

Применение технологии электроискрового легирования и модифицированных СВС-электродных материалов для повышения стойкости прокатных валков стана горячей прокатки. Часть 2. Структура и свойства сформированных покрытий

* А. Е. Кудряшов, Е. И. Замулаева, Е. А. Левашов,
Ф. В. Кирюханцев-Корнеев, А. Н. Швейко, Н. В. Швындина

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

Поступила 29.10.2018

После доработки 05.02.2019

Принята к публикации 05.02.2019

Для формирования электроискровых покрытий с повышенными эксплуатационными свойствами обработку образцов из белого чугуна СПХН-60 проводили в два этапа. На первом этапе для формирования барьерного подслоя использовали электроды из хрома или никеля. На втором – наносили многофункциональное защитное покрытие модифицированными нанодисперсным компонентом электродными материалами СТИМ-40НАОКн (TiC–NiAl+ZrO₂^{нано}) или СТИМ-11ОКн (TiB₂–NiAl+ZrO₂^{нано}). Проведен комплекс исследований структуры и свойств сформированных покрытий. Изучено распределение элементов по глубине покрытия. Установлен размер упрочняющей фазы – меньше 100 нм. Покрытия характеризуются 100% сплошностью, толщиной до 110 мкм и микротвердостью 9,1–10,5 ГПа. Применение двухслойных покрытий способствует снижению скорости износа и увеличению жаростойкости образцов из белого чугуна. Проведены промышленные испытания прокатных валков стана горячей прокатки, упрочненных СВС-электродными материалами. Установлено повышение их стойкости в 8 раз.

Ключевые слова: электроискровое легирование (ЭИЛ), самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), белый чугун, подслой, нанодисперсный порошок, твердость, жаростойкость, износостойкость, прокатные валки.

УДК 621.9.048.4

DOI: 10.5281/zenodo.2629552

ВВЕДЕНИЕ

Прокатное производство занимает в металлургии важнейшее место, так как часто производит окончательную продукцию. От производимой металлопродукции зависит большое количество сфер деятельности человека, поэтому основной задачей прокатного производства на сегодняшний день является повышение качества продукции, расширение сортамента, а также увеличение объема выпуска.

В связи с чем к качеству основных инструментов прокатного производства – прокатным валкам – предъявляются повышенные требования, а увеличение стойкости валков является актуальной технической задачей.

В настоящее время существует множество технических решений для повышения стойкости валков (материалы, технологии упрочнения, применение смазок, оптимизация конструкции валков и их эксплуатации). Однако наиболее

эффективными будут являться те решения, которые наименее затратные, быстро окупаемые, имеющие высокие экологические нормы, не требующие применения высококвалифицированного персонала и технически сложного оборудования.

К эффективным техническим решениям упрочнения прокатных валков можно отнести технологию электроискрового легирования [1–12].

Для упрочнения прокатных валков в основном применяются стандартные твердые сплавы на основе карбидов вольфрама марок ВК и ТК [1–9]. В работе [12] показано, что покрытия из электродных материалов, изготовленных по технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) на основе карбида титана и диборида титана, характеризуются более высокими эксплуатационными свойствами (износостойкость, жаростойкость) по сравнению с покрытиями из стандартных твердых сплавов.

Дальнейшее повышение характеристик электроискровых покрытий из СВС-сплавов связано с применением модифицированных нанодисперсным компонентом электродных материалов.

Структура и физико-механические свойства материалов на основе карбида или диборида титана, полученных по технологии СВС, зависят от дисперсности исходных компонентов шихты [13–17]. Введение тугоплавких нанодисперсных компонентов в СВС-шихту способствует модифицированию (измельчению) структуры сплавов. Нанодисперсный компонент, с одной стороны, усиливает кинетический и структурный факторы торможения реакции, уменьшая температуру горения, и соответственно тормозит процессы перекристаллизации и роста зерен карбида или диборида титана. С другой стороны, попадая в расплав, нанодисперсные частицы увеличивают число центров кристаллизации, способствуя гетерогенному зародышеобразованию [18].

В качестве модифицирующего компонента применяют нанодисперсные порошки тугоплавких металлов, алмаза, а также тугоплавкие оксиды, карбиды и нитриды металлов: ZrO_2 , Al_2O_3 , NbC , Si_3N_4 (вводятся в количестве 7 об.%), W , WC , $WC-Co$, Mo – 0,5–25% Al_2O_3 (вводятся в количестве 3,5 об.%), а также ультрадисперсный алмаз (вводится в количестве 2,5, 5, 10, 15 масс.%).

Модифицирование структуры электродных материалов приводит к более интенсивному и устойчивому массопереносу, что способствует повышению эксплуатационных свойств покрытий (увеличивается твердость, износостойкость, жаростойкость, снижается K_{mp}) по сравнению с базовыми, не содержащими нанодисперсный компонент сплавами [18].

Другим эффективным способом повышения эксплуатационных характеристик покрытий является нанесение подслоя (промежуточного слоя). Наличие подслоя способствует: увеличению сплошности сформированных покрытий, снижению остаточных напряжений, повышению термической стойкости, затруднению распространения усталостных трещин [19, 20], получению поверхностных слоев с более высокими эксплуатационными свойствами, формированию состава покрытия, близкого к электродному материалу [7, 21–26].

Например, перед электроискровым нанесением бронзы Бр.010 титановый сплав ВТ 20 обрабатывали электродом из хрома [21]. Покрытия с подслоем из хрома характеризовались более низким коэффициентом трения (в 2 раза) и меньшим износом (более чем в 10 раз) по сравнению с покрытием без подслоя.

С целью повышения износостойкости и долговечности деталей пар трения из нержавеющей стали Х18Н9Т предварительно наносили твердый сплав Т15К6, а затем бронзу марки БрОФ65-0,15 [22].

В работе [23] показана эффективность теплозащитных слоев, полученных детонационным методом, на образцах из стали 45 с предварительно нанесенным электроискровым покрытием из электродного материала NiCoCrAlY (состав сплава (масс.%): 43,08 Ni; 21,25 Co; 26,05 Cr; 9,32 Al; 0,30 Y).

Для получения электроискрового покрытия на основе МАХ-фазы Cr_2AlC на титановом сплаве ВТ 20 создавали подслоя из карбида титана. Для этого поверхность подложки обрабатывали на воздухе электродом из графита марки SGL Carbon Ag. Сформированный подслоя из карбида титана препятствовал диффузии титана из подложки в покрытие в процессе ЭИЛ, тем самым предотвращая химическое взаимодействие Cr_2AlC с титаном [24].

При упрочнении эджерных валков колесопрокатного стана, изготовленных из стали 5ХНМ, для нанесения подслоя применяли сормайт, Т15К6 и хром [7]. По результатам испытаний лучший результат показало двухслойное покрытие сормайт + ВК6.

При ремонте плит кристаллизаторов МНЛЗ (машина непрерывного литья заготовок) стенки кристаллизатора, изготовленного из меди М1, упрочняли методом электроискрового легирования. Применяли электроды из Cr – Ni сплава (первый слой) и из твердого сплава ВК 6 (второй слой) [25].

Для получения адгезионно-прочных алмазных CVD-покрытий на твердом сплаве ВК6 использовали в качестве подслоя электроискровое покрытие [26]. Применяли электроды из хрома, в том числе алмазосодержащие (20 об.% алмаза). Подслоя обеспечил значительно более высокую адгезию алмазного покрытия к подложке.

