

Электроискровое легирование титана и его сплавов, физико-технологические аспекты и возможность практического использования. Краткий обзор. Часть I. Особенности массопереноса, структурные и фазовые превращения в поверхностных слоях, их износо- и жаростойкость

В. В. Михайлов^a, А. Е. Гитлевич^a, А. Д. Верхотуров^b,
А. И. Михайлюк^a, А. В. Беляков^c, Л. А. Коневцов^d

^aИнститут прикладной физики АНМ,

ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, e-mail: valentin.mihailov@gmail.com

^bИнститут водных и экологических проблем ДВО РАН,

ул. Ким-Ю-Чена, 65, г. Хабаровск, 680000, Россия, e-mail: dmitry@ivep.khv.ru

^cОАО «Всероссийский дважды ордена Трудового Красного Знамени
Теплотехнический научно-исследовательский институт» («ВТИ»),

ул. Автозаводская, д. 14, г. Москва, 115280, Россия, e-mail: bela1@progtech.ru

^dИнститут материаловедения ХаБНЦ ДВО РАН,

ул. Тихоокеанская, 153, г. Хабаровск, 680042, Россия, e-mail: konevts@narod.ru

Проведен детальный анализ работ, посвященных исследованию процесса электроискрового легирования поверхности титана и его сплавов с целью повышения различных физико-химических свойств и эксплуатационных характеристик металла. Показано, что метод электроискрового легирования позволяет повысить такие важные характеристики титана, как износостойкость, жаростойкость и коррозионная стойкость.

Ключевые слова: электроискровое легирование, энергия разряда, эрозия, массоперенос, формирование покрытия, износ, твердость, жаростойкость, фазовые превращения.

УДК 621.9.048.4

ВВЕДЕНИЕ

Теплозащита, высокая износо- и коррозионная стойкость необходимы деталям, работающим при больших температурах, давлениях, скоростях, в агрессивных средах, что характерно прежде всего для авиационной и космической техники, судостроения, энерго- и химического производства. Наиболее широкими возможностями для получения таких деталей или их рабочих поверхностей обладают методы обработки материалов, которые используют концентрированные потоки энергии, например низкотемпературную плазму, лазерные, электронные и ионные лучи, импульсные разряды и т.п.

Одним из таких методов является электроискровое легирование (ЭИЛ) токопроводящих материалов, созданное в СССР в 40-х годах прошлого века Б.Р. Лазаренко и Н.И. Лазаренко [1–4]. ЭИЛ основано на явлении электрической эрозии и переноса материала анода на поверхность катода-детали при протекании импульсных (искровых) разрядов в газовой среде (воздухе, аргоне, азоте и др.).

Без специальной подготовки поверхности и объемного нагрева деталей ЭИЛ позволяет фор-

мировать покрытия с высокой прочностью сцепления с основой практически из любых токопроводящих материалов – чистых металлов, их сплавов, металлокерамических композиций, тугоплавких соединений (карбидов, нитридов, боридов и т.п.).

Сам процесс ЭИЛ экологически чистый и безопасный, так как осуществляется при напряжении 20–100 В и длительности импульсных разрядов 10^{-6} – 10^{-3} с. При этом толщина формируемых слоев из твердых сплавов составляет ~ 0,01–0,15 мм, а из пластичных и более легкоплавких материалов слой покрытия может достигать $\geq 0,3$ –0,5 мм.

В зоне разряда электроэрозия, массоперенос материала электродов (в паровой, жидкой и твердой фазах), кристаллизация и другие явления протекают в крайне неравновесных условиях, способствующих образованию структур с мелким зерном, высокой плотностью дислокаций, с особым напряженно-деформированным состоянием. Изменяя параметры и условия ЭИЛ, можно регулировать микрометаллургические процессы в этой зоне, проводить направленный синтез тугоплавких и других химических соединений и формировать сложные композиционные

покрытия из интерметаллидов, карбидов, нитридов, окислов как за счет материалов электродов, так и элементов межэлектродной среды.

С учетом достаточно широкого применения титана и его сплавов в указанных областях техники и производства была изучена возможность использования ЭИЛ для формирования на образцах и деталях из этих материалов упрочняющих и защитных покрытий.

ЭИЛ титана и его сплавов

В этом плане большой цикл научно-исследовательских работ (НИР) был выполнен под руководством академика Б.Р. Лазаренко в Институте прикладной физики (ИПФ) Академии наук Молдавии В.В. Михайловым [5]. Работы проводились совместно с Институтом проблем материаловедения (ИПМ) Академии наук Украины в отделе зам. директора ИПМ член-корр. АН УССР Г.В. Самсонова при участии к.т.н. А.Д. Верхотурова.

Один из важных этапов проведенных НИР был связан с исследованиями закономерностей электрической эрозии материалов электродов, формированием слоя покрытия на катоде-детали в зависимости от энергии разряда W , межэлектродной среды и природы материалов электродов. Интенсивность эрозии анода и перенос эродированного материала на катод, а также особенности взаимодействия материалов электродов в зоне разряда являются важнейшими факторами, определяющими свойства формируемых поверхностных слоев, а в конечном итоге – и их эксплуатационные характеристики [2–8]. Обработываемыми электродами (анодами) служили тугоплавкие металлы IV–VI и VIII групп (Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W) и их карбиды, металлы группы железа (Fe, Co, Ni), а также сплав нихром Х20Н80 и алюминий. Обработка образцов из титана и его сплавов проводилась на ручных и механизированных установках, созданных в ИПФ АН МССР и на его Опытном заводе (установки типа «ЭФИ» и впоследствии «ЭЛИТРОН») при $W \sim 0,1–6,4$ Дж и длительности импульсных разрядов $\sim 30–200$ мкс.

Было показано, что энергия импульсного разряда существенно влияет на формирование различных параметров поверхностного слоя. Наиболее оптимальные покрытия, которые могут быть рекомендованы в качестве износостойких, образуются при обработке титана Cr, Ta, Co, Ni, а также карбидами хрома, молибдена и вольфрама. Слои, полученные при ЭИЛ в аргоне, гелии и вакууме, всегда имеют меньше дефектов, чем при подобной обработке в воздухе.

В работе [5] при использовании РС-генераторов и вибрирующих электродов-инструментов (ручной вариант ЭИЛ) был обнаружен эффект значительной эрозии титанового катода, особенно на начальном этапе формирования покрытий. Наиболее интенсивная эрозия обрабатываемой поверхности происходит в процессе ЭИЛ анодами из переходных металлов группы железа (рис. 1а). При ЭИЛ карбидами тугоплавких металлов IV–VI и VIII групп эффект эрозии титанового катода практически отсутствует (рис. 1б).

Анализ и интерпретация полученных экспериментальных данных проводились с точки зрения конфигурационной модели электронов в твердом теле с учетом донорной и акцепторной активности взаимодействующих материалов электродов в период разряда [5, 8, 9]. При дальнейших исследованиях особенностей ЭИЛ титана, когда анодами служили металлокерамические твердые сплавы типа ВК и ТК, изготовленные на основе карбидов вольфрама и титана, которые содержат в качестве связки кобальт, вновь проявляется (повышается) активность титанового катода за счет взаимодействия с кобальтом.

Это приводит к появлению эффекта эрозии подложки на начальном этапе ЭИЛ, что необходимо учитывать при обработке деталей из титана и его сплавов, поскольку в результате эрозии могут измениться (уменьшаться) ее геометрические размеры. Как показали эксперименты, эффект эрозии титанового катода может быть существенно уменьшен или полностью устранен путем предварительной обработки поверхности подложки графитом или серебром (которые выбирались как слабо взаимодействующие с титаном) при относительно небольших энергиях разряда ($W \sim 0,05–0,1$ Дж) [10]. Этот технологический прием как бы обеспечивает «пассивацию» поверхности титана.

Последующая обработка, например твердым сплавом Т15К6, хромом, при более высоких энергиях разряда ($W \sim 0,5–1,2$ Дж) обеспечивает формирование на титановых сплавах ВТ9, ВТ20 покрытия толщиной 30–50 мкм при сплошности 90–98%. Другие характеристики покрытий получаются при использовании торцевых вращающихся электродов-инструментов диаметром 2–6 мм, расположенных по нормали к обрабатываемой поверхности. Для твердого сплава Т15К6 наиболее устойчиво процесс ЭИЛ протекает при расположении осевого электрода под углом 12–30° к нормали [11]. Чтобы исключить субъективные факторы, данные исследования проводились на действующем макете механизированной установки со стабилизацией процесса при авто-

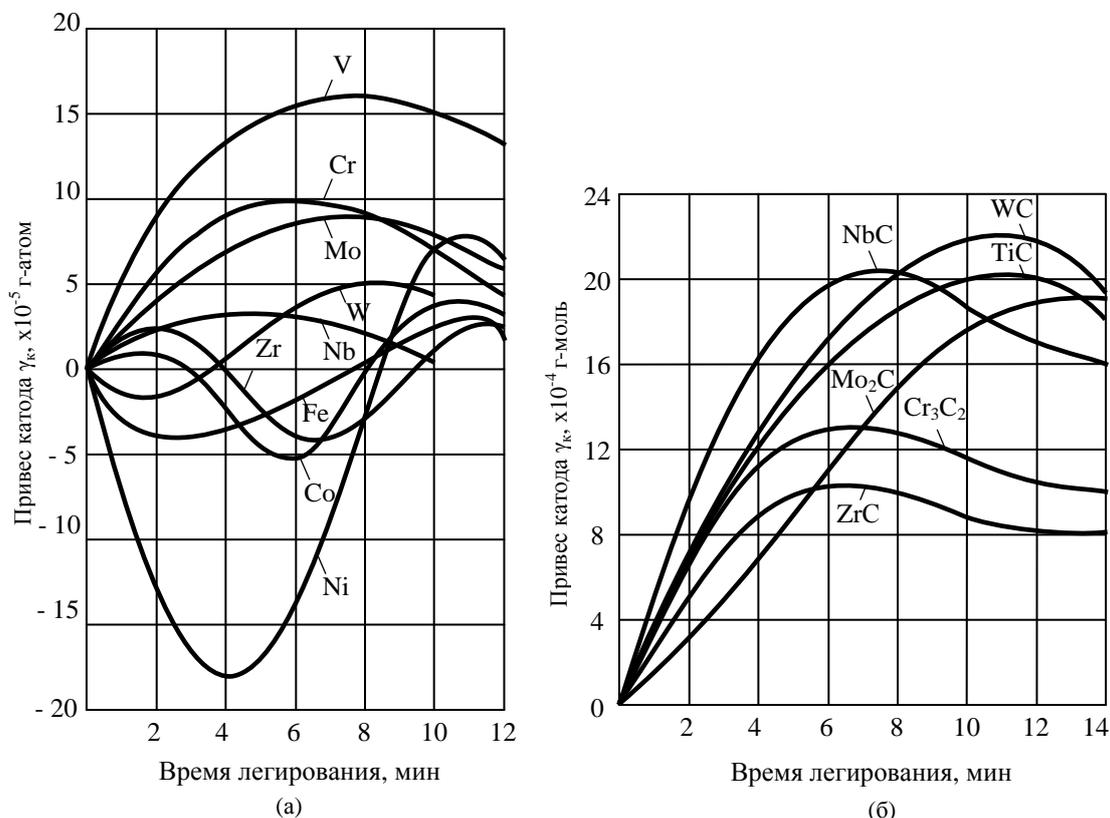


Рис. 1. Зависимость привеса титанового катода от времени электроискрового легирования некоторыми переходными металлами IV–VI групп (а) и их карбидами (б) (4-й режим установки ЭФИ-10М, $W \sim 1,0$ Дж).

матическом регуляторе точного поддержания межэлектродного промежутка и частоте электрических импульсов в диапазоне 200–2000 Гц [10].

Некоторые особенности ЭИЛ титана алюминием и никелем

Детальное изучение показателей качества поверхностных слоев (шероховатости, равномерности, сплошности, микротвердости и т.д.) позволило выяснить, что в общем при ЭИЛ титана переходными металлами IV–VI и VIII групп их карбидами не удастся полностью достигнуть того комплекса свойств, которые необходимы для защиты поверхности деталей, работающих, например, при воздействии агрессивных сред, высокотемпературной газовой коррозии и т.п. В этом аспекте предварительный анализ и эксперименты выявили ряд материалов, например Al, Ni, которые, с нашей точки зрения, могут быть перспективными для создания защитных и упрочняющих покрытий на титане методом ЭИЛ.

Применяемые для ЭИЛ рабочие электроды из Al и Ni представляли собой бруски квадратного сечения (5x5x15 мм) или проволоку диаметром 1,5–2,5 мм. Для подложки использовались йодидный технический титан марки ВТ1, а также сплавы ВТ-5, ВТЗ-1. Эксперименты с этими материалами осуществлялись с помощью установок типа ЭФИ-(10М, -50,-25) в воздухе, аргоне, гелии и в вакууме. Электроду-инструменту со-

общалась вибрация частотой 100 Гц или вращение вокруг горизонтальной оси (при использовании проволоки) со скоростью 100–1250 об/мин [5, 7, 12].

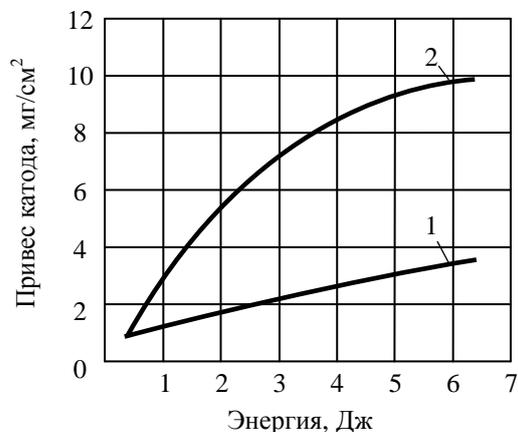
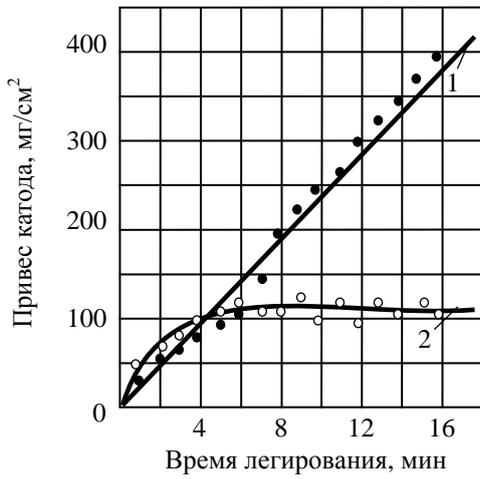


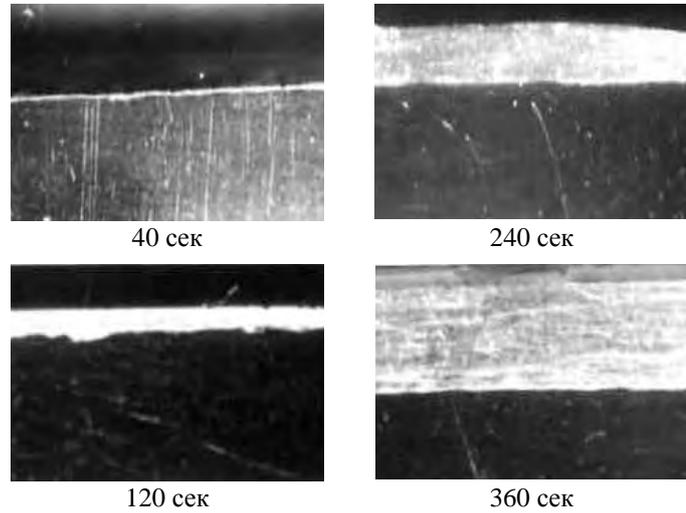
Рис. 2. Зависимость привеса катода из технического титана ВТ1 от энергии разряда при электроискровом легировании алюминием: 1 – вибрирующий электрод; 2 – вращающийся электрод.

