью обработана

электрическими разрядами. Этот период характеризуется наибольшей эрозией, и предполагается, что активное взаимодействие никеля с титаном в момент соприкосновения приводит к распылению катода. Когда вся поверхность катода подвергается воздействию разрядов, интенсивность вспышек понижается, что, очевидно, объясняется уменьшением доли свободных, нелокализованных электронов. При увеличении продолжительности обработки отмечается увеличение веса катода.

Стоит отметить, что при электроискровом легировании титанового катода карбидами

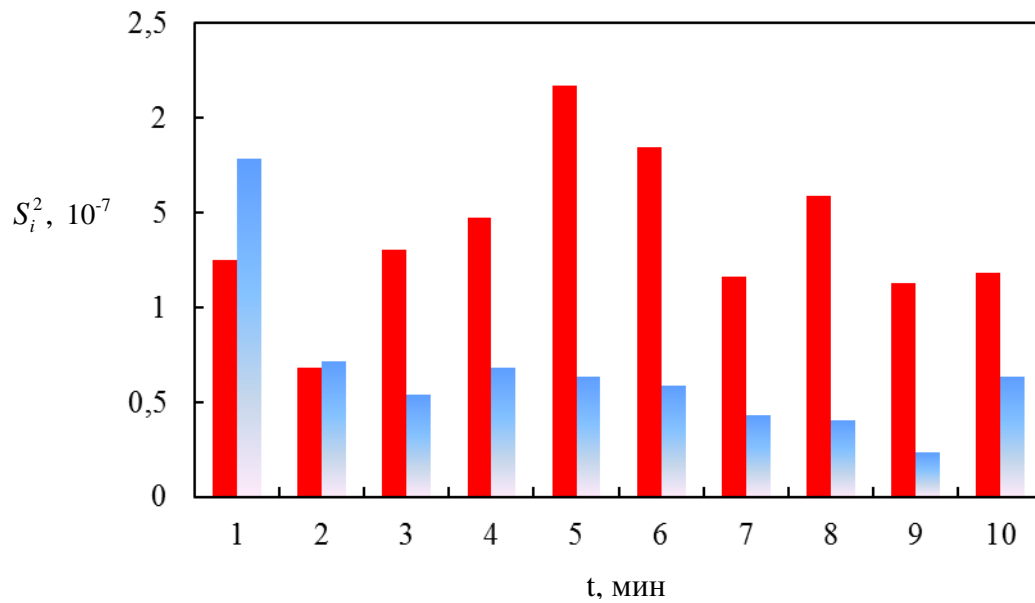


Рис. 2. Зависимости дисперсии удельной эрозии анода (сплошная заливка) и удельного привеса катода (градиентная заливка) от времени обработки.

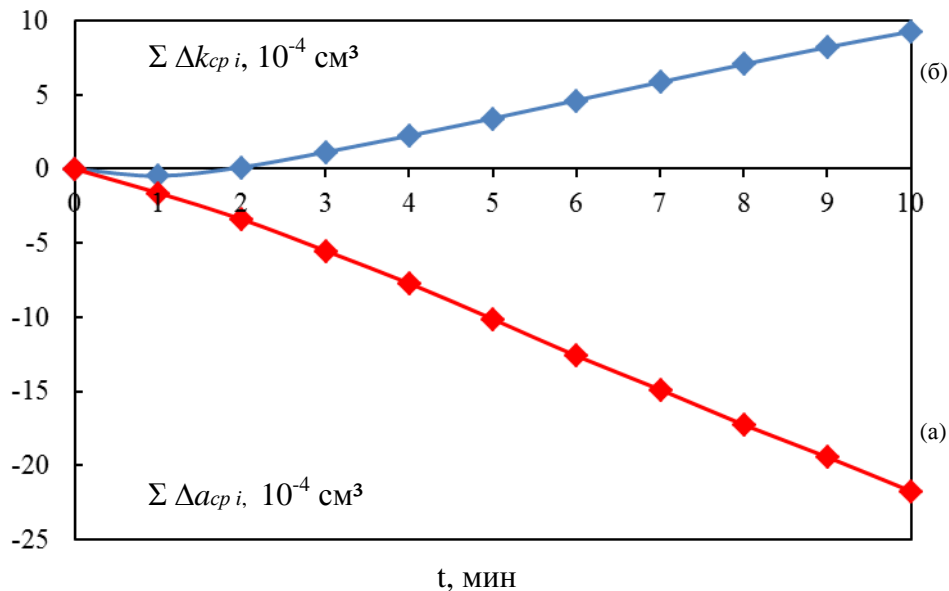


Рис. 3. Зависимость суммарной эрозии анода $\Sigma \Delta a_{cp i}$ (a) и суммарного привеса катода $\Sigma \Delta k_{cp i}$ (б) от времени ЭИЛ-обработки. Электродный материал СТИМ-20Н.