В процессе электроискровой обработки происходит интенсивное перемешивание продуктов эрозии с материалом подложки, что может снижать свойства покрытий. Для ограничения содержания железа в покрытиях на образцах из белого чугуна СПХН-60 предложено проводить процесс ЭИЛ в два этапа: на первом этапе формировать барьерный подслоя, а на втором – многофункциональный защитный слой, обеспечивающий высокие эксплуатационные свойства.

В качестве материалов электродов для создания подслоя по результатам расчета критерия Палатника [27] были выбраны никель и хром.

Таблица 1. Состав электродных материалов

Электродный материал	Расчетный состав	Состав шихты, % (масс.)					
		Ti	B	C	Ni	Al	ZrO ₂
СТИМ-40НАОКн	TiC–NiAl+ZrO ₂ ^{нано}	43,26	–	10,81	24,69	11,36	9,88
СТИМ-11ОКн	TiB ₂ –NiAl+ZrO ₂ ^{нано}	37,48	16,84	–	24,81	11,41	9,46

Цель работы – изучение влияния подслоя на структуру и свойства сформированных электроискровых покрытий на белом чугуна СПХН-60, нанесенных модифицированными СВС-электродными материалами, а также промышленное апробирование разработанной технологии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве материала подложек (катодов) использовали белый чугун СПХН-60 (состав Fe – основа, 3,1% С, 1,89% Si, 0,56% Mn, 0,4% Cr, 0,9% Ni).

В качестве электродных материалов для создания подслоя применяли электроды из никеля НП 1 (ГОСТ 492-2006) и из хрома. Электрод из хрома был изготовлен по технологии спекания порошка ПХ-1С (ТУ 14-5-298-99).

В качестве электродов для вторичной обработки применяли материалы марки СТИМ (синтетический твердый инструментальный материал; ТУ 1984-012-11301236-2008), полученные по технологии силового СВС-компактирования (табл. 1) [18, 28].

Размер образцов подложек – 10×10×5 мм, для проведения трибологических исследований – 21×21×5 мм. Геометрические размеры применяемых электродов – 4×4×60 мм.

Для нанесения покрытий в работе применяли промышленную установку "Alier-Metal G53". Подслой наносили при энергии импульсных разрядов $E = 0,175$ Дж, вторичную обработку твердосплавными электродами марки СТИМ проводили с энергией $E = 0,4$ Дж.

Шлифы изготавливали на полировальной машине фирмы Struers Roto Pol-21 с приставкой для работы в автоматическом режиме Roto Force 1 с применением шлифовальной бумаги различной зернистости (120, 220, 500, 800), алмазосодержащих (DiaDuo; размер алмазов 6, 3, 1 мкм) и оксидной (OP-S) суспензий.

Металлографические исследования проводились на оптических микроскопах Neophot-32 и Axiovert 25 CA (Zeiss) с системой анализа изображений «Видео тест». Определение толщины покрытий проводили при увеличении 500^x, а сплошности – 200^x.

Исследования микротвердости покрытий проводили на микротвердомере ПМТ – 3 по всей ширине поперечного шлифа при нагрузке 50 г по ГОСТ 9450-76.

Исследование микроструктуры проводили на растровом электронном микроскопе Hitachi S-3400N (Япония), оснащенном рентгеновским энергодисперсионным спектрометром NORAN, а также на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-200СХ (JEOL, Япония).

Химический состав покрытий определяли с помощью метода оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР) на приборе Profiler-2 (Horiba Jobin Yvon, Франция).

Жаростойкость покрытий оценивали по привесу окисленных на воздухе образцов в электропечи СШОЛ 1.1,6/12-МЗ. Температура эксперимента составляла 500°С, продолжительность – 31,5 часа. Привес образцов определяли на аналитических весах фирмы KERN (Германия) марки 770 с точностью 10⁻⁵ г.

Весовой показатель окисления – изменение веса образца в результате окисления, отнесенное к единице поверхности [29], определялся по формуле:

$$K_{\text{вес}} = \frac{m_0 - m_1}{S_0}, \quad (1)$$

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

Трибологические свойства покрытий оценивали в соответствии с Международными стандартами ASTM G 99-959 и DIN 50324 на высокотемпературной машине трения High-temperature Tribometer (CSM Instruments, Швейцария) по схеме pin-on-disk. В качестве контртела брали шарик из Al₂O₃ диаметром 6 мм. Линейная скорость скольжения образцов с двухслойными покрытиями составляла 10 см/с, нагрузка – 5 Н. Температура эксперимента – 500°С. Зависимость коэффициента трения трущейся пары от длины пробега контртела (500 м) строилась на компьютере с помощью программного обеспечения InstrumX. Профиль дорожки износа поверхностных слоев (среднее арифметическое отклонение профиля – R_a) исследовали на оптическом профилометре Veeco WYKONT NT 1100 (США).

Таблица 2. Свойства электроискровых покрытий

Электродный материал	Подслой	Сплошность, %	Толщина*, мкм	Микротвердость*, ГПа	$K_{упр}$ **
СТИМ-40НАОК _Н	–	100	90	10,0	4,3
СТИМ-40НАОК _Н	Cr	100	95	9,2	4,0
СТИМ-40НАОК _Н	Ni	100	105	9,2	4,0
СТИМ-11ОК _Н	–	100	90	10,5	4,6
СТИМ-11ОК _Н	Cr	100	105	9,4	4,1
СТИМ-11ОК _Н	Ni	100	110	9,1	4,0
Образец без покрытия	–	–	–	2,3	–

*Значения приведены с учетом подслоя.

** $K_{упр}$ – отношение микротвердости покрытия к микротвердости подложки [30].

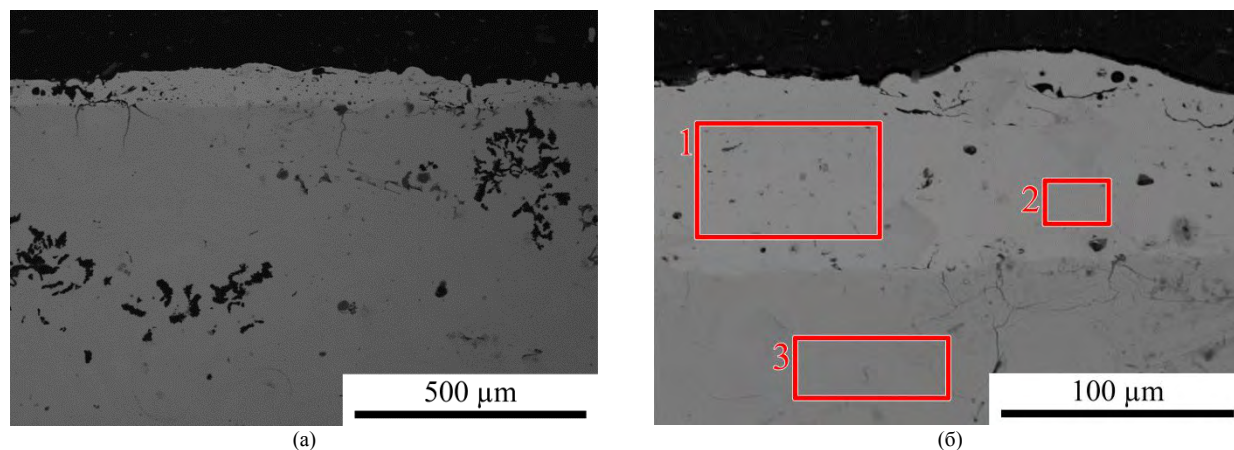


Рис. 1. Структура ЭИЛ-покрытия: (а) – увеличение 100×; (б) – 500×. Электродный материал никель.