Если предположить, что в процессе разряда основная масса эродированного материала анода переносится на катод, то приведенная на рис. 2 зависимость (кривая 1) показывает, что количество алюминия, выбрасываемого с анода и осажденного на катоде при вибрирующем электроде, прямо пропорционально энергии разряда и определяется известным [3] соотношением:

$$\gamma = knW, \quad (1)$$



(a)



(б)

Рис. 3. Зависимость привеса катода из титана ВТ1(а) и микроструктура образцов с покрытиями, полученными при различном времени ЭИЛ (б). (а): 1 – вибрирующий электрод; 2 – вращающийся электрод; (б): микроструктура образцов титана ВТ1 с покрытиями из Al, полученными при различном времени обработки единицы площади. Материал анода – Al. Установка ЭФИ-10М, $W = 6,4$ Дж, $\times 5$.

где k – коэффициент пропорциональности; n – количество разрядов (в нашем случае – время легирования); W – энергия разряда.

Для вращающегося электрода это соотношение принимает вид

$$\gamma = 2,07 W^{0,85}, \quad (2)$$

то есть интенсивность процесса переноса возрастает. В этом случае интенсивный перенос связан с особенностью движения электрода–анода относительно поверхности катода.

Конец анода на небольшом участке совершает движение по касательной к поверхности катода. В момент соприкосновения его с этой поверхностью образовавшаяся капля расплавленного металла, отрываясь от положительного электрода, «размазывается по поверхности катода».

Другим фактором, влияющим на интенсивность переноса, очевидно, является дополнительный нагрев контактных зон за счет тока короткого замыкания при более длительном (чем при вибрации) контакте анода с катодом. Если данный процесс развернуть во времени (рис. 3а), то еще резче выявляется количественное различие в формировании покрытия при вращении и вибрации легирующего электрода. При вибрации анода кривая зависимости привеса катода от времени имеет обычный, классический вид – наличие максимума или порога насыщения, характерных для большинства пар металлов [3, 4], а следовательно, ограничена и толщина слоя. При вращении анода перенос алюминия идет равномерно и непрерывно (прямолинейная зависимость), поэтому толщина слоя покрытия почти не ограничена (рис. 3б).

Естественно, с возрастанием скорости вращения до определенной величины ($n = 750$ об/мин)

количество перенесенного на катод алюминия увеличивается (рис. 4). Уменьшение привеса катода при больших скоростях ($n = 1250$ об/мин), очевидно, связано с распылением материала анода за счет центробежных сил и малого времени касания между электродами.

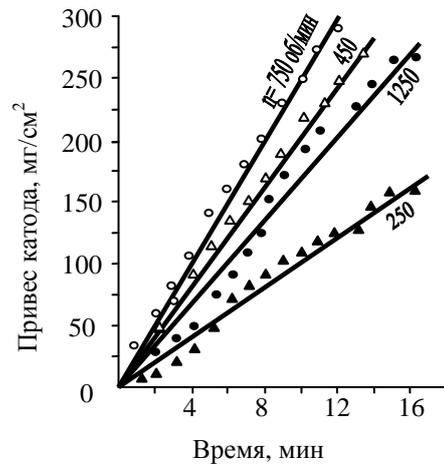


Рис. 4. Зависимость привеса катода во времени от числа оборотов вращающегося электрода–анода при электроискровом легировании титана алюминием. Установка ЭФИ-10М, 6-й режим.

Но не только количественные характеристики данного процесса связаны с видом движения анода. Как показали структурные исследования, качественные особенности покрытий также зависят от вида движения анода (рис. 5). Как следует из рис. 5а, при обработке вибрирующим электродом под слоем чистого алюминия возникает тонкая упрочненная зона с микротвердостью $500\text{--}800$ кг/мм², неравномерно распределенная по поверхности образца. При вращении анода под слоем алюминия (рис. 5б) образуется белая зона толщиной $60\text{--}80$ мкм с микротвердостью $800\text{--}1000$ кг/мм², причем эта зона относительно

равномерно расположена по всему сечению шлифа. Исследования по выбору оптимального времени легирования алюминием, при котором происходит формирование упрочненного слоя удовлетворительной сплошности, показали, что упрочненный слой формируется в три-четыре раза быстрее при легировании вращающимся электродом, чем вибрирующим.

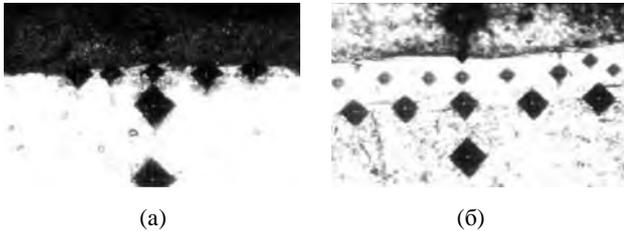


Рис. 5. Микрофотографии поперечных шлифов образцов из йодидного титана, легированного алюминием: (а) – вибрирующий электрод-анод; (б) – вращающийся электрод-анод. Установка ЭФИ-10М, 6-й режим (6,4 Дж) x 200.

Следует указать, что зона повышенной твердости между алюминием и подложкой возникала только в том случае, если независимо от вида движения электрода энергия разряда составляла не менее 4–6 Дж. По-видимому, это можно связать с той ролью, которую играют в физико-химических превращениях обработанных слоев величина и длительность импульсного теплового поля, созданного искровым разрядом.

При электроискровом легировании никелем характеристики количественных зависимостей мало чем отличаются от результатов, полученных для алюминия (рис. 2–4), но структура слоев, возникающих в процессе обработки, несколько иная (рис. 6). Так, при вибрирующем электроде на поверхности титана образуется единый слой (рис. 6а) с микротвердостью 1200–1400 кг/мм², причем такая область существует и при энергиях разряда менее 4 Дж. Легирование никелем с помощью вращающегося анода приводит к возникновению двух-трех зон, расположенных на подложке (рис. 6б). Обычно непосредственно на титане или его сплаве появляется «белая зона» с высокой твердостью (1200–1400 кг/мм² при легировании чистого титана и 800–100 кг/мм² при легировании сплавов титана), над которой располагается никель. В некоторых случаях между подложкой и «белой зоной» образуется промежуточный слой.

При обоих видах движения электрода-анода в поверхностных слоях, легированных алюминием, обнаруживается большинство фаз, соответствующих диаграмме состояния системы Ti–Al. Например, в верхнем слое покрытия под чистым алюминием находятся γ -Al₂O₃ и соединение TiAl₃, а также и α -Ti.

Еще более сложный фазовый состав характерен для поверхностных слоев, легированных никелем. При обработке на пятом-шестом режимах установки ЭФИ-10М как при вибрации, так и при вращении анода в обработанных зонах обнаруживаются никелиды (Ti₂Ni, TiNi), Ni₃Ti, окислы (NiO), нитриды (TiN) и твердый раствор титана в никеле. Последний характерен в основном для вращающегося анода (микроструктуру см. на рис. 6).

Отметим некоторые особенности влияния межэлектродной среды на процесс электроискрового легирования исследуемых материалов. Известно [3], что наиболее благоприятной для формирования слоя при данном процессе является восстановительная или инертная среда. В нашем эксперименте слои, полученные в среде аргона и гелия при прочих равных условиях, были лучшего качества (меньше микротрещин, пор, лучше сплошность), чем полученные в воздухе. Наиболее интенсивно происходит перенос материала анода на катод в аргоне (рис. 7), в среде гелия привес катода меньше, чем в воздухе. Сравнивая результаты экспериментов при легировании в аргоне и гелии, можно сделать вывод, что на процесс переноса существенное влияние оказывают физико-химические и термодинамические свойства этих газов.

Полученные результаты позволили заключить, что на процесс электроискрового легирования титана и его сплавов алюминием и никелем, помимо энергии разряда, существенное влияние оказывают вид движения обрабатываемого электрода и межэлектродная среда. Наиболее интенсивно происходит процесс переноса материала анода на катод при вращении легирующего электрода в среде аргона. Структура формируемых слоев также связана со средой и видом движения электрода.

Подобные работы, посвященные исследованиям закономерностей формирования поверхностных слоев и изучению их физико-химических свойств при ЭИЛ титановых сплавов, также были проведены в ИПМ АН УССР А.Д. Верхотуровым с коллегами [13]. В этих экспериментах в качестве анодов использовались Al, Ni и интерметаллид NiAl, а подложкой служили образцы из титанового сплава ВТ9.

Процесс ЭИЛ проводился на установках с РС-генераторами, предназначенных как для «чистового» (ЭФИ-46А, ЭФИ-54 – $W \sim 0,03$ –6 Дж, $\tau \sim 120$ –200 мкс), так и «грубого» легирования (ЭФИ-25М – $W \sim 0,2$ –0,5 Дж, $\tau \sim 200$ –300 мкс). В последнем случае при относительно небольших энергиях разрядов W за счет высоких рабочих токов ($I_p \sim 50$ –120 А) и токов короткого замыка-

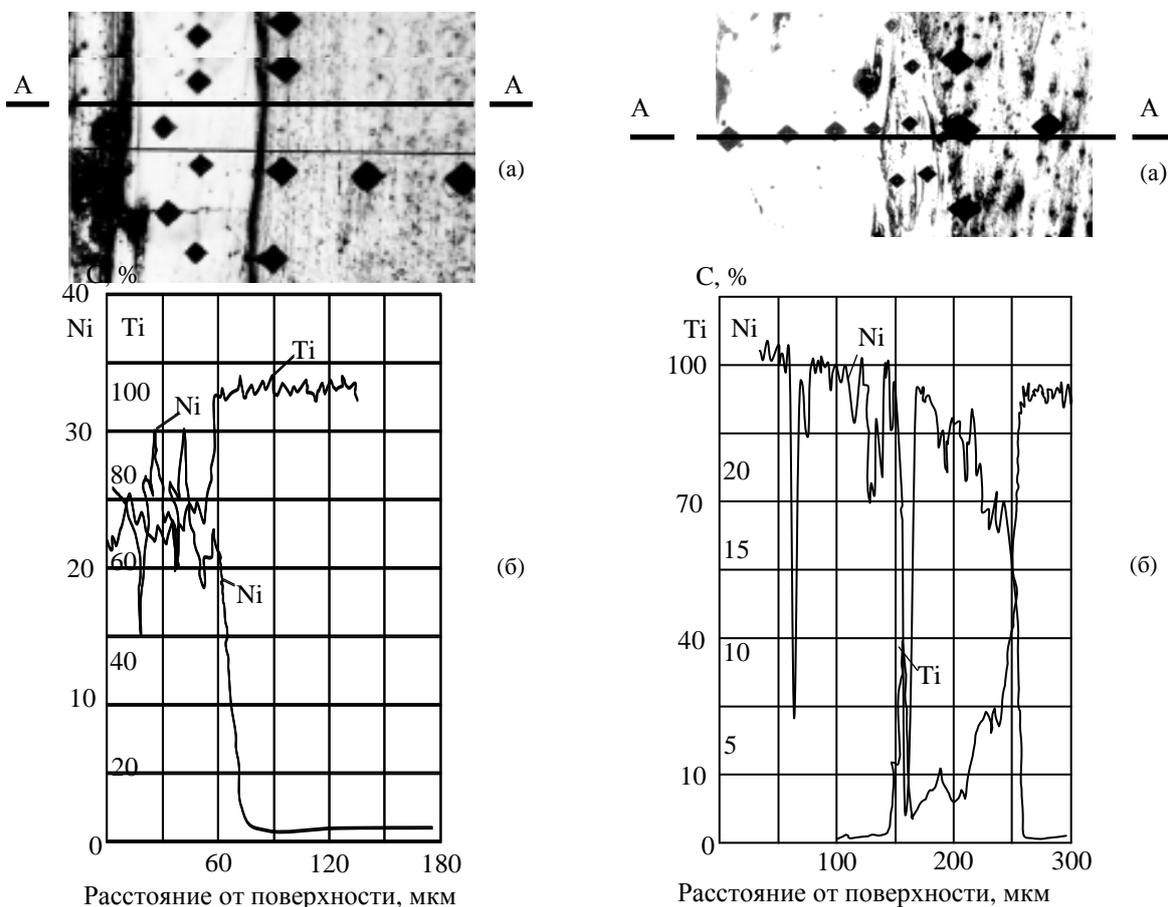


Рис. 6. Микроструктура образцов из титана, покрытого вибрирующим (а) и вращающимся (б) электродами, и соответствующие концентрационные кривые Ni и Ti, полученные при сканировании электронным зондом вдоль линии А–А. Установка ЭФИ-10М; энергия разряда 3 Дж.

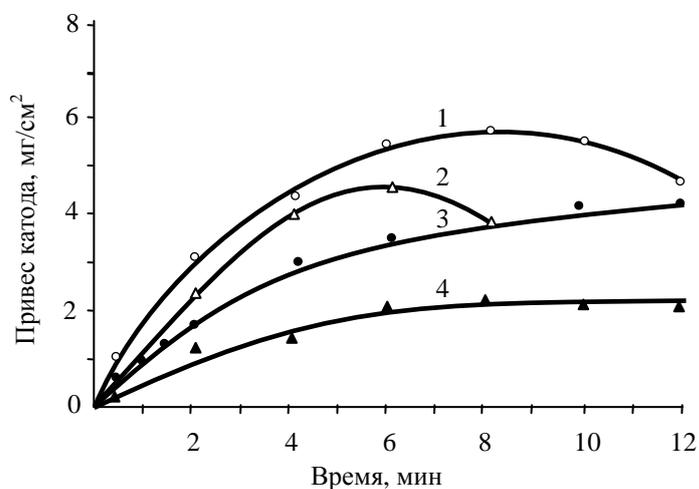


Рис. 7. Зависимость привеса катода из титана VT1 от времени электроискровой обработки в различных средах: 1 – аргон; 2 – воздух (при нормальном давлении); 3 – гелий; 4 – воздух (при давлении 10^{-1} ат. ст.).

ния ($I_{к.з.} \sim 70\text{--}150$ А) в зоне разряда и контакта электродов реализуется мощный тепловой импульс, способствующий преимущественно массопереносу материала анода на катод в жидкой фазе и существенному нагреву подложки ($\geq 60\text{--}150^\circ\text{C}$). Такой выбор параметров ЭИЛ позволил проследить формирование легированного слоя в широком диапазоне импульсных электрических и тепловых нагрузок.