металлов IV–VI групп эрозия материала катода не установлена [25].

При применении рабочего инструмента с вращающимся электродом из никеля (Ni) наблюдается убыль массы катода только в первоначальный период (15 с).

При ЭИЛ вращающимися анодами активная реакция взаимодействия анода с катодом, составляет чуть больше минуты по сравнению с 8 мин при применении вибрирующего электрода.

Для снижения эрозии титанового катода при ЭИЛ рекомендуется поверхность, подлежащую легированию, предварительно обрабатывать графитовым или серебряным анодом для пассивации поверхности катода [26].

Относительно высокие значения среднеквадратического отклонения $(2,614\text{--}4,658) \times 10^4$ значений удельной эрозии, вероятно, связаны со скоростью образования и последующей эрозией «вторичной» структуры при применении ручного вибрирующего рабочего инструмента (вибровозбудителя).

На рис. 2 представлена гистограмма дисперсии удельной эрозии анода и удельного привеса катода от времени ЭИЛ. Максимальная величина дисперсии анода наблюдается на пятой минуте, а дисперсии катода – на первой.

На рис. 3 приведены зависимости суммарной эрозии анода $\Sigma \Delta a_{cp i}$ и суммарного привеса катода $\Sigma \Delta k_{cp i}$ от продолжительности обработки при применении СВС-электрода СТИМ-20Н.