Таблица 3. Элементный состав электроискровых покрытий (масс. %)

Область	C-K	Fe-K	Ni-K
1	6,9	3,5	89,6
2	6,8	6,5	86,7
3	3,9	96,1	–

Скорость износа рассчитывали по формуле:

$$W = s \times L / (H \times l), \quad (2)$$

где W – скорость износа, $\text{мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$; L – длина окружности, мм; s – площадь сечения износа канавки, мм^2 ; H – нагрузка, Н; l – путь трения, м.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате электроискровой обработки образцов из белого чугуна СПХН-60 на установленных оптимальных режимах обработки формируются покрытия толщиной до 110 мкм, сплошностью до 100% и микротвердостью 9,1–10,5 ГПа (табл. 2), что более чем в 4 раза превышает микротвердость неупрочненных образцов из белого чугуна.

Наличие подслоя способствует снижению твердости электроискровых покрытий.

На рис. 1 приведена структура однослойного электроискрового покрытия, нанесенного электродом из никеля. Данное покрытие является подслоем для последующей ЭИЛ-обработки

электродами марки СТИМ. Видно, что в поверхностном слое (области 1 и 2 на рис. 1, табл. 3) преобладает никель. В области 3, соответствующей материалу подложки, присутствия никеля не обнаружено.

Распределение элементов (Ni и Fe) по ширине шлифа приведено на рис. 2. Аналогичный характер распределения элементов наблюдается в нанесенном электродом из хрома покрытии.

Структура двухслойного покрытия Ni+СТИМ-40НАОК_Н представлена на рис. 3, а карта распределения элементов в сформированном покрытии приведена на рис. 4. В результате электроискровой обработки на поверхности образца из белого чугуна сформировался слой толщиной ~ 100 мкм. Максимальное количество никеля наблюдается непосредственно под покрытием из твердосплавного электрода, что подтверждает барьерную роль нанесенного подслоя.

Присутствие железа в покрытии можно связать с интенсивным перемешиванием

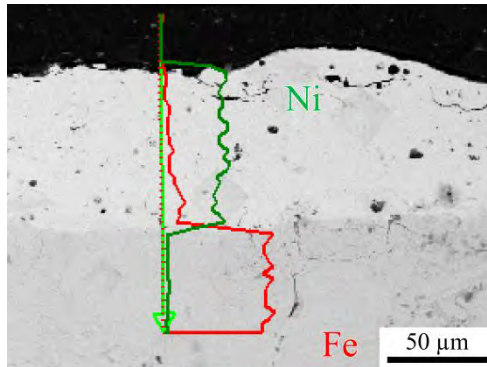
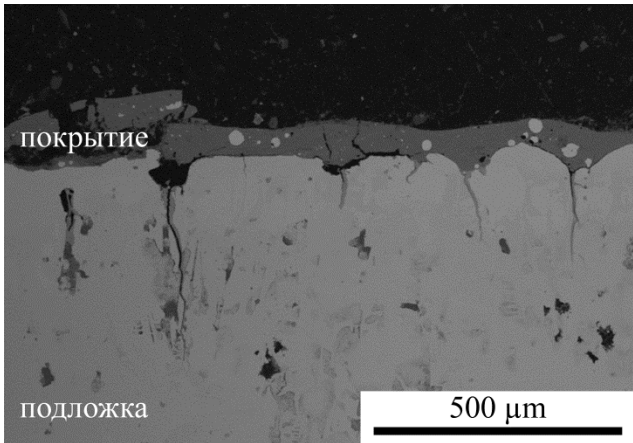
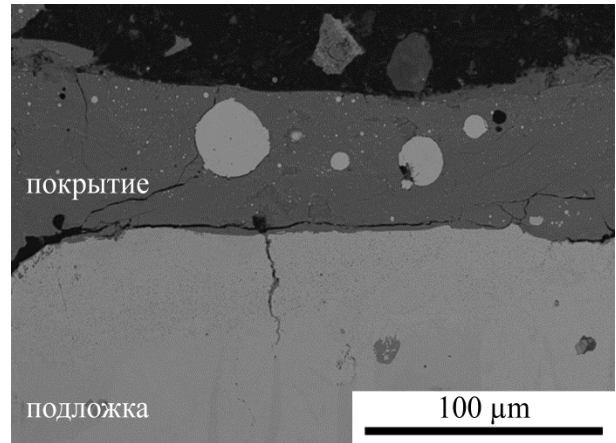


Рис. 2. Распределение элементов в покрытии. Электродный материал Ni.

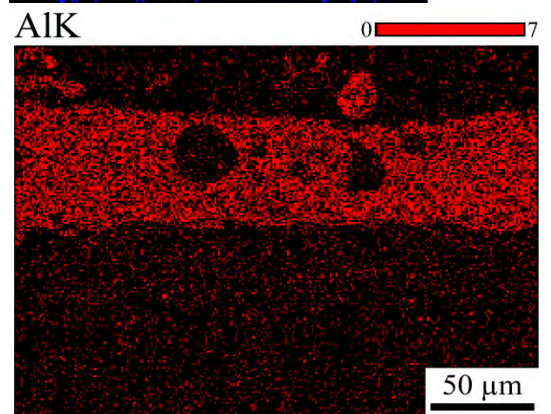
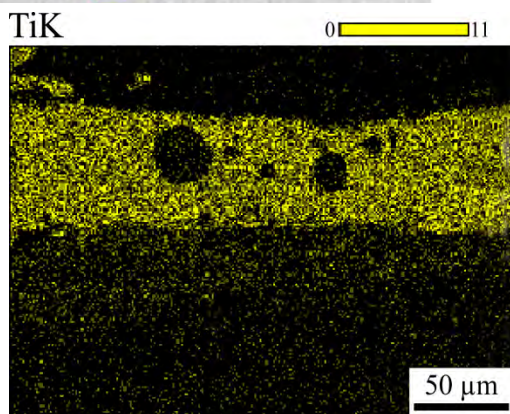
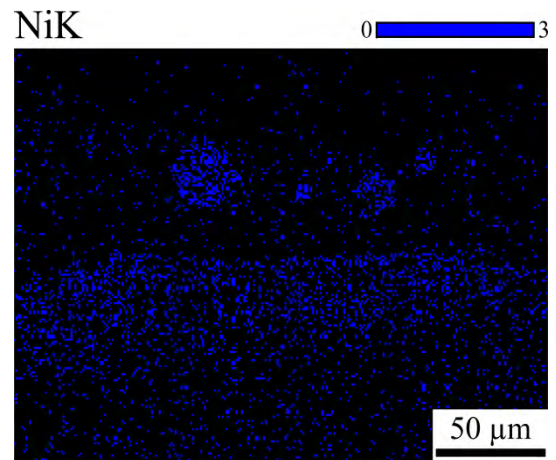
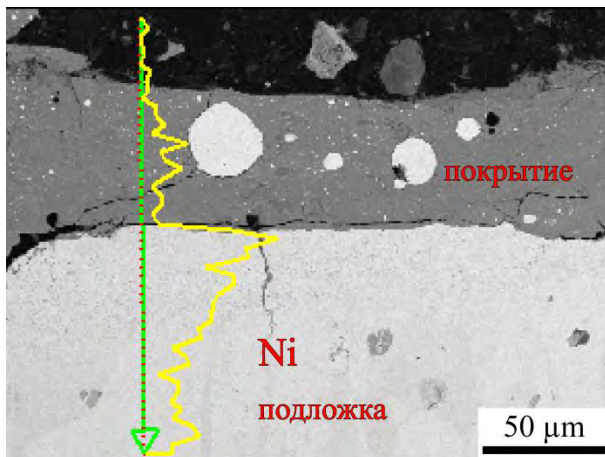


(a)



(б)

Рис. 3. Структура ЭИЛ покрытия: (a) – увеличение 100×; (б) – 500×. Электродный материал никель + СТИМ-40НАОКн.