Проводился металлогрический, дюрометрический, микрорентгеноспектральный и рент-

геновский анализы сформированных поверхностных слоев, а также послойный рентгеновский фазовый анализ после снятия слоев толщиной 20–50 мкм с помощью алмазной пасты.

Изучение зависимостей эрозии анода и массопереноса от времени обработки позволило установить, что при «чистовых» режимах они подобны полученным в работах [5, 10, 12], а при «грубом» ЭИЛ в оптимальном диапазоне параметров наблюдается линейная зависимость величин эрозии анода и массопереноса на катод от

времени обработки. При этом во втором варианте величины эрозии анода и массопереноса почти на порядок больше, чем при «чистовом» режиме.

В табл. 2, 3 приведены результаты рентгеновского анализа поверхности титановых образцов после ЭИЛ на установках ЭФИ-46А, ЭФИ-25М на различных режимах с $\tau = \tau_{\text{опт.}}$. В результате ЭИЛ во всех случаях формируется поверхностный слой, фазовый состав которого резко отличается от состава основы. При легировании алюминием на установке ЭФИ-46А (табл. 2) в поверхностном слое обнаруживаются интерметаллиды Al_3Ti , AlTi_2 и AlTi .

Основные результаты исследований приведены на рис. 8, 9 и в табл. 1–3.

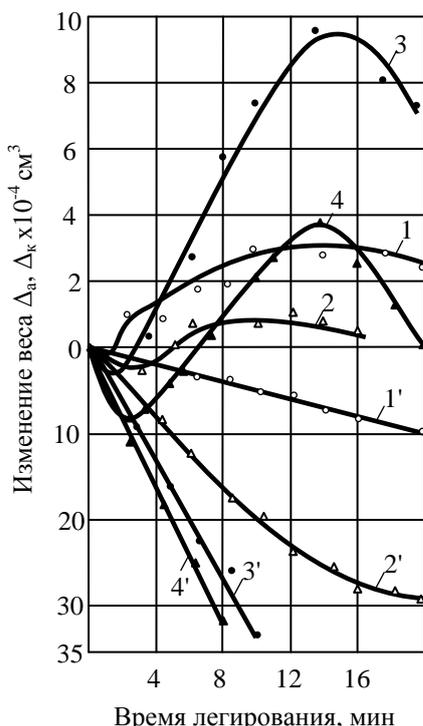


Рис. 8. Изменение веса анода (1'-4') и катода (1-4) титанового образца ВТ9. Установка ЭФИ-46А, анод — Ni.

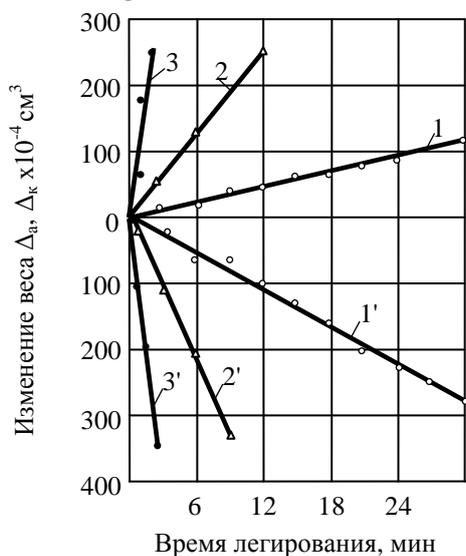


Рис. 9. Изменение веса анода (1'-3') и катода (1-3) титанового образца ВТ9. Установка ЭФИ-25М, анод — Ni.

Номера кривых 1'-4' и 1-4, а также 1-3 и 1'-3 соответствуют номерам режимов установок ЭФИ-46А и ЭФИ-25М.

При легировании в I и III режимах в поверхностном слое наблюдается чистый Al. Интерес представляет образование в поверхностном слое соединения TiN. Если в I режиме энергетических параметров разряда недостаточно для образования TiN ($W = 0,034$ Дж), то в III режиме ($W = 0,23$ Дж) наблюдаются следы TiN. Упрочнение в VI режиме ($W = 6,4$ Дж) уже приводит к образованию значительного количества TiN, который, наряду с Al_3Ti , является основной фазой в легированном слое. Значительное содержание в слое TiN при легировании в VI режиме приводит к заметному повышению твердости «белого» слоя до 950 кгс/мм^2 (при толщине слоя 50–90 мкм) по сравнению с 600 кгс/мм^2 в III режиме. На обработанной поверхности отмечается наибольшее количество TiN. Однако с глубиной количество нитрида титана уменьшается.

Можно предположить, что нитрид титана дисперсионно упрочняет сплав. Содержание интерметаллида Al_3Ti в слое на глубине 60–30 мкм резко уменьшается. При легировании на установке ЭФИ-25М в I–II режимах (табл. 3), то есть при воздействии более высоких тепловых нагрузок, также наблюдается значительное количество фазы TiN, являющейся, наряду с Al_3Ti , основной. На поверхности образцов обнаружено присутствие значительного количества алюминия. Это связано с тем, что при ЭИЛ на установке ЭФИ-25М на порядок больше эрозия материала анода по сравнению с установкой ЭФИ-46А (рис. 8, 9), который переносится преимущественно в жидкой фазе. Однако при этом твердость поверхностного слоя имеет сравнительно высокие значения — $900\text{--}1000 \text{ кгс/мм}^2$.

При обработке в III режиме на поверхности была обнаружена фаза $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. При этом содержание фазы Al_3Ti до глубины слоя 50–60 мкм возрастает, а затем постепенно начинает уменьшаться. В то же время нитрид титана присутствует по всей глубине покрытия. Фазовый состав легированного слоя при изменении режимов обработки практически не изменяется.

При легировании никелем на установке ЭФИ-46А твердость измененного слоя толщиной 50–70 мкм составляет 600 кгс/мм^2 (I режим) и $900\text{--}1150 \text{ кгс/мм}^2$ (IV–V режимы), то есть с повышением энергетических параметров процесса твердость слоя возрастает. С повышением режимов обработки изменяются энергетические условия формирования слоя, что приводит к изменению фазового состава поверхности (табл. 2–3). Так, при обработке в IV режиме образуются интерметаллиды TiNi_3 , Ti_2Ni , TiN. Присутствуют

Таблица 1. Толщина слоя и микротвердость покрытий при электроискровом легировании сплава ВТ-9 (микротвердость основы 500–650 кгс/мм²)

Толщина (мкм) и твердость (кгс/мм ²) слоя	Установка ЭФИ-46А						Установка ЭФИ-25М			Установка ЭФИ-54 с вращающимся катодом
	№ режима обработки									
	I	II	III	IV	V	VI	I	II	III	
Анод – алюминий										
Толщина упрочненного слоя	–	30	30–40	40	60	70	–	–	–	150–200
Толщина переходного слоя	–	2	–	2–10	10	20–30	–	–	–	300–400
Микротвердость покрытия	–	200	200	200	500	900–950	–	–	–	500–850
Микротвердость переходного слоя	–	650	–	800–950	700–800	800–1150	–	–	–	200
Анод – никель										
Толщина упрочненного слоя	60	–	70	60	20–25	–	180–200	250–300	до 200	–
Толщина переходного слоя	–	–	–	60	–	–	–	–	–	–
Микротвердость покрытия	500–650	–	600	650–1150	700–1100	–	700	700	950	–
Микротвердость переходного слоя	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Анод – никель+алюминий										
Толщина упрочненного слоя	–	60–70	60–90	70	Сколы	Слой хрупкий	150	60–80	до 100	–
Микротвердость покрытия	–	850–1000	700–1100	600–1000	Сколы	Слой хрупкий	1150	1150	1150	–

Таблица 2. Фазовый состав поверхности упрочненного слоя после ЭИЛ сплава ВТ9 на установке ЭФИ-46А

Материал анода	Режим обработки			
	I	III	V	VI
Al	Al ₃ Ti, AlTi ₂ , Al, αTi, γ-Al ₂ O ₃	Al ₃ Ti, AlTi, Al δ-Al ₂ O ₃ , TiN, α-Ti	–	Al ₃ Ti, TiN, AlTi, δ-Al ₂ O ₃ , αTi
Ni	–	TiN, TiNi ₃ , Ti ₂ Ni, NiO, Ti ₃ O ₅	TiNi ₃ , TiN, NiO, Ni, Ti ₃ O ₅	Ni, TiNi ₃ , TiN, NiO ₂
NiAl	Al ₃ Ti, Al ₃ Ni, TiN, NiAl, Ti ₃ O ₅	–	–	Ni ₃ Al, Ni ₃ Ti, Al ₃ Ti, NiAl, TiN

Таблица 3. Фазовый состав поверхности упрочненного слоя после ЭИЛ сплава ВТ9 на установке ЭФИ-25М

Материал анода	Режим обработки	
	I	II
Al	Al ₃ Ti, TiN, Al, γAl ₂ O ₃	Al ₃ Ti, TiN, γAl ₂ O ₃ , Al
Ni	Ni, Ti ₂ Ni, TiNi ₃ , NiO	TiNi ₃ , TiN, NiO, Ti ₂ Ni, Ni
NiAl	Ni ₃ Ti, Al ₃ Ti, NiAl, AlNi ₃	Ni ₃ Ti, Al ₃ Ti, AlNi ₃ , NiAl, γAl ₂ O ₃ , TiN, Ti ₃ O ₅ , TiO ₂

также окислы никеля и титана. После V и VI режимов легирования в поверхностном слое присутствуют интерметаллиды TiNi₃, TiN и появляется свободный никель, количество которого возрастает с повышением режимов легирования. Это связано с тем, что с ростом энергетических параметров разряда увеличивается количество перенесенного никеля. Высокая энергия импульса при легировании в VI режиме стабилизировала модификацию β-Ti, которая обнаружена во

внутреннем слое покрытия на глубине порядка 100 мкм. Значительное количество никеля обнаружено до глубины слоя 30–60 мкм, а затем его количество резко уменьшается. Интерметаллид TiNi₃ отмечается до глубины слоя 130–200 мкм.

При ЭИЛ никелем на установке ЭФИ-25М в поверхностном слое обнаружены те же фазы, что и при легировании никелем на установке ЭФИ-46А. Однако никель выявлялся на глубине поверхностного слоя до 200 мкм, что связано с

более высокой температурой, выделяемой в зоне обработки за счет больших рабочих токов. Следует отметить, что в этом случае глубина «белого» слоя составляла 190–270 мкм, твердость 700–950 кгс/мм².

При обработке интерметаллидом NiAl на установке ЭФИ-46А в I и VI режимах легирования в поверхностном слое обнаружены интерметаллиды Al₃Ti, Ni₃Ti, AlNi₃ и т.д. (табл. 2). По-видимому, материал NiAl взаимодействует с подложкой в различных агрегатных состояниях, образуя фазы Al₃Ti, AlNi₃ и Ni₃Ti, которые сохраняются по всей толщине покрытия. На поверхности образца, кроме того, присутствует и соединение NiAl. Во всех режимах обработки обнаружен нитрид титана. Твердость легированного слоя до глубины 65–70 мкм составляла 800–900 кгс/мм². Основная фаза в поверхностном слое AlNi₃ отмечается в значительном количестве до глубины 100–120 мкм; содержание интерметаллида Al₃Ti начинает уменьшаться с глубины слоя 60–80 мкм, а интерметаллида NiAl – с глубины 20–30 мкм.

Металлографическое исследование сплавов после ЭИЛ электродом из NiAl показало, что поверхностный слой по глубине неоднороден и состоит из нескольких мелкодисперсных слоев, отличающихся друг от друга соотношением темной, серой и светлой фаз. На поверхности образца наблюдается мелкодисперсный «серый» слой большой твердости (1100–1500 кгс/мм²). Далее располагается однородная светлая полоса твердостью 600–900 кгс/мм². Толщина «серой» фазы изменяется в пределах 5–50 мкм, «белого» слоя – от 10 до 15 мкм. За «белым» слоем находится слой, металлографически подобный основному материалу. Однако рентгеноструктурные и микрорентгеноспектральные исследования показали, что легирующие элементы проникают на глубину 100–150 мкм, образуя интерметаллиды на основе титана. Из данных табл. 3 видно, что титан пронизывает весь слой, но к поверхности легированного слоя количество его уменьшается и на поверхности он проявляется в виде нитридной фазы, что повышает жаростойкость и износостойкость упрочненного материала.

Согласно исследованиям по глубине легированного слоя фазовый состав меняется незначительно, однако изменяются соотношение фаз и их состояние. Образование фаз, сопровождающееся резким термомеханическим воздействием в течение очень короткого времени, приводит к получению их в исключительно мелкодисперсном состоянии. Сопоставление данных по покрытию титана алюминием, никелем и NiAl позволило сделать вывод, что «серая» фаза поверхностного слоя формируется из алюминиды нике-

ля, дисперсионно-упрочненного нитридом титана.

При легировании на установке ЭФИ-25М толщина легированного слоя составляет 90–150 мкм, а твердость – 1150 кгс/мм². В поверхностном слое кроме фаз, образующихся при ЭИЛ на установке ЭФИ-46А, обнаружен интерметаллид Ni₃Ti, а в III режиме – γ – Al₂O₃. В этом случае более высокие тепловые нагрузки на катод способствуют образованию интерметаллида Ni₃Ti, при этом основными фазами остаются AlNi₃ и Al₃Ti, содержание которых обнаружено на глубине слоя 220–250 мкм.

Таким образом, в поверхностных слоях, легированных Ni, Al и особенно NiAl, наблюдается значительное количество интерметаллидных фаз, обладающих высокой жаростойкостью. С целью проверки жаростойкости упрочненных образцов сплава ВТ9 проводились исследования на установке, описанной в [6].

Полученные результаты НИР [13] еще раз подтвердили данные работ [2–6] о том, что формирование поверхностных слоев при ЭИЛ происходит как за счет взаимодействия материалов анода и катода (с образованием твердых растворов, интерметаллидов и т.п.), так и в результате взаимодействия материалов анода и катода с межэлектродной средой с образованием окислов и нитридов, а также диффузионного насыщения материала основы легирующими элементами.

Формирование износостойких покрытий на титане и его сплавах

Из-за высоких адгезионных свойств как на воздухе, так и в вакууме для титановых деталей, работающих в узлах трения, характерна склонность к схватыванию при трении. Для устранения этого недостатка применяются различные методы формирования на поверхности титановых деталей покрытий, повышающих их триботехнические характеристики. Уже в первых работах по ЭИЛ [2–4, 14] были показаны широкие возможности этого метода для повышения износостойкости деталей узлов трения.