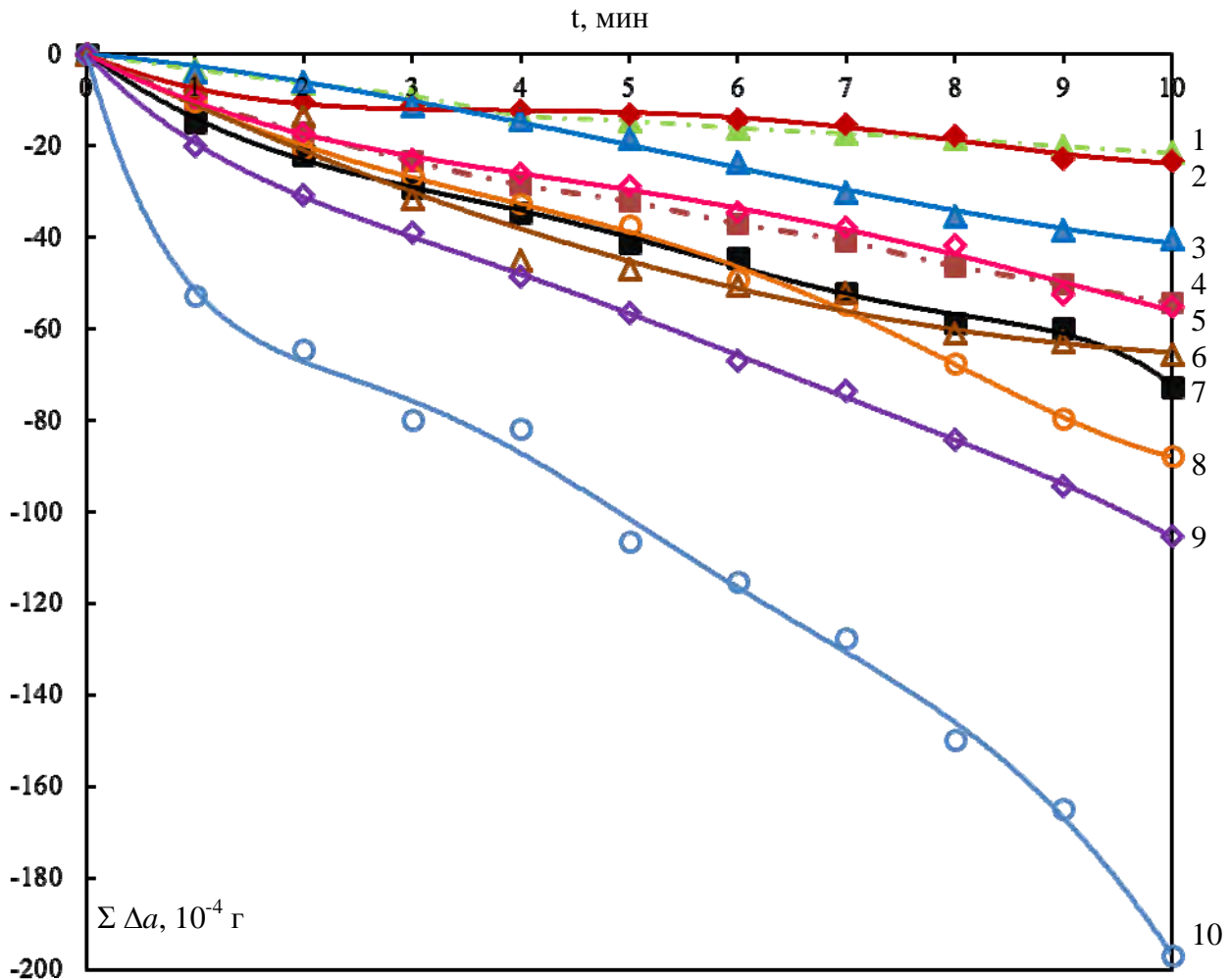


Рис. 4. Зависимость суммарной эрозии анода $\Sigma \Delta a$ от времени ЭИЛ-обработки. 1 – МПГ-6; 2 – силицированный графит; 3 – графит DIABON SIGRAFINE EK 23; 4 – углеродный графитированный материал, пропитанный сплавом Pb-Sn; 5 – Химанит-Т; 6 – крупнозернистый графит; 7 – УУКМ; 8 – пирографит; 9 – Нигран-В; 10 – 3D-композит.

Выявлено, что зависимость $\Sigma \Delta a_{cp i}$ от времени имеет классический вид – с увеличением продолжительности обработки растет величина $\Sigma \Delta a_{cp i}$. Зависимость суммарного привеса катода $\Sigma \Delta k_{cp i}$ от длительности ЭИЛ-обработки имеет аналогичный вид, за исключением первой минуты.

Образцы с ЭИЛ-покрытиями из СВС-сплава СТИМ-20Н обрабатывали углеродсодержащими материалами. На рис. 4 приведена зависимость суммарной эрозии углеродсодержащих материалов $\Sigma \Delta a$ от времени обработки.

Выявлено, что минимальной величиной суммарной эрозии анода характеризуется графит МПГ-6 ($-21,6 \times 10^{-4}$ г), а максимальной – 3D-композит ($-197,0 \times 10^{-4}$ г). Видно, что по величине эрозии применяемые углеродсодержащие материалы различаются больше, чем в девять раз.

Углеродсодержащие материалы по величине эрозии можно разделить на три группы: с высокой, средней и низкой эрозионной стойкостью.

К материалам с высокой эрозионной стойкостью ($\Sigma \Delta a_{10} < (-30,0) \times 10^{-4}$ г (по модулю)) относятся графит МПГ и силицированный графит. К материалам со средней стойкостью ($\Sigma \Delta a_{10} < (-90,0) \times 10^{-4}$ г) – графит SIGRAFINE EK 23, углеродный графитированный материал, пропитанный сплавом Pb-Sn, Химанит-Т, крупнозернистый графит, УУКМ и пирографит.

Нигран-В и 3D-композит относятся к материалам с низкой эрозионной стойкостью ($\Sigma \Delta a_{10} > (-100,0) \times 10^{-4}$ г).

Результаты рентгеноструктурного фазового анализа покрытий приведены в табл. 4, а дифрактограммы представлены на рис. 5. Установлено, что в результате электроискровой обработки электродом СТИМ-20Н в покрытии наблюдаются следующие фазы: титан (α -Ti), высокотемпературная модификация титана β -Ti, карбид титана TiC ($a = 0,4291$ нм), а также карбонитрид титана ($a = 0,4244$ нм). Образование β -Ti связано с высокотемпературным воздействием на материал подложки в процессе обработки.