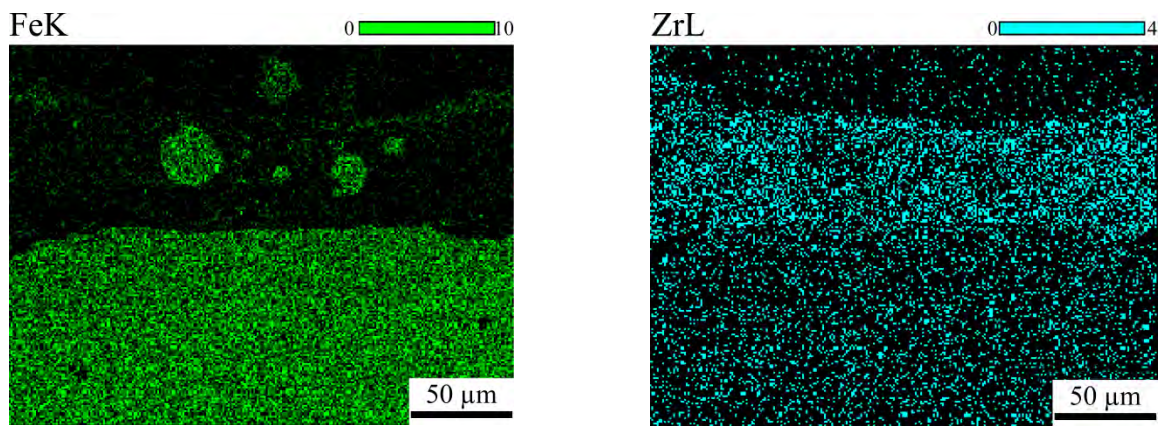


Рис. 4. Распределение элементов в покрытии Ni+СТИМ-40НАОКн.

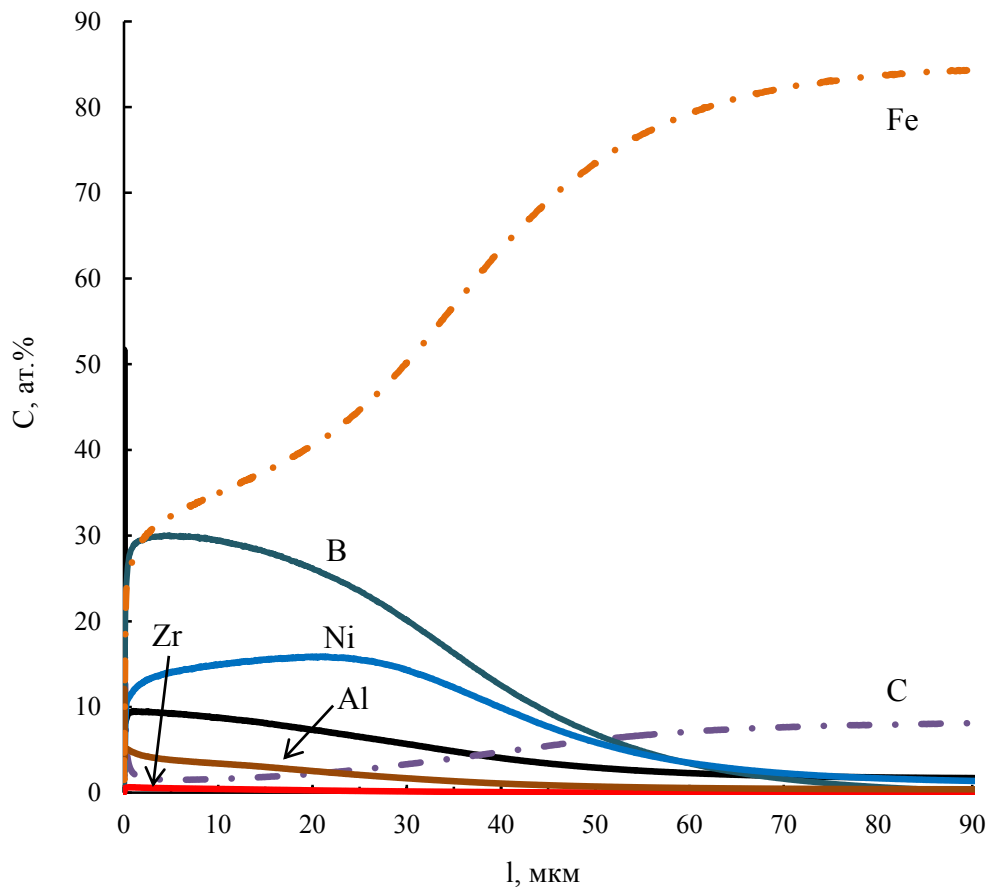


Рис. 5. Распределение элементов. Покрытие Ni+СТИМ-110Кн.

продуктов эрозии с материалом подложки (подслоя) в процессе электроискрового легирования.

Распределение элементов по глубине покрытий также было изучено с использованием оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР). Характерный профиль распределения элементов (Ti, C, Ni, Al, Zr, Fe) в двухслойном покрытии из электродов Ni+СТИМ-110Кн показан на рис. 5. Можно отметить, что цирконий находится в покрытии в крайне низкой концентрации. Так как электроискровая обработка проводилась на воздухе, в поверхностных слоях наблюдаются азот и кислород (на рисунке не показаны).

Проведена оценка размеров упрочняющей фазы в сформированных электроискровых покрытиях. Просвечивающей микроскопией установлено, что размер зерен составляет менее 0,1 мкм (в среднем – 50–70 нм) (рис. 6).

Зависимости весового показателя окисления образцов от времени при температуре 500°C представлены на рис. 7.

Максимальным весовым показателем окисления ($K_{вес}$) характеризуются: образец с однослойным покрытием из СТИМ-40НАОКн – 12,29 г/см² и образец с двухслойным покрытием Ст+СТИМ-40НАОКн – 9,90 г/см². Весовой показатель окисления неупрочненного образца из белого чугуна СПХН-60 составляет 9,49 г/м².

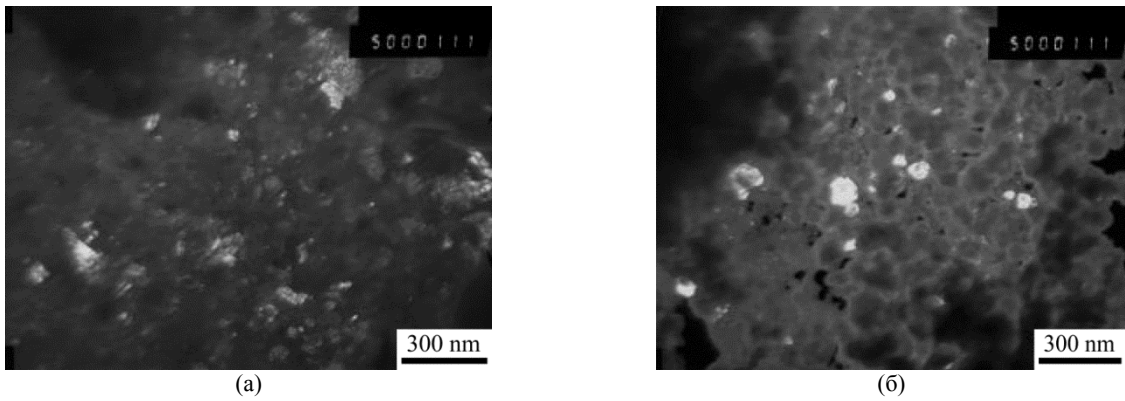


Рис. 6. Темнопольные изображения фольги электрохромных покрытий: (а) – СТИМ-40НАОКн; (б) – СТИМ-11ОКн.