В работе [5] на примере ЭИЛ титанового сплава ОТ4 изучены характеристики трения покрытий, полученных при обработке анодами из переходных металлов (Co, Cr, Al, Ag, Ni), никель-хромового сплава (X20H80) и ряда тугоплавких соединений (TiC, ZrC, NbC, Cr₃C₂, Cr₃C₂ + 15%Ni, WC, (TiCr)B₂). Испытание на трение и износ проводилось по схеме торцевого трения образцов с формой втулок с наружным диаметром 15 и внутренним 8 мм в вакууме 10⁻⁵ мм рт.ст в диапазоне температур 20–700°C и при комнатной температуре на воздухе на установке, описанной в [15]. При испытании на воз-

духе средняя скорость скольжения была 0,02 м/с, удельная нагрузка – от 10 до 40 кг/см². Скорость изнашивания определялась отношением величины линейного износа (мкм) к времени трения (час). При испытаниях на воздухе контролем служил карбид титана с микротвердостью ~ 3000 кг/мм² и чистотой поверхности $R_a \sim 0,3$ мкм. ЭИЛ осуществлялось на ручной установке типа ЭФИ при $W \sim 1-6$ Дж. После ЭИЛ испытываемые поверхности доводились, а затем прирабатывались до полного взаимного прилегания.

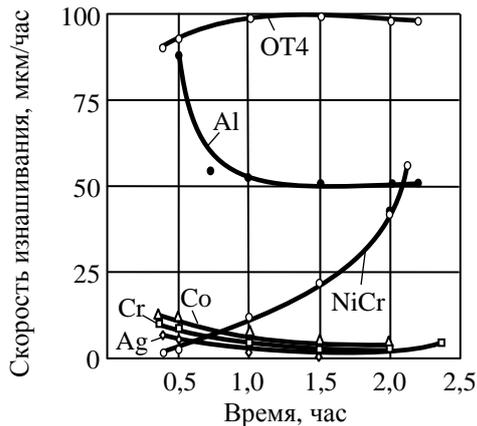


Рис. 10. Зависимость скорости изнашивания покрытий и сплава ОТ4 от времени испытания при трении на воздухе.

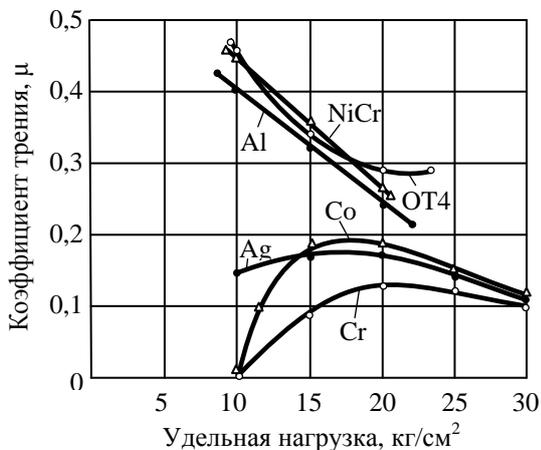


Рис. 11. Зависимость коэффициента трения покрытий и сплава ОТ4 от нагрузки при трении на воздухе.

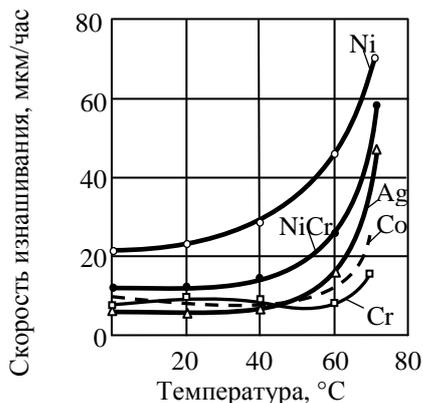


Рис. 12. Зависимость скорости изнашивания покрытий от температуры (вакуум 10^{-5} мм рт. ст.).

На рис. 10–12 приведены скорости изнашивания и коэффициенты трения для чистых металлов при испытаниях в воздухе и вакууме. Как в воздухе, так и в вакууме наименьшую скорость износа имеют покрытия при легировании титанового сплава Co, Cr, Ag. В воздухе наиболее низкая скорость изнашивания (приблизительно в 25–30 раз меньше, чем у сплава ОТ4) наблюдается после 1–1,5 часа трения, когда завершается процесс приработки. При этом надо указать на незначительный износ контртела и низкую температуру приповерхностного слоя (25–30°C), что свидетельствует о небольшой или вообще отсутствующей пластической деформации и малом адгезионном взаимодействии карбида титана и рассматриваемых покрытий. Алюминиевое покрытие обладает высокой склонностью к истиранию. При этом интенсивно изнашивается и контртело из TiC, что связано со значительной пластической деформацией покрытия и адгезионным взаимодействием его с контртелом. Через 1,0–1,5 часа трения аналогично ведет себя и ни хромовое покрытие (см. рис. 11).

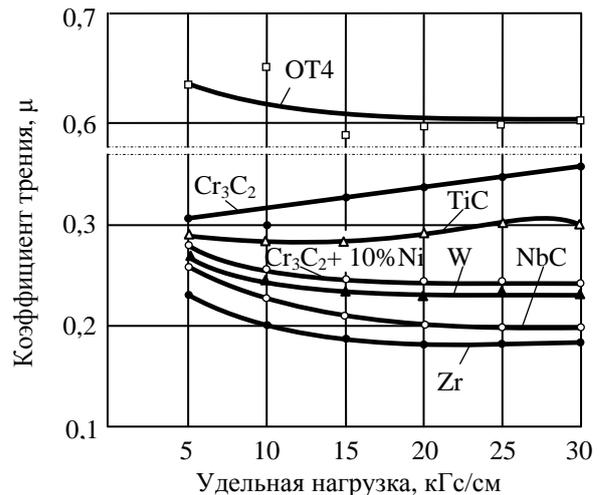


Рис. 13. Влияние удельной нагрузки на коэффициент трения покрытий.

Анализируя характеристики трения покрытий из тугоплавких соединений (рис. 13, 14), следует отметить незначительное влияние нагрузки на коэффициент трения (рис. 13), что свидетельствует о процессе трения в условиях преимущественно упругого контакта, характерного обычно для трения тугоплавких соединений.

По данным рентгеновских исследований, покрытия из TiC и Cr₃C₂ содержат некоторое количество свободного титана, поэтому они и имеют самые высокие значения коэффициентов трения среди испытанных материалов. Результаты изучения зависимости скорости изнашивания от температуры (рис. 14б) показывают, что износостойкость покрытия повышается с ростом сопротивления окислению тугоплавкого соединения,

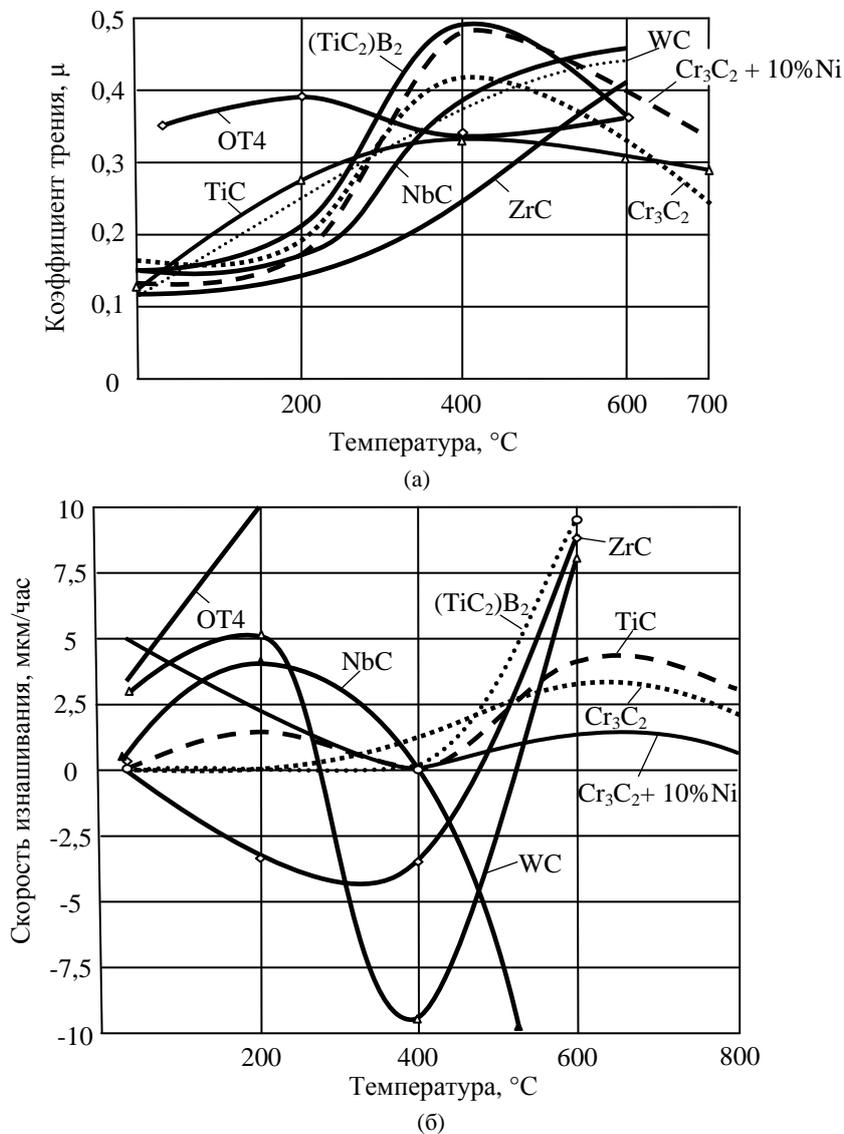


Рис. 14. Влияние температуры на коэффициент трения (а) и скорость изнашивания (б) покрытий.

содержащегося в нем. Высокое сопротивление окислению Cr₃Cr и TiC связано с образованием сплошных эластичных пленок из Cr₂O₃ и TiO₂. Образовавшиеся окислы защищают карбид от дальнейшего окисления и воспринимают механические нагрузки при трении. Окисление NbC и WC связано с образованием многофазной и пористой окалины, которая хрупко разрушается как от внешних нагрузок, так и вследствие значительных концентраций напряжения под пленкой.

На основе результатов вышеприведенных исследований можно утверждать о перспективности использования таких металлов, как Co, Cr, Ag, карбидов TiC, Cr₃C₂ и кермета Cr₃C₂ + 15% Ni в качестве анодов для формирования методом ЭИЛ износостойких покрытий на деталях узлов трения из титановых сплавов, работающих как в воздухе, так и в вакууме.

Из приведенных данных видно, что при трении без смазки одним из наиболее износостойких материалов в широком диапазоне температур является карбид титана. В то же время при ЭИЛ титана графитом в формируемом слое в

определенном диапазоне энергетических параметров импульсных разрядов синтезируется TiC, причем, варьируя параметрами обработки, можно управлять процессом синтеза [3, 4, 16]. При детальном изучении синтеза TiC в процессе ЭИЛ титана графитом было выявлено, что в формируемом слое количество TiC в первую очередь определяется энергией разряда W и удельным временем обработки τ_y : с увеличением данных параметров до определенных значений растет и количество TiC, но зависимость эта нелинейная.

Сформированные графитом слои обычно представляют собой сложную гетерогенную систему, где имеются карбиды титана, окислы, свободный графит (твердосмазочная фаза), а в процессе ЭИЛ в основе могут происходить закалочные явления, диффузия, диспергирование зерен и др.

При ЭИЛ графитом можно изменять шероховатость поверхности детали практически без изменения ее размеров, что является важным элементом для узлов трения [3, 7]. Предварительные испытания титановых роликов, подвергнутых ЭИЛ графитом, при граничном трении показали

Таблица 4. Результаты электроискрового легирования и испытаний на износ на машине трения МИ-1 покрытий, полученных при обработке бронзой Бр.010 титанового сплава ВТ20

Материал основы	Материал электродов для нанесения барьерного слоя	Удельное время ЭИЛ барьерного слоя, мин/см ²	Привес барьерного слоя (средний), мг/см ²	Толщина слоя (средняя), мкм	Качество слоя	Привес бронзового слоя (средний), мг/см ² τ = 3 мин/см ²	Толщина бронзового слоя (средняя), мкм	Испытание на трение		Состояние поверхности трения к концу испытаний
								Коэффициент трения	Износостойкость покрытия	
ВТ-20	Хром	1	2,8 ± 0,3	<12	Несплошное	5,2 ± 0,3	22 ± 0,2	0,27–0,39	61,3	Бронзовое покрытие отсутствует
		2	4,7 ± 0,3	18 ± 0,3	Хорошее			0,10–0,15	4,1	Бронзовое покрытие сохранилось
		3	5,8 ± 0,3	21 ± 0,3	То же			0,10–0,15	4,2	
		4	6,5 ± 0,3	26 ± 0,4	То же			0,10–0,15	4,1	
		5	6,6 ± 0,3	28 ± 0,4	Начало эрозии			0,10–0,15	4,35	
	Ниобий	1	2,1 ± 0,4	<12	Несплошное	5,2 ± 0,3	22 ± 0,2	0,26–0,34	37,2	Бронзовое покрытие отсутствует
		2	3,7 ± 0,4	17 ± 0,4	Хорошее			0,10–0,20	5,3	Бронзовое покрытие сохранилось
		3	5,2 ± 0,4	20 ± 0,4	То же			0,10–0,20	5,0	
		4	6,6 ± 0,4	25 ± 0,4	То же			0,10–0,20	5,1	
		5	6,9 ± 0,4	29 ± 0,4	Начало эрозии			0,10–0,20	5,4	
Молибден	I	1	3,2 ± 0,3	<10	Несплошное	5,2 ± 0,3	22 ± 0,2	0,28–0,34	78,6	Бронзовое покрытие отсутствует
		2	4,9 ± 0,3	15 ± 0,3	Хорошее			0,12–0,23	6,1	Бронзовое покрытие сохранилось
		3	5,7 ± 0,3	19 ± 0,2	То же			0,12–0,23	6,2	
		4	7,1 ± 0,3	22 ± 0,2	То же			0,12–0,23	6,1	
		5	7,1 ± 0,3	27 ± 0,4	Начало эрозии			0,12–0,23	6,2	
ВТ-20	I	–	–	–	–	–	0,20–0,40	130,7	Поверхность повреждена трением	
30ХГСА	I	–	–	–	–	–	0,10–0,15	4,8	Бронзовое покрытие сохранилось	

Примечание. Удельное время электроискрового легирования бронзовым электродом для всех образцов равно 3 мин/см².

высокую износостойкость и перспективность таких покрытий для деталей узлов трения из титана и его сплавов.

Для использования в узлах трения представляет интерес получение нитридных слоев, которые формируются путем ЭИЛ титана и его сплавов одноименными материалами. При опре-

деленных условиях ЭИЛ преимущественной фазой в сформированном слое может быть TiN. Кроме этой фазы в слое обнаруживаются окислы титана и твердые растворы кислорода и азота в титане. Оксидно-нитридные слои имеют высокую твердость ($\geq 8-12$ ГПа) и износостойкость. Более детально вопросы синтеза карбидов, нит-

ридов и других соединений рассмотрим в последующих материалах статьи.