Таблица 4. Фазовый состав покрытий

№	Электродный материал	Фаза	Символ Пирсона	Содержание		Периоды, нм
				об. доля, %	вес. доля, %	
1	ОТ4-1 (образец без покрытия)	α -Ti	hP2	100	100	$a = 0,2947$ $c = 0,4679$
2	СТИМ-20Н	α -Ti	hP2	27	25	$a = 0,2946$ $c = 0,4679$
		β -Ti	cI2	21	20	$a = 0,3240$
		Ti (C,N)	cF8	34	36	$a = 0,4244$
		Ti C _x	cF8	18	19	$a = 0,4291$
3	СТИМ-20Н + пирографит	α -Ti	hP2	7	7	$a = 0,2970$ $c = 0,4687$
		β -Ti	cI2	8	8	$a = 0,3243$
		Ti (C,N)	cF8	23	28	$a = 0,4263$
		C (графит)	hP4	20	10	–
		Ti C _x	cF8	42	47	$a = 0,4319$
4	СТИМ-20Н + 3D-композит	α -Ti	hP2	9	8	$a = 0,2950$ $c = 0,4666$
		β -Ti	cI2	8	8	$a = 0,3236$
		Ti (C,N)	cF8	21	24	$a = 0,4267$
		C (графит)	hP4	8	4	–
		Ti C _x	cF8	54	56	$a = 0,4318$
5	СТИМ-20Н + углеродный графитированный материал, пропитанный сплавом Pb-Sn	α -Ti	hP2/1	8	7	$a = 0,2952$ $c = 0,4665$
		β -Ti	cI2/1	11	11	$a = 0,3241$
		Ti (C,N)	cF8/2	30	32	$a = 0,4250$
		C (графит)	hP4/1	15	7	–
		Ti C _x	cF8/2	29	29	$a = 0,4295$
		Pb	cF4/1	2	6	$a = 0,4942$
		Pb Ti ₄	hP8/3	4	6	$a = 0,5953$ $c = 0,4758$
Sn-Pb	tI4/1	1	2	$a = 0,6069$ $c = 0,3572$		

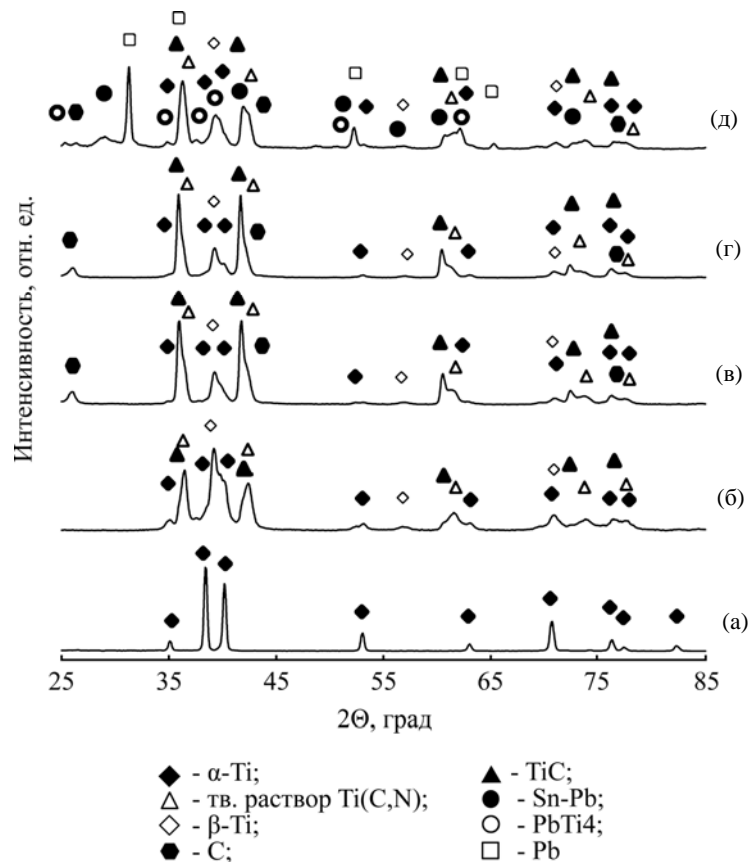


Рис. 5. Рентгеновские спектры образцов титановой подложки без покрытия (а); покрытие, полученное при использовании электрода СТИМ-20Н (б); покрытие после обработки: пирографитом (в); 3D-композитом (г); углеродным графитированным материалом, пропитанным сплавом Pb-Sn (д).