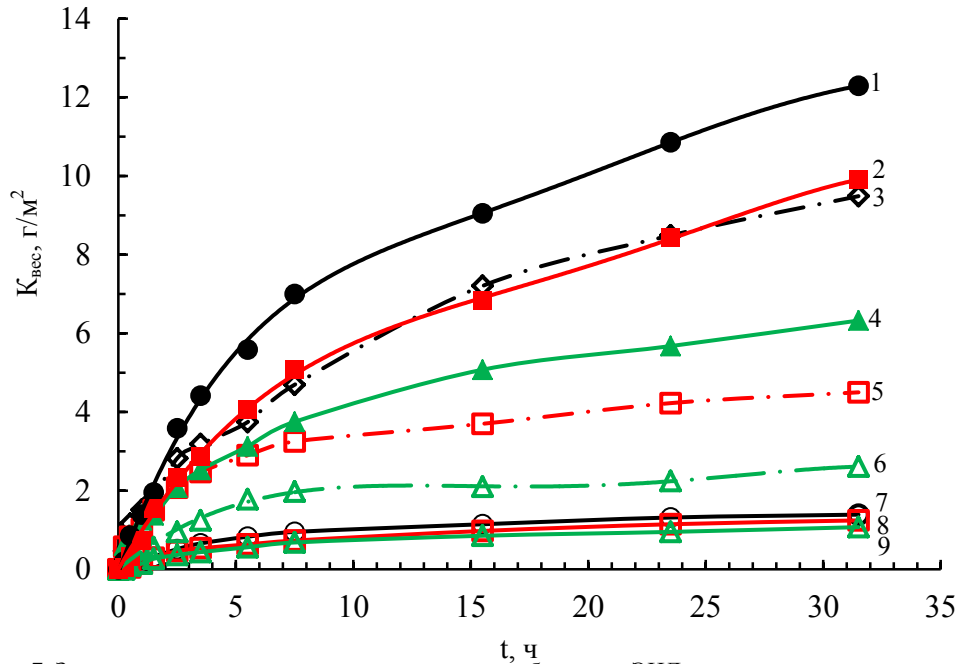


Рис. 7. Зависимость весового показателя окисления образцов с ЭИЛ-покрытиями от времени. $t = 500^\circ\text{C}$. 1 – СТИМ-40НАОКн; 2 – Cr + СТИМ-40НАОКн; 3 – белый чугун (образец без покрытия); 4 – Ni+СТИМ-40НАОКн; 5 – хром; 6 – никель; 7 – СТИМ-11ОКн; 8 – Cr+СТИМ-11ОКн; 9 – Ni+СТИМ-11ОКн.

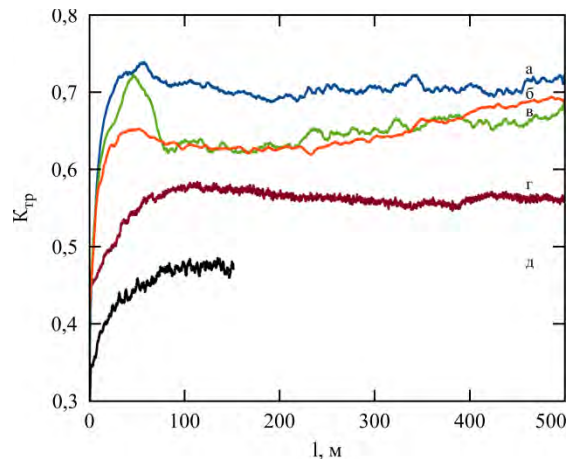


Рис. 8. Зависимость коэффициента трения образцов с ЭИЛ-покрытиями от длины пробега контртела: (а) – Cr+СТИМ-11ОКн; (б) – Cr+СТИМ-40НАОКн; (в) – Ni+СТИМ-11ОКн; (г) – Ni+СТИМ-40НАОКн; (д) – образец без покрытия.

Данный факт связан с большей площадью поверхности образцов с электрохромными покрытиями по сравнению с неупрочненным образцом (рис. 8).

Покрытие из электродов Ni+СТИМ-40НА характеризуется более низким значением весового показателя окисления – $6,33 \text{ г/м}^2$.

Весовой показатель окисления образцов с однослойными покрытиями из хрома и никеля значительно ниже, соответственно $4,50$ и $2,61 \text{ г/м}^2$.

Наиболее жаростойкими (с минимальными значениями $K_{\text{вес}}$) являются образцы с покрытиями, нанесенными электродными материалами

Таблица 4. Жаростойкость электроискровых покрытий

№	Электродный материал	Подслой	$K_{вес}$, г/м ²	$K_{жар}$ *
1	СТИМ-40НАОКн	–	12,29	0,77
2	СТИМ-40НАОКн	Cr	9,90	0,96
3	СТИМ-40НАОКн	Ni	6,33	1,50
4	СТИМ-11ОКн	–	1,39	6,82
5	СТИМ-11ОКн	Cr	1,24	7,65
6	СТИМ-11ОКн	Ni	1,07	8,87
7	Образец без покрытия		9,49	–
8	Cr		4,50	2,11
9	Ni		2,61	3,63

* $K_{жар}$ – коэффициент, равный отношению $K_{вес}$ материала подложки к $K_{вес}$ покрытия.

на основе диборида титана. Минимальным показателем окисления характеризуется образец с подслоем из никеля – 1,07 г/см².

Электроискровые покрытия на основе диборида титана характеризуются более высокой жаростойкостью по сравнению с покрытиями из карбида титана. Аналогичный результат был получен в работе [12].

Высокую жаростойкость электроискровых покрытий на основе диборида титана можно объяснить тем, что диборид титана устойчив при нагревании на воздухе. До 800°C TiB₂ не окисляется, при 900°C наблюдается незначительное окисление с образованием стекловидной пленки, создающей диффузионный барьер для компонентов реакции окисления. Скорость окисления существенно возрастает при 1000°C [31]. При этом пористость образцов практически не влияет на характер окисления, что объясняется «самозалечиванием» пор и трещин расплавленным борным ангидридом (B₂O₃), образующимся в процессе окисления.

Карбид титана обладает сравнительно более высокой стойкостью против окисления, его интенсивное окисление TiC начинается при температурах выше 1100°C [32].

Результаты высокотемпературных испытаний образцов с ЭИЛ-покрытиями приведены в табл. 4.

Из рис. 7 и табл. 4 видно, что лучшей жаростойкостью характеризуются двухслойные покрытия с подслоем из никеля. Применение двухслойного покрытия из Ni+СТИМ-11ОКн способствует увеличению жаростойкости белого чугуна более чем в 8 раз.

Результаты высокотемпературных трибологических исследований приведены на рис. 8, 9 и в табл. 5.

Коэффициент трения ($K_{тр}$) двухслойных покрытий варьируется в диапазоне 0,55–0,72, а коэффициент трения неупрочненного образца

составляет 0,49. Применение электроискровой обработки способствует повышению коэффициента трения покрытий, что, по-видимому, связано с ростом твердости и шероховатости поверхностных слоев.

Сформированные двухслойные покрытия характеризуются скоростью износа (59-74)×10⁻⁶ мм³·Н⁻¹·м⁻¹ после 500 м пробега контртела. Скорость износа неупрочненного образца после 150 м пробега контртела составляла 107×10⁻⁶ мм³·Н⁻¹·м⁻¹. Применение двухстадийной обработки способствует снижению скорости износа в 1,45–1,81 раза.