Электроискровое формирование покрытий на титановых сплавах из бронзы

Детальное изучение поверхностных слоев из бронзы Бр.Мц-ф и молибдена, сформированных на стали 30ХГСА методом ЭИЛ, во Всесоюзном институте авиационных материалов (ВИАМ, Москва) [17] показало перспективность ЭИЛ для создания деталей узлов трения с бронзовым покрытием, работающих при граничном трении.

С учетом результатов отмеченной НИР в дальнейшем подобные исследования были проведены в ИПФ АН МССР совместно с ВИАМ при ЭИЛ поверхностей титановых сплавов ВТ20 и ВТ23, а также стали 30ХГСА (как сравнительного материала из [17]) антифрикционными бронзами Бр.010 (оловянистая) и Бр.С30 (свинцовистая) с целью оценки их триботехнических характеристик [18]. Комплекс работ включал изучение массопереноса материала анода (бронзы) на катод (титановые сплавы и сталь), металлографический и рентгенофазовый анализы, а также оценку триботехнических характеристик покрытий.

Испытания на трение проводили на машине трения МИ-1 в паре с контртелом из стали 30ХГСА по методике качения с 10% проскальзыванием ролика с покрытием по стальному ролику. Удельная нагрузка составляла 65–75 кГс/мм², время испытаний – 6 часов. Для получения одинаковой исходной шероховатости все испытуемые на износ образцы подвергались поверхностно-пластической деформации (ППД) при нагрузке 40 кгс путем обкатки на токарном станке стальным шариком диаметром 16 мм (скорость вращения образцов – 300 об/мин, подача суппорта с обкатывающим устройством 0,12 мм/об). Для уточнения и подтверждения данных, полученных на машине МИ-1, аналогичные испытания проведены на торцевой машине трения И-47. В этом случае контртело было изготовлено из карбида титана, и шероховатость R_a его поверхности перед испытанием доводилась путем шлифования до 1,25–0,63 мкм.

Рентгенофазовый анализ покрытий, полученных электроискровым легированием титановых образцов бронзовыми электродами, показал отсутствие свободной меди и α -твердого раствора легирующих элементов в меди. В основном были идентифицированы интерметаллиды системы Ti-Cu: TiCu, Ti₂Cu₃, TiCu₃, Ti₂Cu, а также β -Ti и α -Ti, что обусловлено активным взаимодействием меди и титана при высоких температурах, развиваемых в зоне разряда, и формированием

фазового состава соответственно диаграмме состояния Ti-Cu.

Таблица 5. Результаты испытаний на износ на машине трения И-47 покрытий, полученных при электроискровом легировании бронзой Бр.010 титанового сплава ВТ20

Материал основы	Материал барьерного слоя	Коэффициент трения	Долговечность покрытий, мин
ВТ20	Хром	0,10–0,12	576
		0,22–0,24	36
30ХГСА	–	0,12–0,14	557

Примечание. Антифрикционные материалы на основе бронзы.

Основные результаты испытаний на трение приведены в табл. 4 и 5 (количественные данные таблиц относятся к бронзе Бр.010, для бронзы Бр.С30 получены аналогичные результаты).

Сразу отметим, что в этих таблицах даны результаты экспериментов, полученных как при электроискровом легировании титанового сплава непосредственно бронзой, так и ЭИЛ бронзой после предварительного нанесения подслоя, о чем более подробно будет сказано далее. Испытания титановых образцов, обработанных непосредственно бронзовыми анодами, показали их низкую износостойкость в сопоставлении со сталью 30ХГСА, обработанной такими же анодами при тех же условиях. В первую очередь это объясняется низкими антифрикционными свойствами интерметаллидов системы титан–медь, которые являются преобладающей фазой в сформированном слое. Высокие же триботехнические данные покрытий на стали 30ХГСА обусловлены сохранением фазового состава бронзы в формируемых покрытиях, что и наблюдалось в работе [17].

С целью предотвращения непосредственного контакта и взаимодействия между медью и титаном была рассмотрена возможность создания барьерного слоя из металлов, не образующих интерметаллиды с медью и обладающих приемлемыми для практики технологическими характеристиками при электроискровом легировании (приемлемая шероховатость, высокая плотность, существенный массоперенос, незначительное взаимодействие с материалом основы и т.п.). Анализ позволил выявить, что поставленным требованиям удовлетворяют некоторые тугоплавкие металлы – ниобий, молибден, хром. Кроме вышесказанного, этим металлам свойственно формирование на титане более однородных и равномерных слоев по сравнению со сплавами сложных составов. Теплофизические свойства выбранных металлов обеспечивают высокую электроэрозионную стойкость барьерного

слоя при нанесении на него бронзы. Кроме того, формирование относительно твердого покрытия на более мягкой основе – титановом сплаве – повышает несущую способность поверхности трения, а последующее нанесение бронзы обеспечивает выполнение правила положительного градиента механических свойств при трении [19].

Анализ количественных данных по массопереносу (привесы катода) и формированию предельной толщины слоя для всех материалов подслоя показал, что максимальное удельное время обработки τ для них не превышает 3–4 мин/см². Предельная толщина слоя бронзы (24 мкм) получается практически при тех же значениях τ (см. табл. 4).

При рентгенофазовом анализе комбинированных слоев в рабочем (верхнем) слое обнаруживаются линии меди и ее твердых растворов, то есть подслоя практически исключил возможность синтеза интерметаллидов системы титан–медь. Результаты испытаний на износ на установке МИ-1 (см. табл. 4) показали, что наиболее низкий коэффициент трения и износ наблюдаются при бронзировании барьерного слоя из хрома. При непосредственной обработке титанового сплава бронзой коэффициент трения примерно в два раза выше, а износ более чем на порядок больше, чем у покрытий с барьерным слоем из хрома. Испытания на износ, проведенные на торцевой машине трения И-47 (табл. 5), полностью подтвердили результаты испытаний на машине МИ-1, причем износ и коэффициент трения у комбинированных покрытий практически не отличаются от аналогичных характеристик, полученных при испытании бронзированной стали 30ХГСА, где при непосредственном электроискровом легировании бронзой интерметаллиды не образуются.

Таким образом, установлено, что электроискровое легирование титановых сплавов непосредственно бронзовыми электродами не обеспечивает получение высокоизносостойких покрытий из-за образования интерметаллидов. Формирование же барьерного слоя на титановом сплаве обеспечивает сохранение фазового состава бронзы в поверхностном слое при последующем ее нанесении, то есть создание покрытия с высокими триботехническими свойствами. По существу, был рассмотрен комбинированный вариант ЭИЛ. Предложенный способ электроискрового бронзирования титановых сплавов позволит применять их в высоконагруженных узлах трения и тем самым снизить вес узлов трения по сравнению со стальными в 1,7–1,8 раза.

Необходимо отметить, что уже в первых работах Н.И. Лазаренко [2–4], посвященных элект-

троискровому легированию, были показаны широкие возможности этого процесса по созданию комбинированных покрытий, состоящих из двух-трех и более слоев. В работе [4] рассмотрены варианты, при которых первый слой может служить подслоем для основного (рабочего), что реализовано при ЭИЛ титана в НИР [5, 18], или наноситься на поверхность основного в виде тонкого покрытия из антифрикционных материалов (серебра, индия, золота, олова, свинца, меди и пр.). Для сталей последний вариант из многослойных покрытий (ВК8 – медь, ВК8 – медь-олово-свинец, медь-олово, Т15К6 – медь, Т15К6 – медь-олово-свинец и т.п. плюс поверхностно-пластическая деформация – ППД) изучен в [20–21], а для титана – в НИР [22].

В работе [22], выполненной в Институте материаловедения Хабаровского научного центра ДВО РАН, проведены комплексные исследования по ЭИЛ поверхностей титановых сплавов ВТ20, ВТ3-1, ОТ4-1 при использовании в качестве электродных материалов для анодов стали 11Х15Н25М6АГ2, А1, твердых сплавов Т15К6, ВК6М и сплавов W-Cr-Co, W-Fe-Ti, полученных методом алюминотермии. Комплекс работ включал изучение процесса формирования покрытий при ЭИЛ поверхностей титановых сплавов анодами из указанных материалов и оценку их эксплуатационных характеристик – износостойкости и жаростойкости. На первом этапе все анодные материалы использовались для формирования однослойных покрытий, а на втором – перед испытаниями на износ на поверхности покрытий из материалов 11Х15Н25М6АГ2, ВК6М, W-Cr-Co, W-Fe-Ti методом ЭИЛ дополнительно наносили слой меди толщиной 15–25 мкм, то есть создавались комбинированные покрытия. Сравнительные испытания на износостойкость проводились в условиях трения без смазки и граничного трения на установке МТ-22П по схеме «вал–колодка» в соответствии с ГОСТ 23.222-84 при удельной нагрузке на образцы 100 Н. Повторяемость экспериментов равнялась трем. Исследовались микроструктура, микротвердость, фазовый состав и распределение элементов в нанесенных слоях. Значения параметров покрытий и их шероховатость приведены в табл. 6.

Анализ приведенных результатов свидетельствует о том, что максимальную микротвердость обеспечивает использование электродов из твердого сплава, а наибольшие толщины и сплошность покрытий получены при применении электродов из стали 11Х15Н25М6АГ2 и сплавов W-Cr-Co, W-Fe-Ti.

Исследования на жаростойкость покрытий выполнялись на дериватографе Q-1500 по методу определения увеличения массы образцов при

окислении на воздухе в соответствии с ГОСТ 6130-71. Образцы нагревали дважды до температуры 600 и 700°C с выдержкой в течение 5,5 часа и охлаждали с печью до комнатной температуры. На термограммах фиксировали увеличение массы при окислении; эндотермические и экзотермические эффекты, связанные со структурными превращениями; возрастающий прирост массы Δm , отнесенный на площадь поверхности образца S . (Примечание: все эксперименты проводились в атмосфере воздуха при использовании установки для ЭИЛ модели ИМ-101, созданной в ИМ ХНЦДВО; параметры импульсов: $W \sim 0,16\text{--}31$ Дж; $\tau_{\text{и}} \sim 40\text{--}100$ мкс, $f_{\text{вибраций}} - 400\text{--}500$ Гц.)

Таблица 6. Средние значения параметров покрытий на поверхностях титановых сплавов

Материал подложки (катод)	Материал электрода (анод)	Микротвердость $H_{\text{ц}}$, ГПа	Коэффициент упрочнения $K_{\text{упр}} = H_{\text{цл}}/H_{\text{ц0}}$	Коэффициент переноса материалов К	Толщина покрытия, мкм	Шероховатость покрытия R_{a} , мкм	Сплошность покрытия, %
BT20	Al	5,21	1,14	0,26	31	3,6	91
	11X15H25 M6Al2	7,21	1,57	0,78	96	2,6	100
	T15K6	17,34	3,79	0,41	41	2,8	62
	BK6M	10,39	2,27	0,69	63	2,7	96
	W-Cr-Co	9,45	2,06	0,76	80	3,1	98
	W-Fe-Ti	8,71	1,90	0,71	67	4,2	88
Без покрытия	4,58	1,00	–	–	0,8	100	
BT3-1	Al	4,61	1,30	0,24	29	4,1	96
	11X15H25 M6Al2	7,11	2,00	0,76	82	2,9	100
	T15K6	14,33	4,04	0,39	35	3,1	68
	BK6M	9,92	2,79	0,68	44	2,9	94
	W-Cr-Co	9,24	2,60	0,72	64	3,0	98
	W-Fe-Ti	8,49	2,39	0,68	58	4,3	80
Без покрытия	3,55	1,00	–	–	1,0	100	
OT4-1	Al	4,18	1,38	0,22	22	4,2	94
	11X15H25 M6Al2	5,92	1,96	0,75	62	3,1	98
	T15K6	12,24	4,05	0,36	26	3,3	56
	BK6M	8,71	2,88	0,61	38	3,0	88
	W-Cr-Co	8,26	2,74	0,70	56	3,1	96
	W-Fe-Ti	8,18	2,71	0,67	47	4,3	84
Без покрытия	3,02	1,00	–	–	1,2	100	

Здесь $H_{\text{цл}}$ и $H_{\text{ц0}}$ – микротвердость покрытия и основы.

Рентгенофазовый анализ сформированных слоев выявил в их составе наличие твердых растворов в фазах α -Ti и β -Ti, сложных карбидов и интерметаллидов (W, Ti, Cr) · C_{1-x}, Co-Ti, FeCr, FeNi, NiAl, Al, Al₂O₃, а также большое количество TiN. Включения TiN свидетельствуют об активном поглощении титаном азота, который образуется при ЭИЛ в результате диссоциации воздуха. Включения TiN повышают микротвердость поверхностей. На рис. 15 приведено рас-

пределение химических элементов в легированном слое двухслойного покрытия W-Cr-Co и Cu на подложке сплава BT20. Полученные данные свидетельствуют о том, что в процессе ЭИЛ на поверхности подложки образуется «белый слой» в результате микрометаллургических процессов под воздействием электроискровых разрядов.

Выход алюминия на поверхность покрытия, входящего в состав сплава BT20, указывает на достаточную интенсивность перемешивания материалов при выполнении процесса. В верхнем слое двухслойного покрытия на глубине до 10 мкм обеспечивается наибольшее содержание меди (до 30%), на глубине от 10 до 20 мкм ее содержание плавно уменьшается до 20% и резко уменьшается до глубины 30 мкм. Общая толщина образуемого покрытия составляет 65 мкм. Исследования дают основания полагать, что при ЭИЛ имеют место диффузионные процессы, образуется слой пересыщенного твердого раствора сложного состава. Такой характер образования защитных покрытий свидетельствует о высокой скорости кристаллизации материалов покрытий. Поверхностный слой после ЭИЛ представляет собой своеобразный композиционный материал, образующийся в результате микрометаллургических процессов, происходящих на поверхности катода. Он состоит из элементов материала анода и катода (рис. 15), при этом в «белом слое» содержится от 10 до 15% титана из материала основы.

Усредненные результаты исследования эксплуатационных свойств образуемых покрытий приведены в табл. 7. Указанные в виде дробей данные таблицы для материалов электродов 11X15H25M6Al2, BK6M, W-Cr-Co, W-Fe-Ti соответствуют значениям, полученным в числителе, для однослойных покрытий, в знаменателе – для покрытий с дополнительно сформированным слоем меди. Анализ результатов показывает что ЭИЛ является эффективным, управляемым процессом, позволяющим при использовании значительного количества наименований и видов электродных материалов в значительном диапазоне улучшить эксплуатационные характеристики поверхностей титановых сплавов.

Наименьшая толщина образуемых покрытий с высокой сплошностью получена в случае электродов из алюминия. Образуемые при ЭИЛ интерметаллиды TiAl обеспечивают наибольшее увеличение жаростойкости покрытий (в 2,3–3,0 раза); скорость изнашивания покрытия меньше, чем у образцов без покрытия, однако по сравнению с другими применяемыми материалами остается наибольшей.