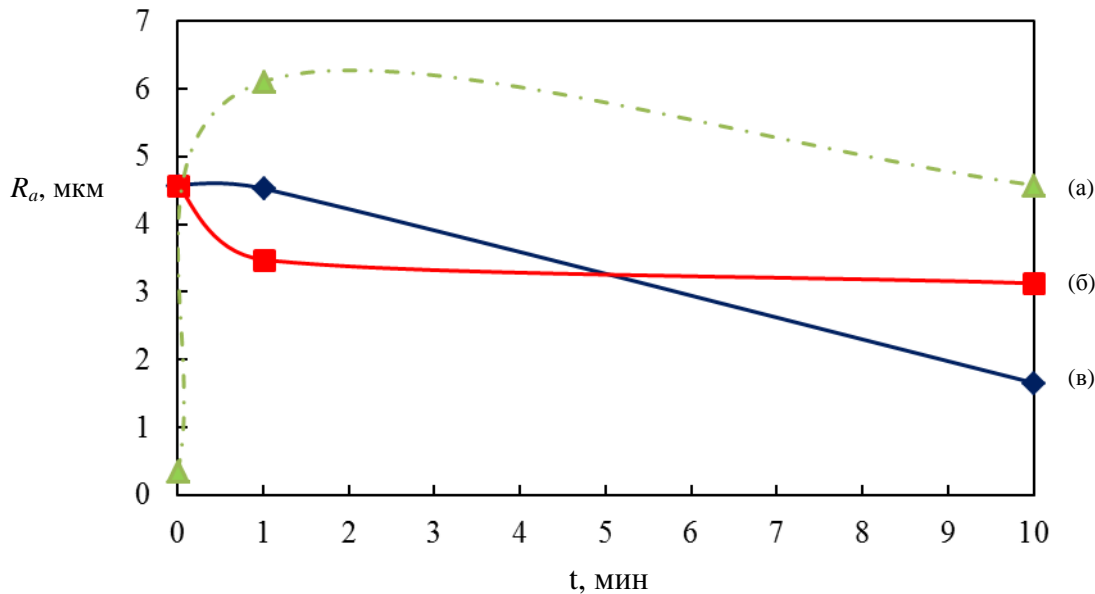


Рис. 6. Зависимость шероховатости покрытий от времени ЭИЛ-обработки: СТИМ-20Н (а); Нигран-В (б); МПГ-6 (в).

В покрытиях, полученных после обработки углеродсодержащими материалами, обнаружены фазы титана (α -Ti, β -Ti), карбида титана, графита в количестве от 4 до 10%, а также карбонитрид титана. Следует отметить, что для трибологических применений наличие в составе покрытия свободного графита является позитивным фактом, способствующим снижению коэффициента трения трущихся пар.

Из табл. 4 видно, что фаза карбида титана в покрытии, полученном при использовании электрода СТИМ-20Н, имеет период решетки $a = 0,4291$ нм, что меньше, чем у стехиометрического карбида титана $0,4315 - 0,4324$ нм [27]. Согласно [28] период решетки стехиометрического карбида титана с минимальным содержанием кислорода равен $\sim 0,4326$ нм, в работе [29] период $\text{TiC}_{1,00} = 0,43270$ нм.

Уменьшение периода может быть обусловлено либо нестехиометрическим составом карбида, либо растворением в твердом растворе кислорода и азота, которые уменьшают период решетки [27, 30, 31].

После обработки углеродсодержащими материалами в покрытиях растет суммарное содержание карбида и карбонитрида титана (в однослойном – 55%, в двухслойных 61–80%), а также увеличивается период их решеток. При использовании графита, пропитанного сплавом Pb-Sn, периоды решетки составляют: $a = 0,4295$ нм для TiC и $a = 0,4250$ нм для Ti(C,N). В случае 3D-композиата $a = 0,4318$ и $a = 0,4267$ нм, а пирографита – $a = 0,4319$ и $a = 0,4263$ нм соответственно. Рост содержания тугоплавких фаз, очевидно, объясняется химическим взаимодей-

ствием титана с углеродом в процессе электроискрового легирования.