Минимальной скоростью износа характеризуется покрытие Cr+СТИМ-11ОКн – 59×10⁻⁶ мм³·Н⁻¹·м⁻¹.

Профили дорожек износа образцов и их трехмерное изображение приведены на рис. 9.

В процессе истирания ЭИЛ-покрытий образуются продукты износа, которые под действием контртела подпрессовываются на дне и на боковых поверхностях в дорожке износа, остаются на контртеле либо выдавливаются на поверхность покрытия (рис. 10).

Установлено, что максимальное количество кислорода 27,6% наблюдается в продуктах износа (область 3). На поверхности покрытия (область 1) и на дне дорожки (область 2) содержание кислорода меньше, соответственно 25,1 и 25,7%.

На рис. 11 представлена поверхность дорожки износа образца с покрытием из Cr+СТИМ-11ОКн. Максимальное количество кислорода и алюминия наблюдается в области 1, соответствующей подпрессованным продуктам износа. Повышенное содержание алюминия (по сравнению с областями 2 и 3) связано с истиранием материала контртела во время эксперимента, что также свидетельствует о высокой износостойкости электроискрового покрытия.

В областях 2 и 3 зафиксированы титан и никель, что указывает на неполное истирание покрытия.

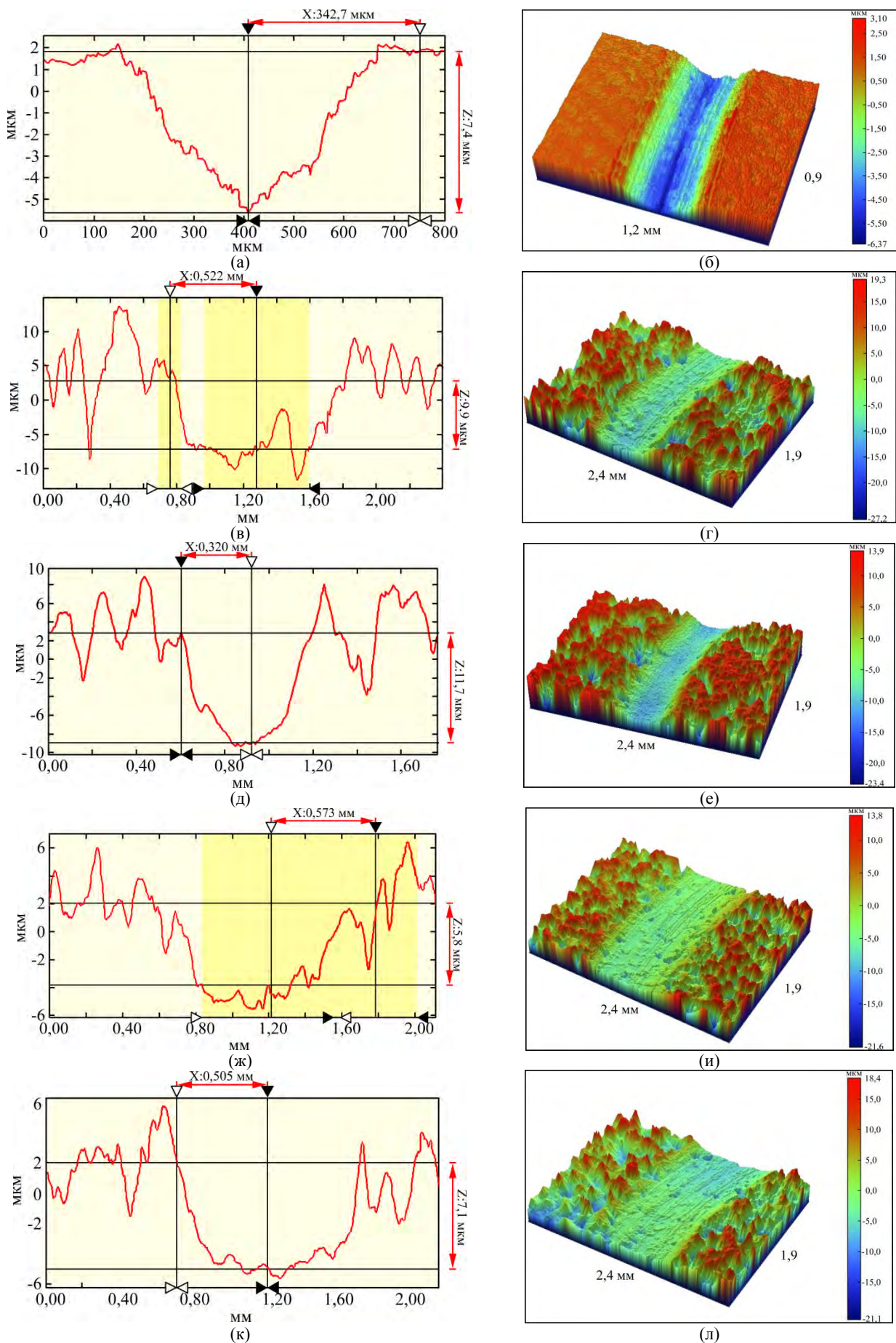
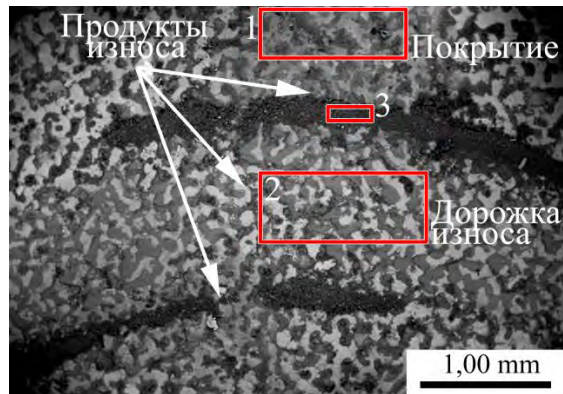


Рис. 9. Профиль дорожки износа образцов (а), (в), (д), (ж), (к) и ее трехмерное изображение (б), (г), (е), (и), (л). (а), (б) – образец без покрытия; (в), (г) – Cr+СТИМ-40НАОКн; (д), (е) – Ni+СТИМ-40НАОКн; (ж), (и) – Cr+СТИМ-11ОКн; (к), (л) – Ni+СТИМ-11ОКн.

Таблица 5. Результаты трибологических испытаний образцов с ЭИЛ-покрытиями

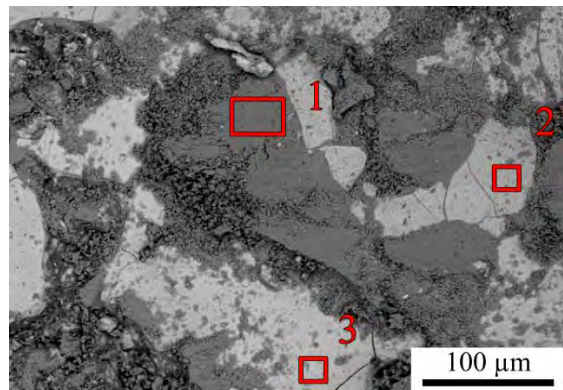
№	Электродный материал	Подслой	$K_{тр}$	l , м	W , 10^{-6} $мм^3 \cdot Н^{-1} \cdot м^{-1}$	$K_{изн}^*$
1	СТИМ-40НАОКн	Cr	0,70	500	69	1,55
2	СТИМ-40НАОКн	Ni	0,55	500	61	1,75
3	СТИМ-11ОКн	Cr	0,72	500	59	1,81
4	СТИМ-11ОКн	Ni	0,69	500	74	1,45
5	Образец без покрытия	–	0,49	150	107	–

* $K_{изн}$ – отношение скорости износа образца без покрытия к скорости износа образца с покрытием.