По результатам экспериментов не установлена корреляционная взаимосвязь между скоро-

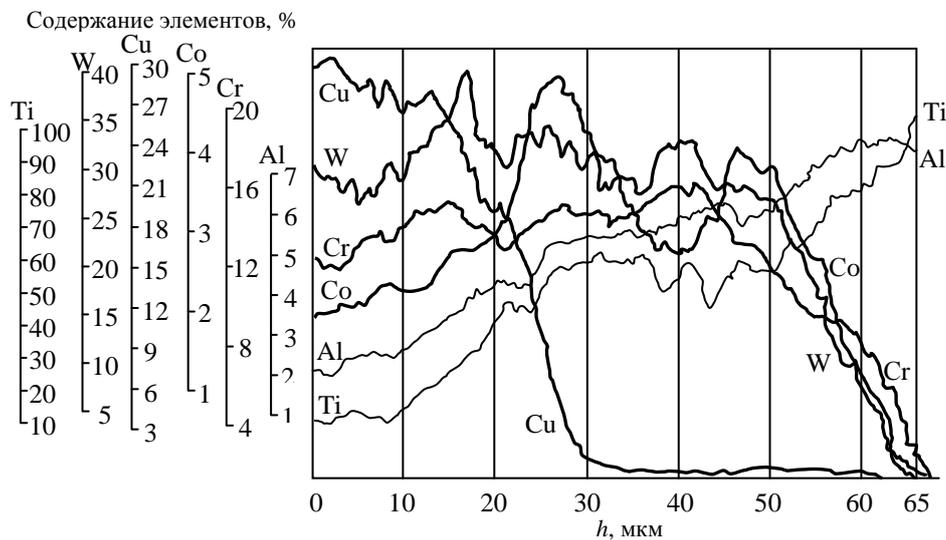


Рис. 15. Распределение химических элементов в поверхностном слое сплава BT20 после ЭИЛ электродными материалами W-Cr-Co+Cu.

Таблица 7. Усредненные результаты исследования эксплуатационных свойств образуемых покрытий

Материал подложки	Материал электрода	Испытания на машине трения МТ-22П						Увеличение жаростойкости, раз
		Без смазки			В условиях граничной смазки			
		Скорость изнашивания, Г/(м ² ·км)	Коэффициент трения	Температура в зоне трения, °С	Скорость изнашивания, Г/(м ² ·км)	Коэффициент трения	Температура в зоне трения, °С	
BT20	Al	16,80	0,30	71	6,12	0,23	66	3,0
	T15K6	17,22	0,31	70	5,17	0,22	65	1,2
	BK6M	<u>15,81</u>	<u>0,30</u>	<u>66</u>	<u>5,05</u>	<u>0,21</u>	<u>59</u>	<u>1,3</u>
		12,96	0,24	54	3,64	0,15	42	1,2
	11X15H25M6AG2	<u>16,21</u>	<u>0,29</u>	<u>71</u>	<u>6,01</u>	<u>0,24</u>	<u>68</u>	<u>2,2</u>
		13,13	0,23	57	4,21	0,17	48	2,1
	W-Cr-Co	<u>15,62</u>	<u>0,29</u>	<u>65</u>	<u>5,03</u>	<u>0,21</u>	<u>59</u>	<u>1,3</u>
		12,50	0,23	52	3,52	0,15	41	1,2
W-Fe-Ti	<u>16,32</u>	<u>0,30</u>	<u>68</u>	<u>5,11</u>	<u>0,22</u>	<u>62</u>	<u>1,3</u>	
	13,46	0,25	56	3,73	0,16	45	1,2	
Без покрытия	26,05	0,38	109	10,20	0,32	75	1,0	
BT3-1	Al	17,01	0,30	70	6,10	0,23	70	2,4
	T15K6	17,41	0,31	70	5,29	0,22	67	1,2
	BK6M	<u>16,21</u>	<u>0,30</u>	<u>70</u>	<u>5,17</u>	<u>0,22</u>	<u>68</u>	<u>1,3</u>
		13,13	0,24	56	3,74	0,16	47	1,2
	11X15H25M6AG2	<u>16,61</u>	<u>0,30</u>	<u>71</u>	<u>5,84</u>	<u>0,24</u>	<u>68</u>	<u>1,7</u>
		13,29	0,24	57	4,09	0,17	48	1,6
	W-Cr-Co	<u>16,04</u>	<u>0,30</u>	<u>69</u>	<u>5,14</u>	<u>0,21</u>	<u>66</u>	<u>1,3</u>
		13,00	0,24	56	3,65	0,15	47	1,3
W-Fe-Ti	<u>16,68</u>	<u>0,31</u>	<u>70</u>	<u>5,18</u>	<u>0,22</u>	<u>66</u>	<u>1,2</u>	
	13,68	0,25	57	3,73	0,16	48	1,2	
Без покрытия	26,10	0,37	109	9,95	0,31	74	1,0	
OT4-1	Al	17,10	0,31	73	6,21	0,23	69	2,3
	T15K6	17,64	0,31	74	5,44	0,22	68	1,2
	BK6M	<u>16,75</u>	<u>0,30</u>	<u>69</u>	<u>5,31</u>	<u>0,21</u>	<u>62</u>	<u>1,3</u>
		13,57	0,24	56	3,77	0,15	44	1,2
	11X15H25M6AG2	<u>16,83</u>	<u>0,31</u>	<u>73</u>	<u>6,14</u>	<u>0,24</u>	<u>70</u>	<u>1,7</u>
		13,46	0,25	58	4,30	0,17	49	1,6
	W-Cr-Co	<u>16,51</u>	<u>0,29</u>	<u>68</u>	<u>5,14</u>	<u>0,21</u>	<u>62</u>	<u>1,3</u>
		13,54	0,24	56	3,65	0,15	44	1,2
W-Fe-Ti	<u>17,23</u>	<u>0,31</u>	<u>74</u>	<u>5,34</u>	<u>0,21</u>	<u>64</u>	<u>1,3</u>	
	14,3	0,26	61	4,43	0,16	53	1,2	
Без покрытия	26,86	0,39	112	14,31	0,33	76	1,0	

стью изнашивания, микротвердостью покрытий и коэффициентами упрочнения.

Скорость изнашивания коррелирует при трении в условиях граничной смазки и без смазки со значениями коэффициента трения и температуры в зоне трения. При этом для материала электрода W-Cr-Co, полученного методом алюминотермии, скорость изнашивания меньше по сравнению с покрытиями из твердых сплавов, а толщина покрытий при том же сравнении больше в 1,4–1,7 раза.

По скорости изнашивания материалы покрытий, образованных на титановых сплавах, в направлении повышения качества можно ранжировать для трения без смазки: Al, T15K6, W-Fe-Ti, 11X15H25M6AG2, BK6M, W-Cr-Co; в условиях граничной смазки: Al, 11X15H25M6AG2, T15K6, W-Fe-Ti, BK6M, W-Cr-Co.

Образование дополнительного слоя меди ЭИЛ толщиной 15–25 мкм на поверхностях покрытий, сформированных новыми электродными материалами и твердым сплавом BK6M, позволяет до 30% повысить все основные триботехнические характеристики покрытий на титановых сплавах как в условиях граничной смазки, так и при трении без смазки. Реализация предлагаемого процесса является одним из перспективных и эффективных вариантов использования метода ЭИЛ для повышения износостойкости поверхностей титановых сплавов BT20, BT3-1, OT4-1.

В Московском государственном институте стали и сплавов (Технологический университет) под руководством проф. Е.А. Левашова ведутся НИР по созданию методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) электродных материалов (СВС-электродов) для ЭИЛ. С целью повышения износ- и жаростойкости электроискровых покрытий, формируемых СВС-электродами, были разработаны новые дисперсионно-упрочненные наночастицами электродные материалы на основе карбида титана ($\text{TiC-Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni}$, TiC-XH70Ю , TiC-NiAl , $\text{TiC-Ti}_3\text{AlC}_2$), где добавками служат наночастицы тугоплавких соединений ZrO_2 , Al_2O_3 , Si_3N_4 , NbC , WC , WC-Co [24]. Полученные покрытия на базе этих электродных материалов обладают повышенными значениями твердости, сплошности (90–100%), износ- и жаростойкости. Более высокие трибологические свойства наблюдались при ЭИЛ титанового сплава OT4-1 электродами системы TiC-XH70Ю с добавками ZrO_2 и Al_2O_3 при исследовании на трибометре фирмы «CSM Instruments» по схеме «шарик–диск» (шарик из сплава WC-6% Co, диск – образец с покрытием) при нагрузке 1Н и линейной скорости 10 см/сек. Для ЭИЛ использовались установка «ALIER-METAL» и универсальный стенд при оптималь-

ных параметрах для данной системы электродов: $E = 0,13$ Дж, $\tau \sim 25$ мкс, $f \sim 3000$ Гц.

Коэффициент трения образца без покрытия (сплав OT4-1) составлял 0,54, а покрытия, нанесенного электродом без нанодобавок $\sim 0,26$, – при наличии нанодобавок в электроде коэффициент трения не превышал 0,2. В реальных условиях работы пар трения износостойкость таких покрытий повышалась на 15%.

Жаростойкость титана и его сплавов

Предварительно следует отметить первые результаты НИР по жаростойкости электроискровых покрытий, опубликованные в одной из итоговых статей Н.И. Лазаренко [3], посвященных развитию первого этапа процесса ЭИЛ (более чем за 10 лет его практического использования). Данная работа связана с оценкой возможностей этого метода в области изменения физико-механических свойств металлических поверхностей (твердости, прочности, электрических характеристик и т.п.), а также создания износ-, жаро- и коррозионно-стойких поверхностных слоев. Рассматривается достаточно эффективный и технологически простой метод получения жаростойких покрытий на сталях, имеющих невысокую окислительную стойкость. На примере ЭИЛ сталей 9ХС и 40 при обработке их электродами-анодами из хрома, алюминия, феррохрома, феррокремния, кремния наблюдается значительное увеличение жаростойкости этих сталей (см. рис. 16). Жаростойкость оценивалась по привесу образцов в зависимости от времени испытаний в среде воздуха при температурах 600 и 500°C соответственно для сталей 9ХС и 40.

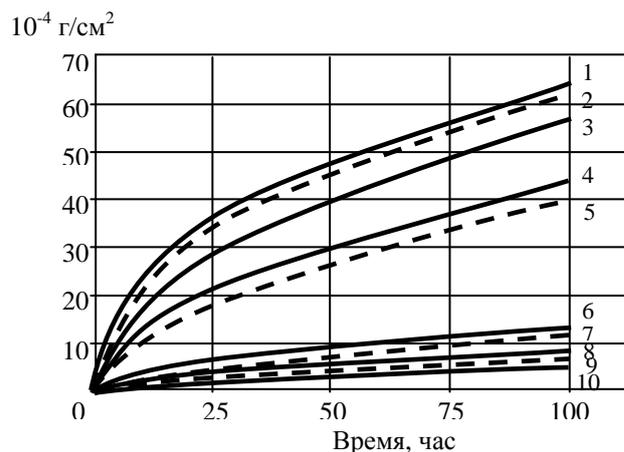


Рис. 16. Жаростойкость стали 9ХС с поверхностью, легированной различными материалами: 1 – графит; 2 – неупрочненные (контрольные); 3 – обработка в каолине; 4 – вольфрам; 5 – сталь ЭИ-435; 6 – кремний; 7 – феррокремний; 8 – феррохром; 9 – алюминий; 10 – хром.

Несмотря на положительные результаты, полученные в этом эксперименте, было отмечено, что только формирование сплошных и беспори-

стых покрытий может обеспечить стабильную и долговременную защиту от высокотемпературной газовой коррозии (в рассматриваемой работе осуществить эти требования представляется проблематичным, так как при обработке использовались вибрирующие электроды-инструменты и ручной вариант ЭИЛ).

Что касается характеристик непосредственно титана и его сплавов, то эти материалы при обычных условиях в воздухе обладают высокой стойкостью к окислению, но при нагреве титана выше 500°C , а сплавов более чем на 700°C они начинают интенсивно окисляться, поглощая кислород, азот и водород, и образуют хрупкую окалину, слабо сцепленную с основой [25, 26]. Поэтому для защиты титановых деталей, эксплуатируемых при указанных выше температурах, необходимо применять жаростойкие покрытия.

Большой цикл исследований по выбору электродных материалов и технологий ЭИЛ для повышения жаростойкости титановых сплавов был проведен в работе [5] с учетом результатов и рекомендаций НИР, выполненной в [3]. Так как возможности ЭИЛ позволяют наносить покрытия из различных тугоплавких металлов и соединений, то для формирования жаростойких покрытий в качестве анодов были выбраны как чистые металлы (Al, Cr, Ni, Co, Nb, Hf), часть из которых устойчива к окислению вследствие образования оксидных пленок с высокими защитными свойствами (Al, Cr), а другие сами по себе тугоплавкие (Co, Nb, Hf), так и тугоплавкие соединения – TiB_2 , $(\text{TiCr})\text{B}_2$. Также формировались комбинированные покрытия из $\text{Cr}+\text{Al}$, $\text{Ni}+\text{Al}$ и $(\text{TiCr})\text{B}_2 + \text{Al}$. Подложкой служили образцы из титановых сплавов ВТ6, ВТЗ-1 и технического титана ВТ1. Обработка проводилась при $W \sim 4\text{--}6,4$ Дж, $\tau = 150$ мкс (установки «ЭФИ» и «ЭЛИТРОН»). При этом использовались вибрирующие и вращающиеся электроды-инструменты. В последнем случае формирование защитного слоя осуществлялось с помощью алюминиевой проволоки диаметром 2–3 мм, закрепленной по периметру вращающегося диска (рис. 17).

Выбор вращающегося электрода-инструмента при ЭИЛ титана алюминием обеспечивает формирование сплошных и относительно толстых покрытий (более 0,1 мм-см – материал данной статьи «Некоторые особенности ЭИЛ титана алюминием и никелем»), что весьма важно при высокотемпературной газовой коррозии [3]. Кроме того, в процессе нагрева образцов с нанесенным покрытием до $700\text{--}1100^{\circ}\text{C}$ расплавленный алюминий ликвидирует дефекты сформированного слоя (поры, несплошности и т.п.), обра-

зую монолитный защитный слой, за счет синтеза окислов алюминия и интерметаллидов TiAl .

После подготовки покрытые и непокрытые образцы помещались в корундовые тигли, взвешивались, после чего нагревались на воздухе в муфельных и силитовых печах при температуре $700\text{--}1200^{\circ}\text{C}$ в течение 50 часов, как это делалось в работе [27]. Температура измерялась платина-платинородиевой термопарой с точностью $\pm 10^{\circ}\text{C}$. Прирост веса образцов определялся методом прерывного взвешивания на весах чувствительностью $1 \cdot 10^{-4}$ г. Через каждые 5 часов по результатам взвешивания строились кинетические кривые окисления и кривые средней скорости окисления за 50 часов. Каждая точка на кинетической кривой получалась по пяти идентично подготовленным образцам. При ЭИЛ алюминием часть образцов сразу исследовалась на окисляемость, а другая часть – только после предварительного термодиффузионного отжига в вакууме ($p \sim 10^{-4}$ мм рт.ст.) при $T = 850^{\circ}\text{C}$ в течение 2 часов.