Увеличение периода карбида титана связано с повышением его стехиометрии.

Нельзя исключать, что при вторичной обработке углерод взаимодействует с воздухом с образованием защитной среды CO_2 .

Установлено, что увеличение времени ЭИЛ-обработки углеродсодержащими материалами приводит к снижению шероховатости электроискровых покрытий (R_a – среднеарифметическое отклонение профиля). Зависимость величины R_a от времени вторичной обработки при применении материалов МПГ-6 и Нигран-В приведена на рис. 6.

Для сравнения шероховатость покрытия из твердого сплава СТИМ-20Н после 1 мин ЭИЛ имеет максимальное значение, а с увеличением времени обработки – уменьшается. Шероховатость исходных образцов без покрытий составляла $R_a = 0,354$ мкм.

Таким образом, в практической деятельности производительность ЭИЛ-обработки титанового сплава ОТ4-1 должна быть не менее 2 мин/см^2 . Последующая обработка углеродсодержащим материалом способствует появлению свободного графита в сформированных покрытиях, что позитивно влияет на их трибологические свойства.

ВЫВОДЫ

1. Установлена эрозия материала подложки из титанового сплава ОТ 4-1 в первую минуту обработки СВС-сплавом СТИМ-20Н. При дальнейшей обработке, после формирования на катоде новой, более стабильной по сравнению с

начальной электронной структуры, наблюдается устойчивый привес.

2. Проведена статистическая обработка результатов измерений удельной эрозии анода и удельного привеса катода, рассчитан критерий Кохрена. Установлено, что за 10 мин обработки ряд дисперсий анода является однородным, а катода – неоднородным. Для уменьшенного ряда (2–10 мин) дисперсий катода выявлена однородность.

3. Установлена различная эрозионная стойкость применяемых углеродсодержащих материалов. Минимальной эрозией характеризуется графит МПГ-6 ($-21,6 \times 10^{-4}$ г), максимальной – 3D-композит ($-197,0 \times 10^{-4}$ г).

4. Углеродсодержащие материалы можно разделить на три группы: эрозионно-стойкие (графит МПГ и силицированный графит), со средней (графит SIGRAFINE EK 23, углеродный графитированный материал, пропитанный сплавом Pb-Sn, Химанит-Т, крупнозернистый графит, УУКМ, пирографит) и низкой эрозионной стойкостью (Нигран-В и 3D-композит).

5. Электроискровая обработка углеродсодержащими материалами способствует увеличению стехиометричности карбида титана и его содержания в сформированных покрытиях. В покрытиях выявлен свободный графит, являющийся сухой смазкой.

6. Показано, что увеличение времени ЭИЛ-обработки углеродсодержащими материалами способствует снижению шероховатости твердосплавного покрытия.

Авторы выражают признательность Т.А. Свиридовой за проведение рентгеноструктурного фазового анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Соглашение № 15-19-00203).