Область	C-K	O-K	Al-K	Ti-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Zr-L
1	2,7	25,1	11,4	20,0	4,5	0,4	26,3	7,0	2,7
2	1,4	25,7	7,0	11,5	6,4	0,6	40,5	6,9	–
3	0,9	27,6	6,4	14,5	6,6	–	36,6	6,0	1,4

Рис. 10. Структура поверхности и состав (масс.%) образца с покрытием Cr+СТИМ-11ОКн после трибологических испытаний.



Область	C-K	O-K	Al-K	Ti-K	Cr-K	Fe-K	Ni-K	Zr-L
1	1,1	39,6	10,3	8,3	5,6	29,6	4,5	1,1
2	2,6	2,4	2,3	16,8	8,0	54,9	13,1	–
3	3,4	5,0	1,6	10,3	8,0	63,3	8,3	–

Рис. 11. Структура дорожки износа и состав (масс.%) образца с покрытием Cr+СТИМ-11ОКн после трибологических испытаний.

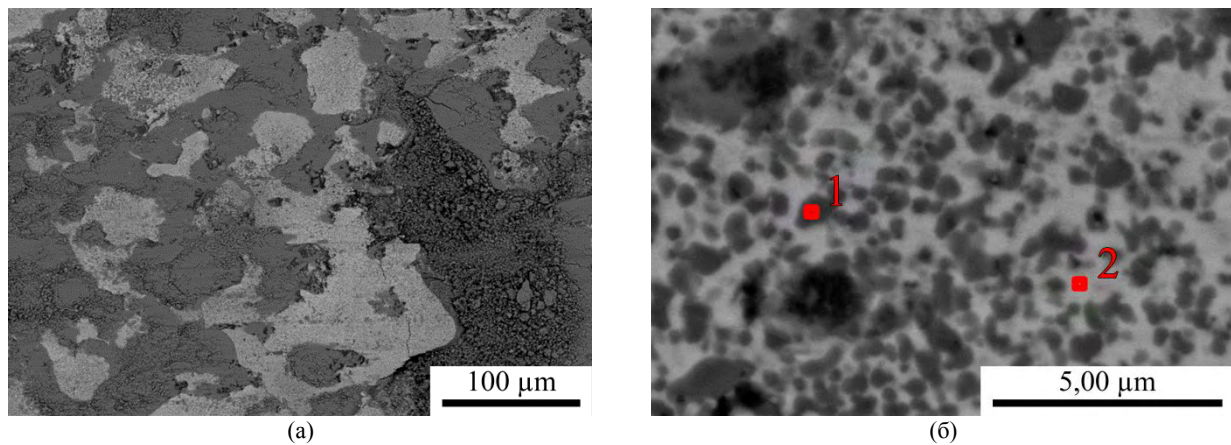
Аналогичные результаты получены и на других покрытиях. На поверхности дорожки износа образца с покрытием Cr+СТИМ-40НАОКн наблюдаются карбиды титана (темная область рис. 12), что свидетельствует о его высокой износостойкости.

Частицы продуктов износа имеют округло-осколочную форму конгломератов размером меньше 300 нм (рис. 13).

Промышленные испытания проводились на Оскольском электрометаллургическом комбинате (АО «ОЭМК»). Для нанесения покрытий был предоставлен комплект прокатных валков чистовой клети № 24 (диаметр валков 376,5 мм),

предназначенных для прокатки круга 23 мм. Материал прокатных валков – центробежно-литой чугун СПХН-65Ц.

Нанесение покрытий проводили в автоматизированном режиме при применении разработанного инструмента с вибрирующим электродом [33]. Обработку калибров валков осуществляли на четырех одновременно работающих установках. С целью предотвращения нагрева электродных материалов автоматика периодически через установленное время (5 минут) переключала работающие установки на сменный комплект оборудования.



Область	C-K	O-K	Al-K	Si-K	Ti-K	Cr-K	Fe-K	Ni-K	Zr-L
1	10,7	17,7	2,5	–	50,0	1,6	8,7	6,5	2,3
2	9,3	2,6	9,9	0,4	9,1	3,8	27,4	36,1	1,4

Рис. 12. Дорожка износа и состав (масс.%) образца с ЭИЛ-покрытием Cr+СТИМ-40НАОКн: (а) – увеличение $\times 300$; (б) – $\times 5000$.

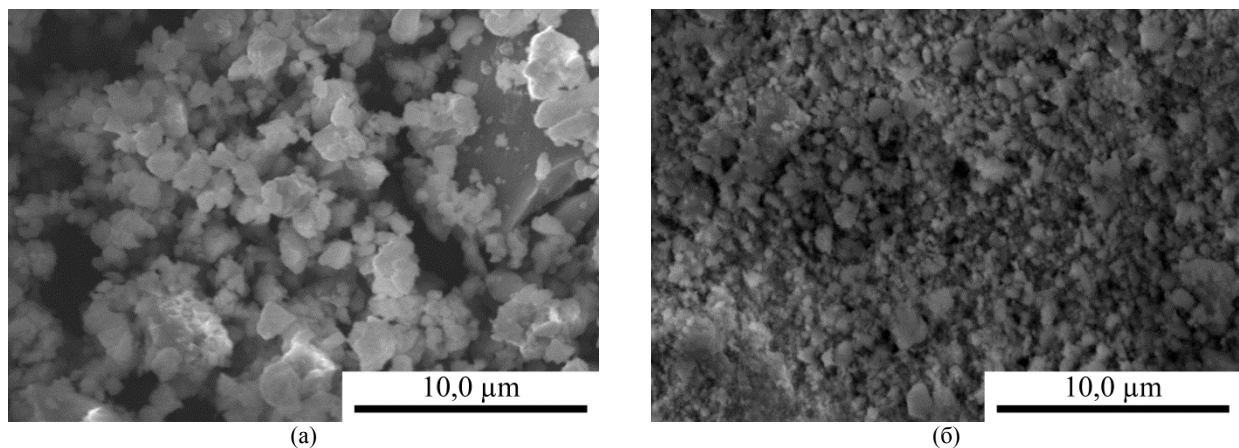


Рис. 13. Продукты износа. ЭИЛ покрытие Cr+СТИМ-11ОКн (а) и Cr+СТИМ-40НАОКн (б).

Объем прокатанного металла через упрочненный калибр составил 267 т. За период испытаний комплект валков 6 раз устанавливался в линию стана.

Для оценки состояния поверхности калибра и износа упрочняющего покрытия в процессе производства проката (материал Ст 50, Ст 35, Ст 45, 60С2ХФА, 60С2ХА, ШХ15-ПВ, ШХ15СГ-В, 40Х, А12) проводили периодический (через 15–25 т) отбор технологических проб (всего 18), так как качество поверхности прутка является косвенной оценкой состояния поверхности рабочего калибра.

С увеличением наработки на калибр шероховатость поверхности прутка снижалась (с Rz 41 до Rz 23), что свидетельствовало об износе поверхностного слоя.

После прокатки на опытном калибре 267 т износ наплавленного слоя по дну калибра составил 18 мкм. Износ не наплавленного калибра с сопоставимой наработкой – 160 мкм. Таким образом, стойкость упрочненного калибра в 8 раз выше стойкости калибра без наплавки.