Известно [27], что после плазменного нанесения покрытий из алюминия на титан проводился термодиффузионный отжиг с целью получения новых фаз и повышения адгезионных свойств покрытий. Поэтому аналогичная проблема была рассмотрена и в данном эксперименте при ЭИЛ титана алюминием. Фазовый состав в зоне покрытие-подложка определялся рентгеноструктурным анализом при последовательном послойном удалении покрытия через $\sim 8\text{--}10$ мкм; распределение элементов в этой зоне изучали по концентрационным кривым, снятым с поперечного сечения образца с покрытием на установке MS-46.

На рис. 18 приведены кинетические кривые окисления сплава ВТ6 без покрытия и с покрытиями из ряда материалов при температуре 1000°C . Естественно, наибольшую скорость окисления имеют исходные (незащищенные) образцы сплава ВТ6 (кривая 1), а покрытия из тугоплавкого соединения $(\text{TiCr})\text{B}_2$ несколько снижают эту скорость (кривая 2). Существенное защитное влияние на окисляемость сплава ВТ6 оказывает покрытие из алюминия (кривые 3, 4). Образцы, не подвергавшиеся термодиффузионному отжигу в первые 5 часов нагрева, имеют относительно высокую скорость окисления – до $4,7$ мг/см² (кривая 3), а в последующий такой же промежуток времени скорость окисления уменьшается до $0,016$ мг/см² и затем остается почти неизменной в течение всего испытания.

Из зависимостей средних значений скорости окисления образцов сплава ВТ6 от температуры в диапазоне $800\text{--}1100^{\circ}\text{C}$ (рис. 19) без покрытия и с покрытиями из $(\text{TiCr})\text{B}_2$, $\text{Cr}+\text{Al}$, $\text{Ni}+\text{Al}$ и Al

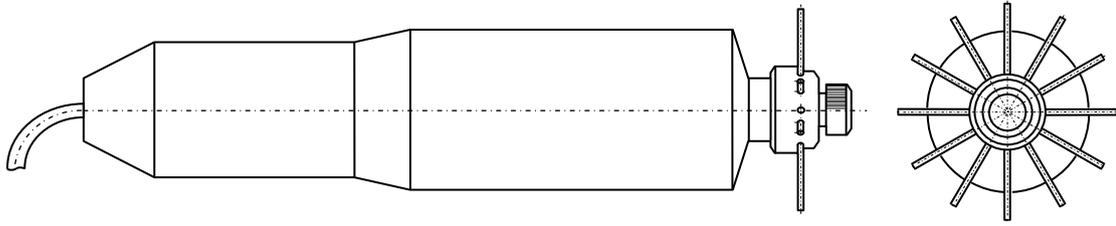


Рис. 17. Вращающийся электрод-инструмент с алюминиевыми анодами.

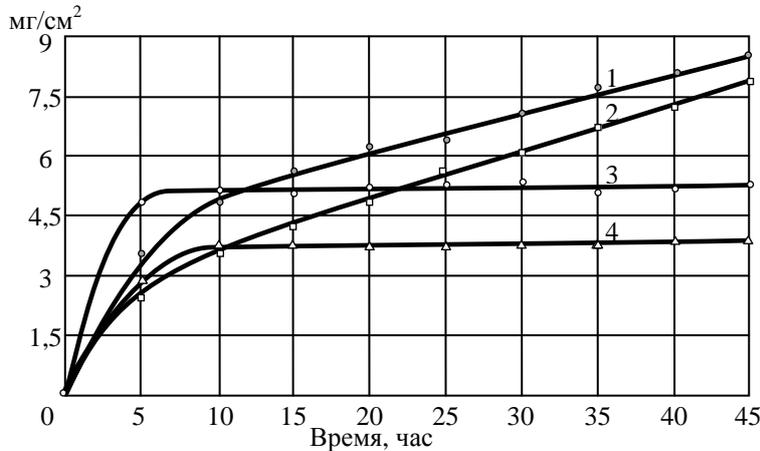


Рис. 18. Кинетические кривые окисления сплава ВТ6 при температуре 1000°C: 1 – без покрытия; 2 – с покрытием (Ti, Cr)B₂; 3 – с покрытием из алюминия; 4 – с покрытием из алюминия с последующим отжигом при 850°C.

видно, что наибольшая скорость окисления наблюдается у образцов ВТ6 без покрытия и с покрытием из (TiCr)B₂ (кривые 1, 2). Комбинированные покрытия Cr+Al, Ni+Al и покрытия из Al (кривые 3–5) более надежно и почти в одинаковой степени снижают скорость окисления сплава ВТ6, вплоть до 1000°C. Однако в области $T \sim 1000^\circ\text{C}$ защитные свойства комбинированных покрытий ниже, чем алюминиевого, что связано с технологией их формирования: предварительное нанесение хрома и никеля проводилось с помощью вибрирующего электрода-инструмента, при котором весьма сложно обеспечить качественные характеристики покрытий (100% сплошность, беспористость, равномерность и т.д. [3]). Кроме того, нанесенные Cr и Ni препятствуют активному взаимодействию Al с Ti и образованию новых жаростойких фаз.

Эффект защиты поверхности титана алюминием в диапазоне температур 700–1000°C можно связать с тем, что в процессе ЭИЛ на поверхности титана возникают окислы алюминия и интерметаллиды Ti-Al, которые подавляют влияние фазового превращения на скорость окисления. Образование на поверхности окисной фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, решетка которого представляет плотную упаковку ионов кислорода (в ее пустотах расположены ионы алюминия), очевидно, создает надежный барьер на пути проникновения кислорода в сплав [28].

На основе металлографического анализа можно оценить состояние поверхности образцов из сплава ВТ6 непосредственно после ЭИЛ алюминием (рис. 20а) и прошедших последующий отжиг на воздухе (рис. 20б) и в вакууме

(рис. 20в). В последнем случае в области покрытие-подложка наблюдается формирование плотной практически бездефектной многослойной зоны (рис. 20в), которая, по-видимому, играет основную роль в продолжительной жаростойкости титанового сплава при температурах 800–1000°C (в состав этой зоны входят окислы алюминия и титана – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO₂, интерметаллид титана TiAl₃). За счет такой зоны на кинетических кривых окисления сплава ВТ6 при 1000°C (рис. 18) на образцах, подвергнутых предварительному термодиффузионному отжигу, несколько снижается скорость окисления, особенно на начальном участке классической кривой (рис. 18, кривая 4).

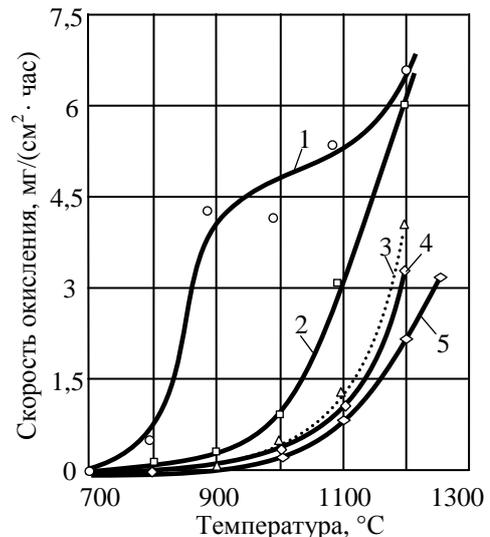


Рис. 19. Зависимость средних скоростей окисления сплава ВТ6 от температуры: 1 – без покрытия; 2 – с покрытием (TiCr)B₂; 3 – с покрытием Cr+Al; 4 – с покрытием Ni+Al; 5 – с покрытием из Al.

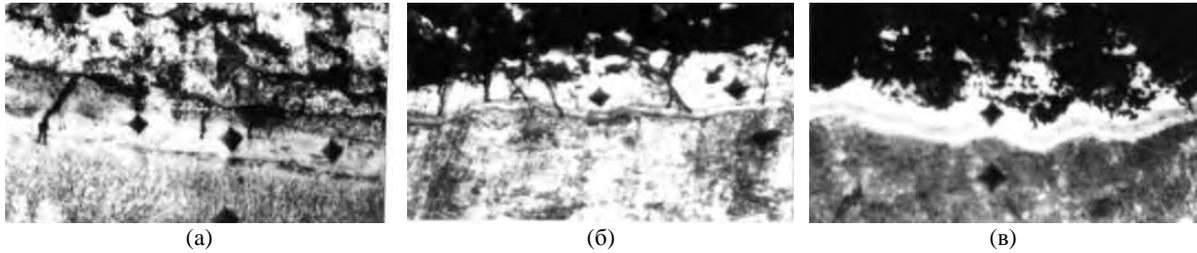


Рис. 20. Состояние покрытия из алюминия на сплаве ВТ6 до и после отжига ($t = 850^\circ\text{C}$, 2 часа): (а) – исходного образца (после электроискрового легирования); (б) – после отжига на воздухе; (в) – после отжига в вакууме $P \sim 10^{-4}$ мм рт.ст.

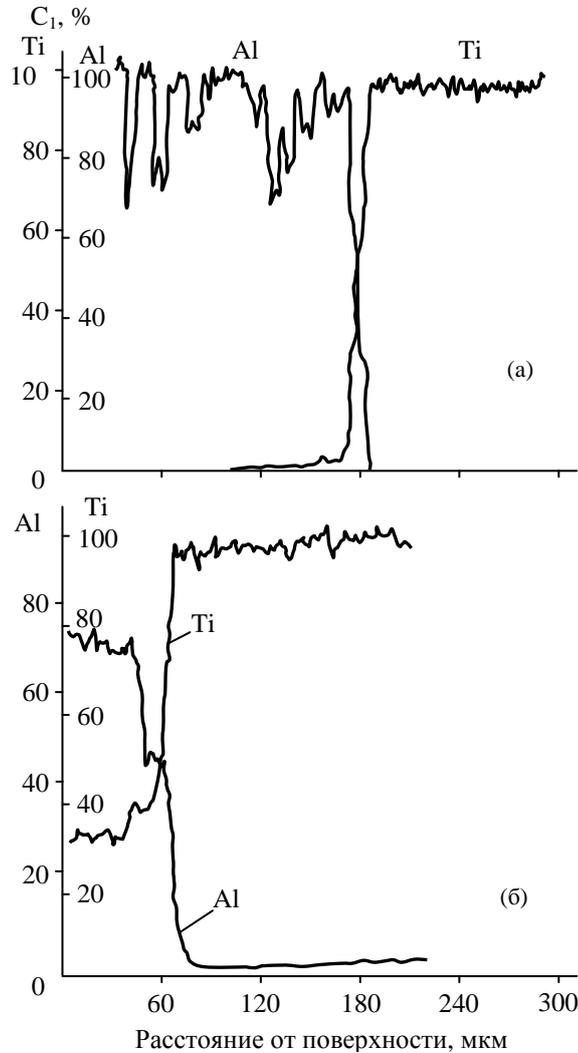


Рис. 21. Концентрация Al и Ti в покрытии, полученном при электроискровом легировании титана алюминием: (а) – до отжига; (б) – после отжига ($t = 850^\circ\text{C}$, 2 часа).

На этот процесс оказывает влияние и расширение зоны взаимодействия покрытия с подложкой (рис. 21). Длительное действие температуры приводит к расширению диффузионной зоны и зоны образования интерметаллидов [5, 29]. Концентрационные кривые Al и Ti, полученные на рентгеноспектральном микроанализаторе с образцов сплава ВТ6, показывают, что зона интерметаллидов за 2 часа нагрева при 850°C увеличивается в 3–4 раза (рис. 21). В этой зоне Al и Ti находятся в такой пропорции, которой по диаграмме состояния соответствует алюминид титана.

Электроискровое легирование ванадием, хромом, кобальтом, ниобием, молибденом, воль-

фрамом, гафнием не позволяет существенно повысить жаростойкость титана. Разрушение покрытий наблюдается уже при $T \sim 800^\circ\text{C}$, что в первую очередь связано, как и в случае нанесения $(\text{TiCr})\text{B}_2$, с отсутствием сплошности покрытий и наличием дефектности сформированного ЭИЛ слоя (наличие пор, микротрещин, включения окислов и т.п.).

Численная оценка изменения веса образцов показала, что покрытия из соединения $(\text{TiCr})\text{B}_2$ снижают скорость окисления сплава ВТ6 в 6 раз при $T = 1000^\circ\text{C}$ и в 13 – при $T = 900^\circ\text{C}$ по отношению к образцу без покрытия, а комбинированные покрытия Cr+Al, Ni+Al соответственно в 17 и 20 раз. Покрытие из Al, полученное при ис-

пользовании вращающегося электрода-инструмента, предохраняет от окисления образцы сплава ВТ6 до 1000°C (изменения их веса в 25–30 раз меньше, чем непокрытых).

Следует заметить, что средняя скорость окисления в целом за весь цикл (50 часов) испытания существенно не отличается для образцов, неотожженных и отожженных в вакууме. Таким образом, для поверхностных слоев из Al, сформированных методом ЭИЛ на титане, можно исключить термодиффузионный отжиг с целью создания жаростойких фаз (окислов алюминия, интерметаллидов) с высокой адгезионной связью с подложкой, так как эти фазы возникают на первоначальном этапе ЭИЛ титана алюминием, а затем их количество и состав могут увеличиваться по мере роста рабочей температуры испытаний.

В работах [22, 23] коротко представлены материалы по повышению жаростойкости титановых сплавов ВТ20, ВТ3-1, ОТ4-1, подвергнутых ЭИЛ различными материалами (см. табл. 7). В диапазоне температур 600–700°C электроискровое легирование позволило повысить жаростойкость этих сплавов в 1,2–3 раза, причем наилучшие результаты показали покрытия из Al. По мнению авторов, защита от высокотемпературной газовой коррозии в основном определяется свойствами наносимых тугоплавких соединений и сплавов Т15К6, ВК6М, W-Cr-Co, W-Fe-Ti, как это было продемонстрировано в работе Н.И. Лазаренко [3]. Остается открытым вопрос о жаростойкости таких покрытий в диапазоне 800–1000°C.

Во всех рассматриваемых работах [3, 5, 22, 23] достаточно эффективную защиту титана и его сплавов от высокотемпературной газовой коррозии можно осуществить формированием электроискровых покрытий из алюминия (окислы Al и интерметаллиды Ti-Al, возникающие в процессе импульсных разрядов и взаимодействия материалов электродов с межэлектродной средой и между собой, являются основными элементами жаростойкого слоя).

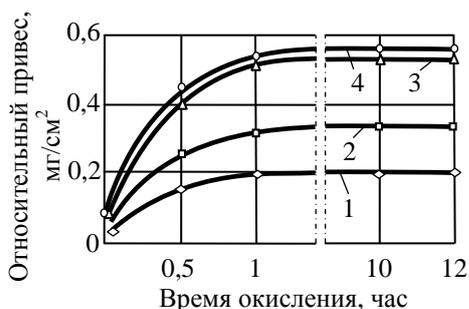


Рис. 22. Кинетические кривые окисления сплава ВТ9 с покрытием NiAl (1), Ni (2), Al (3), без покрытия (4) при температуре 700°C [30].