ЛИТЕРАТУРА

1. Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Парканский Н.Я. и др. *Электроискровое легирование металлических поверхностей*. Кишинев: Штиинца, 1985. 195 с.
2. Николенко С.В., Верхотуров А.Д. *Новые электродные материалы для электроискрового легирования*. Владивосток: Дальнаука, 2005. 219 с.
3. Левашов Е.А., Кудряшов А.Е., Шевейко А.Н. и др. *Цветные металлы*, 2003, (6), 73–77.
4. Kudryashov A.E., Levashov E.A., Aksenov L.V., Petrov V.M. *Metallurgist*. 2010, **54**(7–8), 514–522. <https://doi.org/10.1007/s11015-010-9332-z>
5. Кудряшов А.Е., Доронин О.Н., Замулаева Е.И. и др. *Черные металлы*, 2013, (10), 61–68.
6. Бурумкулов Ф.Х., Величко С.А., Денисов В.А. и др. *Достижения науки и техники АПК*. 2009, (10), 49–52.
7. Mikhailyuk A.I., Zhitaru R.P. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2008, **44**(5), 383–389. DOI: 10.3103/S1068375513050074
8. Хосен Ри, Ерёмин К.П., Химухин С.Н. *Вестник ТОГУ*. 2014, **3**(34), 89–94.
9. Radek N., Bartkowiak K. *Phys Procedia*. 2012, **39**, 295–301. DOI: 10.1016/j.phpro.2012.10.041
10. Feldshtein E.E., Kardapolova M.A., Gaida R., Khorodyski B. et al. *J Frict Wear*. 2013, **34**(2), 137–141. DOI: 10.3103/S1068366613020049
11. Иващенко Е.В., Смолина И.В., Гаврилюк Ю.Н. *Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського*. 2012, **6**(77), 17–21.
12. Верхотуров А.Д. *Формирование поверхностного слоя металлов при электроискровом легировании*. Владивосток: Дальнаука, 1995. 323 с.
13. Верхотуров А.Д., Подчерняева И.А., Прядко Л.Ф., Егоров Ф.Ф. *Электродные материалы для электроискрового легирования*. М.: Наука, 1988. 224 с.
14. Сафронов И.И., Цуркан И.В., Фатеев В.В., Семенчук А.В. *Электроэрозионные процессы на электродах и микроструктурно-фазовый состав легированного слоя*. Кишинев: Штиинца, 1999. 591 с.
15. Mikhailyuk A.I. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2003, (3), 21–22.
16. Mikhailyuk A.I., Gitlevich A.E. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2010, **46**(5), 424–430. DOI: 10.3103/S1068375510050054
17. Крушенко Г.Г., Решетникова С.Н. *Вестник СибГАУ*. 2008, (3), 113–117.
18. Zamulaeva E.I., Levashov E.A., Skryleva E.A., Sviridova T.A. et al. *Surf Coat Technol*. 2016, **298**, 15–23. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.04.058
19. Tang Chang-bin, Liu Dao-xin, Wang Zhan, Gao Yang. *Appl Surf Sci*. 2011, **257**, 6364–6371. DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.01.120
20. Фиалков А.С. *Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе*. М.: Аспект Пресс, 1997. 718 с.
21. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М. и др. *Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза*. Учебное пособие. М.: МИСиС, 2011. 377 с.
22. Levashov E.A., Pogozhev Yu.S., Kudryashov A.E., Rupasov S.I. et al. *Russ J Non-Ferr Met+*. 2008, **49**(5), 397–403. <https://doi.org/10.3103/S1067821208050167>
23. Новик Ф.С., Арсов Я.Б. *Оптимизация процессов технологии металлов методами планирования экспериментов*. М.: Машиностроение, София: Техника, 1980. 304 с.
24. Shelekhov E.V., Sviridova T.A. *Met Sci Heat Treat*. 2000, **42**(8), 309–313.
25. Михайлов В.В., Бачу К.А., Пасинковский Е.А., Перетяжку П.В. *ЭОМ*. 2006, (3), 106–111.

26. Mikhailov V.V., Gitlevich A.E., Verkhoturov A.D., Mikhailiuk A.I. et al. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2013, **49**(5), 373–395.
DOI: 10.3103/S1068375513050074
27. Косолапова Т.Я. *Карбиды* М.: Металлургия, 1968, 300 с.
28. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П. *Карбид титана: получение, свойства, применение.* М.: Металлургия, 1987, 216 с.
29. Зуева Л.В., Гусев А.И. *ФТТ.* 1999, **41**(7), 1134–1141.
30. Холлек Х. *Двойные и тройные карбидные и нитридные системы.* Пер. с нем. М.: Металлургия, 1988, 319 с.
31. *Химическая энциклопедия.* В 5 т.: т. 1. Гл. ред. Кнунянц И.Л. М.: Советская энциклопедия, 1988. 623 с.

Поступила 14.08.17

Summary

Electrospark treatment of OT4-1 titanium alloy was performed sequentially with a hard-alloy electrode СТИМ-20Н (TiC-20%Ni) and carbon-containing material (graphite, composite materials based on carbon). Kinetics of the mass transfer of the hard-alloy electrode has been investigated. The cathode mass loss after the first minute of the treatment has been established. The kinetics results have been processed using methods of mathematical statistics. The erosion resistance of the applied carbon-containing materials has been determined. The phase composition and relief of the formed coatings have been studied. It has been shown that application of the carbon-containing materials raises the content of refractory phases in the coatings. Increasing the time of the treatment with carbon-containing materials favors decreasing the roughness of the coatings.

Keywords: electrospark deposition, self-propagating high-temperature synthesis, electrode material, coating, pulse discharge, carbon-containing materials.