ВЫВОДЫ

1. Применение модифицированных тугоплавким нанодисперсным компонентом СВС-электродных материалов способствует формированию покрытий на подложках из белого чугуна СПХН-60 с высокой плотностью (до 100%), толщиной 90–110 мкм и твердостью 9,1–10,5 ГПа. Предварительное нанесение подслоя способствует увеличению толщины электроискровых покрытий.

2. Изучена структура сформированных покрытий. Установлено, что размер упрочняющей фазы в покрытиях не превышает 100 нм.

3. Покрытия, сформированные электродами на основе диборида титана, характеризуются более высокой жаростойкостью по сравнению с покрытиями из карбида титана ($t = 500^\circ\text{C}$, $\tau = 31,5$ ч). Жаростойкость покрытия Ni+СТИМ-11ОКн в 6 раз превышает жаростойкость покрытия Ni+СТИМ-40НАОКн и более чем в 8 раз неупрочненного образца из чугуна.

4. Минимальной скоростью износа характеризуются двухслойные покрытия Cr+СТИМ-11ОКн

и Ni+СТИМ-40НАОКн, соответственно $59 \times 10^{-6} \text{ мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ и $61 \times 10^{-6} \text{ мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ($l = 500 \text{ м}$, $t = 500^\circ\text{С}$), что в 1,75–1,81 раза меньше скорости износа неупрочненного образца.

5. Проведены промышленные испытания прокатных валков стана горячей прокатки, упрочненных СВС-электродами. Установлено повышение их стойкости в 8 раз.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

- Иванов Г.П. *Технология электроискрового упрочнения инструментов и деталей машин*. М.: Машгиз, 1961. 303 с.
- Бондарчук Н.А. *Теоретические и технологические основы наплавки. Наплавка деталей оборудования металлургии и энергетики*. Под ред. И.И. Фрумина. Киев: ИЭС им. Е.О. Патона АН УССР, 1980. С. 62–67.
- Бондарчук Н.А., Умеренков В.Н., Вольпов М.Л. *Современные способы наплавки, их применение*. Под ред. И.И. Фрумина. Киев: ИЭС им. Е.О. Патона АН УССР, 1982. С. 118–120.
- Рудюк А.С., Бардусов В.Н., Фока Н.М., Пирч А.П. и др. *Сталь*. 1990, (7), 71–72.
- Рудюк А.С., Коробейник В.Ф., Абрамов Г.С., Ганжала А.Г. *ЭОМ*. 1990, (4), 64–68.
- Зудов Е.Г., Петренко Ю.П., Астафьев Г.И., Мардышкин Р.Е., Аввакумов С.Б. *Сталь*. 1995, (1), 59.
- Файншмидт Е.М., Астафьев Г.И., Поломошнов П.Ю. *Кузнечно-штамповочное производство. Обработка материалов давлением*. 2011, (12), 26–29.
- Gao Y.X., Zhao C., Fang Z.G., Yi J. *Adv Mater Res*. 2011, **160-162**, 176–181. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.160-162.176>
- Wang J., Meng H., Yu H., Fan Z. et al. *Int J Miner Met Mater*. 2009, **16**(6), 707–713.
- Левашов Е.А., Кудряшов А.Е., Швейко А.Н., Вакаев П.В. и др. *Цветные металлы*, 2003, (6), 73–77.
- Кудряшов А.Е., Доронин О.Н., Левашов Е.А., Крахт В.Б. *Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*, 2013, (1), 64–72.
- Кудряшов А.Е., Доронин О.Н., Замулаева Е.И., Левашов Е.А. и др. *Черные металлы*, 2013, (10), 61–68.
- Левашов Е.А., Богатов Ю.В., Миловидов А.А. *Физика горения и взрыва*, 1991, **27**(1), 88–94.
- Левашов Е.А., Богатов Ю.В., Рогачев А.С. и др. *Инженерно-физический журнал*, 1992, **63**(5), 558–556.
- Богатов Ю.В., Левашов Е.А., Питюлин А.Н. *Порошковая металлургия*, 1991, (7), 76–78.
- Левашов Е.А., Богатов Ю.В., Боровинская И.П., Коровяцкая М.В. *Известия ВУЗов. Черная металлургия*, 1993, (1), 62–66.
- Богатов Ю.В., Левашов Е.А., Блинова Т.В., Питюлин А.Н. *Известия ВУЗов. Черная металлургия*, 1994, (3), 51–55.
- Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М. и др. *Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза*. М.: Изд. Дом МИСиС, 2011. 377 с.
- Бабинец А.А., Рябцев И.А., Кондратьев И.А., Рябцев И.И. и др. *Автоматическая сварка*. 2014, (5), 17–21.
- Рябцев И.А., Бабинец А.А., Гордань Г.Н., Рябцев И.И. и др. *Автоматическая сварка*. 2013, (9), 43–47.
- Михайлов В.В., Гитлевич А.Е., Верхотуров А.Д., Михайлюк А.И. и др. *ЭОМ*. 2013, **49**(5), 21–44.
- Михайлов В.В., Ревуцкий В.М., Агафий В.И., Янакевич А.И. *Труды ГОСНИТИ*. 2013, **111**(2), 63–65.
- Каплина Г.С., Астахов Е.А., Кильдий А.И., Кучер Л.В. *Сварщик*, 2009, (4), 20–23.
- 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
- Файншмидт Е.М., Пегашкин В.Ф., Шевченко О.И., Астафьев Г.И. *Сталь*. 2013, (10), 88–89.
- Азарова Е.В., Левашов Е.А., Ральченко В.Г., Большаков А.П. и др. *Металлург*. 2010, (8), 50–55.
- Кудряшов А.Е., Замулаева Е.И., Левашов Е.А., Манакова О.С. и др. *ЭОМ*. 2018, **54**(5), 43–55. doi: 10.5281/zenodo.1464851
- Погожев Ю.С., Левашов Е.А., Кудряшов А.Е., Милонич С. и др. *Цветные металлы*, 2005, (1), 59–64.
- Войтович Р.Ф., Пугач Э.А. *Окисление тугоплавких соединений*. Справочник под ред. Г.В. Самсонова. Киев: Наукова думка, 1968. 84 с.
- Верхотуров А.Д., Подчерняева И.А., Прядко Л.Ф., Егоров Ф.Ф. *Электродные материалы для электроискрового легирования*. М.: Наука, 1988. 224 с.
- Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. *Бориды*. М.: Атомиздат, 1975. 376 с.

32. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П. *Карбид титана: получение, свойства, применение*. М.: Металлургия, 1987. 216 с.
33. Доронин О.Н., Смирнов В.П., Боев А.И., Петруша А.А. *Материалы 12-й Международной научно-технической конференции*. 04-08 июня 2012 г., г. Ялта-Киев: АТМ Украины, 2012. С. 92–94.

Summary

Electrospark deposition of coatings onto the SPKhN-60 white cast iron samples involved two stages. A barrier sublayer was deposited at the first stage and a multi-functional protective coating was deposited at the second stage. The effect of the sublayer on coating properties upon application of STIM-40NAOKn

(TiC–NiAl+ZrO₂^{nano}) and STIM-11OKn (TiB₂–NiAl+ZrO₂^{nano}) electrodes was studied. The coating structures were investigated. The grain size of the refractory phase was found to be smaller than 100 nm. Application of double-layer coatings increased wear- and heat resistances of white cast iron samples. Pre-deposition of a nickel sublayer enhanced the heat resistance of STIM-11OKn coating over eightfold. Full-scale tests of the rolls strengthened using SHS electrodes were carried out and positive results were obtained.

Keywords: electrospark deposition, self-propagating high-temperature synthesis, white cast iron, sublayer, nanoscale powder, hardness, heat resistance, wear resistance, rolls.