При исследовании жаростойкости сплава ВТ9 [13, 30], подвергнутого электроискровому легированию Al, Ni и интерметаллидом NiAl, наиболее высокую жаростойкость показали покрытия из интерметаллида NiAl (рис. 22).

Анализ структуры и фазового состава образцов после ЭИЛ титанового сплава ВТ9 соединением NiAl выявил в поверхностном слое наличие NiAl, а также практически всех фаз, которые возникают (синтезируются) и при ЭИЛ этого сплава чистым Al. За счет высокотемпературной диссоциации соединения NiAl в покрытии обнаружены окислы γ -Al₂O₃, δ -Al₂O₃, TiO₂, Ti₃O₅, интерметаллиды TiAl₃, TiAl, нитрид титана TiN и ряд интерметаллидов Ti-Ni (см. [13] и табл. 2, 3). Очевидно, столь высокий спектр окислов и интерметаллидов в комплексе и обеспечивает более высокую жаростойкость покрытий из сплава NiAl, наблюдаемую в работах [13, 30].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные выше работы по повышению жаростойкости титана и его сплавов выявили достаточно простой и эффективный вариант ЭИЛ, который при уже разработанном оборудовании и установленном диапазоне энергетических параметров технологического процесса обработки позволяет формировать покрытия, повышающие жаростойкость указанных выше материалов в 3–20 и более раз [5, 7, 13]. Столь значительное увеличение стойкости к окислению (мы подразумеваем процесс ЭИЛ в воздухе) обусловлено прежде всего выбором электродных материалов (электродной пары анод–катод), при взаимодействии которых между собой и с элементами межэлектродной среды в процессе ЭИЛ в формируемом слое синтезируются высокотемпературные фазы и структуры.

В этом плане оптимальные результаты были получены при использовании Al, интерметаллида NiAl, комбинированных слоев Cr+Al, Ni+Al, а также тугоплавких соединений (Т15К6, ВК6М, сплавов W-Cr-Co и других) [5, 7, 13, 22, 23, 30]. В ряду ранжирования по повышению жаростойкости на первом месте стоит Al. В то же время этот материал технологически удобен для изготовления простых и сложных профилированных анодов (проволочных, стержневых, дисковых и т.п.).

Естественно, возникает вопрос о возможности использования электродной пары Ti-Al для формирования высокотемпературных защитных слоев на других материалах. В этом случае, очевидно, эффект защиты дополнительно будет зависеть как от взаимодействия в зоне разряда электродных материалов Ti-Al между собой и с элементами межэлектродной среды, так и от их осо-

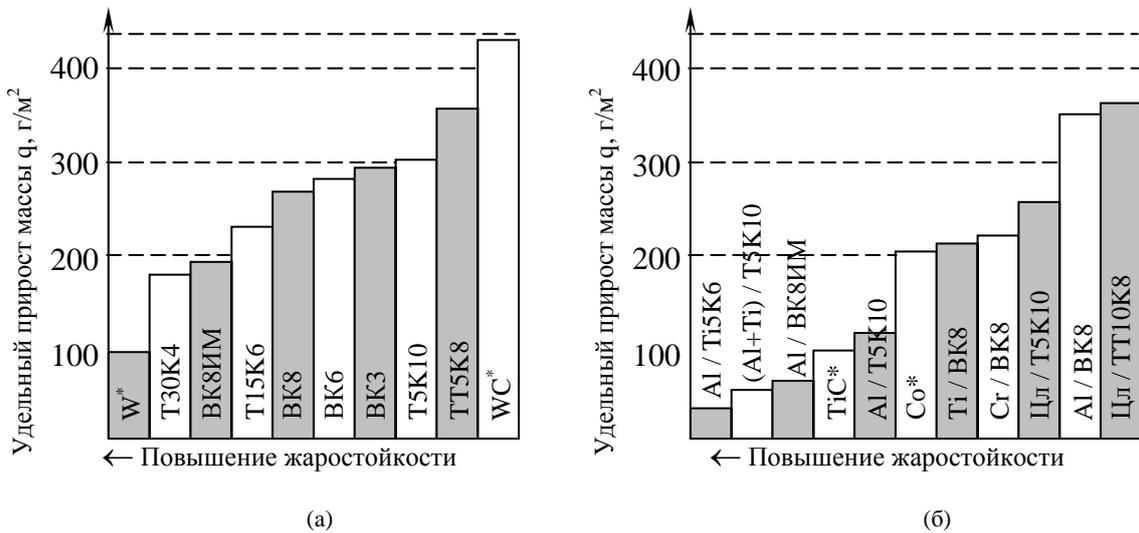


Рис. 23. Удельный прирост масс ВТС (и их компонентов) при нагреве со скоростью $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до 1000°C без покрытия (а) и с покрытием (б). Ц_л – композиционная керамика AlN-TiCrBr_2 . *Компоненты ВТС.

бенностей при взаимодействии с материалом подложки.

Весьма показательна в этом направлении НИР [31], выполненная в Институте материаловедения Хабаровского научного центра ДВО РАН. Она посвящена повышению работоспособности инструмента (РИ) из вольфрамсодержащих твердых сплавов электроискровым легированием металлами и боридами. РИ из ВТС (основного материала для РИ в металлообработке и горнодобывающей промышленности) возникла из-за роста стоимости вольфрамового и кобальтового сырья, появления новых труднообрабатываемых материалов, увеличения производительности обработки при ужесточении условий резания. Одно из основных направлений в решении этой проблемы – поверхностное упрочнение РИ. С учетом двух последних технологических факторов – повышения производительности и ужесточения условий резания, приводящих к существенному повышению температуры в зоне обработки, – возникла необходимость использовать жаростойкие покрытия. В работе [31] была выявлена возможность формирования таких покрытий на образцах и ВТС при ЭИЛ анодами из Al и Ti.

Обработка образцов из ВТС проводилась на установках «Корона-0101» и «ИМЭИ-0102А». Исследования на жаростойкость покрытий выполнялись на дериватографе Q-1500 по методу определения увеличения массы образцов при окислении на воздухе в соответствии с ГОСТ 6130-71.

При нагреве ВТС и отдельных их компонентов (Co, W, WC, TiC) до 1000°C со скоростью $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ отмечена величина удельного прироста их массы $q = \Delta m/S$, где Δm – изменение массы образца, S – площадь образца, m^2 (рис. 23а). Наибольшее значение q установлено для WC, наименьшее – для TiC. Для ИЕС с ЭИЛ-покрытием (рис. 23б) наименьшее значение q

характерно для Ti/BK8 группы BK и Al/Ti5K6 для группы ТК.

Анализ данных рис. 23 показал, что максимальная стойкость к окислению соответствует системам Ti(Al), которые имеют высокие значения коэффициента массопереноса при ЭИЛ и позволяют формировать практически сплошные покрытия в среднем при ЭИЛ отдельно Al и Ti в ~ 15 раз. ЭИЛ двумя последовательными слоями Al+Ti твердого сплава T15K10 получено повышение жаростойкости более чем в 40 раз (рис. 24).

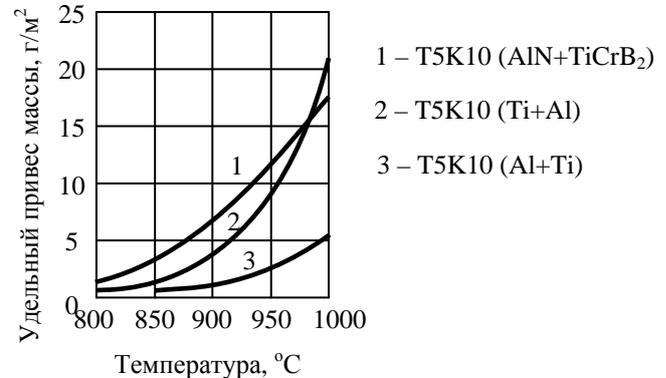


Рис. 24. Сравнительные графики окисления твердого сплава по параметру q ($\text{г}/\text{см}^2$) при нагреве до 1000°C .

В результате проведенного комплекса исследований удалось повысить стойкость ВТС на 20–40% и одновременно обеспечить стабильные и качественные показатели процесса обработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лазаренко Б.Р. Способ нанесения металлических покрытий. А.С. 89933 СССР/Б.И. 1951,(12). С. 2.
2. Лазаренко Н.И. Изменение исходных свойств поверхности катода под действием искровых электрических импульсов, протекающих в газовой среде. *Электроискровая обработка металлов*. М.: Изд-во АН СССР, 1957. С. 70–94.
3. Лазаренко Н.И. Технологический процесс изменения исходных свойств металлических поверх-

- ностей электрическими импульсами. *Электроискровая обработка металлов*. М.: Изд-во АН СССР. 1960. (2). С. 36–66.
4. Лазаренко Н.И. *Электроискровое легирование металлических поверхностей*. М.: Машиностроение, 1976. 47 с.
 5. Михайлов В.В. *Исследование особенностей электроискрового легирования титана и его сплавов*. Автореф. дис. канд. техн. наук. Киев, Институт проблем материаловедения АН УССР. 1977. 19 с.
 6. Самсонов Г.В., Верхотуров А.Д., Бовкун Г.А., Сычев В.С. *Электроискровое легирование металлических поверхностей*. Киев: Наукова думка, 1976. 220 с.
 7. Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Парканский Н.Я., Ревуцкий В.М. *Электроискровое легирование металлических поверхностей*. Кишинев: Штиинца, 1985. 196 с.
 8. Верхотуров А.Д. *Формирование поверхностного слоя металлов при электроискровом легировании*. Владивосток: Дальнаука, 1995. 322 с.
 9. Самсонов Г.В., Прядко И.Ф., Прядко Л.Ф. *Конфигурационная модель вещества*. Киев: Наукова думка, 1972. 271 с.
 10. Михайлов В.В., Пасинковский Е.А., Бачу К.А., Перетятку П.В. К вопросу электроискрового легирования титана и его сплавов. *Электронная обработка материалов*. 2006, (3), 106–111.
 11. Михайлов В.В., Носков В.В., Кулаков В.П., Перетятку П.В. *Способ электроэрозионного нанесения покрытий*. А.С. 1362577 СССР Кл. В23 Н9/00 № 4069067, заявлено 20.05.1996.
 12. Лазаренко Б.Р., Гитлевич А.Е., Фурсов С.П., Михайлов В.В., Маркус М.М. Некоторые особенности электроискрового легирования титана алюминием и никелем. *Электронная обработка материалов*. 1974, (1), 29–32.
 13. Верхотуров А.Д., Рогозинская А.А., Тимофеева И.И. *Формирование упрочненного слоя при электроискровом легировании сталей и титановых сплавов*. Киев: Общество «Знание», УССР, 1979. 27 с.
 14. Чатынян Л.А., Лазаренко Н.И. Повышение износостойкости поверхностей трения, работающих при высоких температурах, электроискровым легированием. *Электронная обработка материалов*. 1966, (2). 33–38.
 15. Сычев В.В., Ткаченко Ю.Г., Ковальченко М.С. Установка для исследования высокотемпературных процессов трения и износа в вакууме и газовых средах. *Физико-химическая механика материалов*. 1971, (5), 77–78.
 16. Михайлов В.В., Гитлевич А.Е., Бачу К. Особенности электроискрового легирования титана графитом / *Материалы Международной научно-технической конференции «Теория и практика механической и электрофизической обработки металлов»*, Комсомольск-на-Амуре, 28–30 октября 2009, часть 2. С. 11–19.
 17. Герман А.Н., Чатынян Л.А., Самойлов А.И., Покровская Н.Г., Еган О.М. Исследование поверхностных слоев стали 30ХГСНА после электроискрового легирования бронзой Бр. Мц.–ф и молибденом. *Физико-химическая механика материалов*. 1973, (6), 13–16.
 18. Михайлюк А.И., Гитлевич А.Е., Беляков А.В. Формирование антифрикционных бронзовых покрытий на титановых сплавах методом электроискрового легирования. *Электронная обработка материалов*. 1996, (2–3), 17–20.
 19. Крагельский И.В., Добыгин М.Н., Кимбалов В.С. *Основы расчетов на трение и износ*. М.: Наука, 1977. С. 293.
 20. Натаров Н.Н. Формирование задиростойких многослойных покрытий стальных деталей способом электроискрового легирования. *Электронная обработка материалов*. 1995, (5–6), 16–19.
 21. Натаров Н.Н. *Трибологические свойства электроискровых полиметаллических покрытий*. Автореф. дис. канд. техн. наук. Кишинев, Технический университет Молдовы, 1998, 15 с.
 22. Мулин Ю.И., Верхотуров А.Д., Власенко В.Д. Электроискровое легирование поверхностей титановых сплавов. *Перспективные материалы*. 2006, (1), 79–85.
 23. Мулин Ю.И. Повышение износо- и жаростойкости поверхностей титановых сплавов. *Вестник машиностроения*. 2006, (8), 63–68.
 24. Погожев Ю.С. *Дисперсионно-упрочненные наночастицами электродные материалы и покрытия на основе карбида титана*. Автореф. дис. канд. техн. наук. Москва ГОУ ВПО, Московский государственный институт сталей и сплавов (Технологический университет), 2006. С. 25.
 25. Савицкий Е.М., Буханов Г.С. *Металловедение сплавов тугоплавких и редких металлов*. М.: Наука, 1971.
 26. Горынин И.В., Чечулин Б.Б. *Титан в машиностроении*. М.: Машиностроение, 1990. 400 с.
 27. Федорчук Н.М., Игнатов Д.В., Петрова Л.А. Окисляемость β -сплава титана ИВТ-1 и защита его от газовой коррозии. *Новый конструкционный материал-титан*. М.: Наука, 1972.
 28. Игнатов Д.В., Корнилова З.И., Лазарева Э.М., Попова В.М. Окисляемость сплавов титана с алюминием. *Известия АН СССР. Металлы*. 1972, (2), 214.
 29. Лазаренко Б.Р., Михайлов В.В., Гитлевич А.Е., Верхотуров А.Д., Анфимов И.С. Распределение элементов в поверхностных слоях при электроискровом легировании. *Электронная обработка материалов*. 1977, (3), 28–33.
 30. Верхотуров А.Д., Муха И.М. *Технология электроискрового легирования металлических поверхностей*. Киев: Техника, 1982. 181 с.
 31. Коневцов Л.А. *Повышение работоспособности режущего инструмента из вольфрамсодержащих твердых сплавов электроискровым легирова-*

нием металлами и боридами. Автореферат канд. дис. Комсомольск-на-Амуре: КнАГТУ. 2009.

Поступила 19.10.12

Summary

A detailed analysis of studies concerning the electrospark alloying of the surface of titanium and its alloys to improve their physicochemical properties and perfor-

mance characteristics has been carried out. It has been shown that the electrospark alloying method makes it possible to enhance some important characteristics of titanium, such as wear resistance, heat resistance, and corrosion stability.

Keywords: electrospark alloying, energy of discharge, erosion, mass transfer, formation of coating, wear, hardness, heat resistance, phase transformations.