

# Оптимизация состава, структуры и свойств электродных материалов и электроискровых покрытий при упрочнении и восстановлении металлических поверхностей

А. В. Паустовский, Ю. Г. Ткаченко, Р. А. Алфинцева, С. Н. Кириленко, Д. З. Юрченко

*Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины,  
ул. Кржижановского, 3, г. Киев, 03680, Украина, e-mail: [tkachenko\\_yuri@ukr.net](mailto:tkachenko_yuri@ukr.net)*

Исследованы структура и фазовый состав сплавов системы Ni-Cr-Al, легированных Si, Ti, Mn и Co. Установлено, что в легированных сплавах наблюдается эвтектическая трехфазная структура. Легирование Si и Ti повышает микротвердость и износостойкость сплавов. Самый высокий коэффициент массопереноса (0,75) при электроискровом легировании наблюдается для сплава с добавкой Co. Покрытия из легированных сплавов имеют более высокую износостойкость по сравнению с покрытием из базового сплава Ni-Cr-Al. Жаростойкость стали 45 повышается при электроискровом легировании сплавами с Si, Ti, Mn и Co в 4; 4,3; 5,1 и 4,6 раза соответственно. Разработаны электродные материалы для электроискрового восстановления деталей на основе сплава PE8418 (Ni-Ni<sub>3</sub>B-Cu-Si) с добавками карбидов титана, хрома и вольфрама, позволяющие получить покрытия толщиной до 5 мм. Представлены результаты исследования эрозионных свойств сплавов V<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>, изготовленных методом реакционного спекания при горячем прессовании порошковых смесей V<sub>4</sub>C-TiO<sub>2</sub> и использованных как электродные материалы для электроискрового упрочнения титановых поверхностей. Исследования показали, что в поверхностных слоях электродных материалов при воздействии на них электрического разряда существенно уменьшается содержание карбида бора, увеличивается количество боридов титана и появляются новые фазы – TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, TiO<sub>2</sub>, Ti. Именно эти составляющие переносятся на поверхность титанового сплава и формируют там защитное покрытие толщиной до 100 мкм, высокой твердости (32–43 ГПа) и износостойкости. Разработанные материалы перспективны для применения в качестве электродов для электроискрового легирования конструкционных сталей и титановых сплавов.

УДК 621.9.048.669.268

## ВВЕДЕНИЕ

Преыдушие исследования [1] и практический опыт показывают, что за счет технологии изготовления и состава электродов можно получить оптимальные с точки зрения эрозионных свойств электродные материалы, необходимые для нанесения износо- и жаростойких электроискровых покрытий необходимой толщины.

В данной работе на базе анализа литературных данных с целью дальнейшего совершенствования сплавов на основе Ni-Cr-Al были определены элементы для их легирования. Наиболее эффективной легирующей компонентой, что повышает жаростойкость сплавов системы Ni-Cr-Al, считается кремний [2], который находит все большее применение в составе покрытий из NiCr и Ni-Cr-Al [3]. Кремний растворяется в небольшом количестве в интерметаллиде NiAl и повышает его твердость и жаростойкость [4].

Результаты исследований [5] свидетельствуют, что легирование титаном сплавов Ni-Cr-Al, содержащих (40–50) масс.% хрома, приводит к образованию окалина Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и увеличению адгезии в сплавах.

Согласно исследованию жаростойкости сплавов на основе хрома [6], легирование марганцем

позволяет получить более равномерный слой окалина Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В [7] показано, что сплавы Ni-Cr-Al с эвтектической структурой при легировании их кобальтом имеют преимущество по жаростойкости перед близкими по составу сплавами с не эвтектической структурой.

В последнее время наблюдается тенденция использования в качестве электродных материалов композитов на основе неметаллических тугоплавких соединений, таких как карбид бора [8], нитрид алюминия [9, 10]. Однако высокая хрупкость карбида бора ограничивает его широкое применение на практике. Известно, что введение второй структурной составляющей (металлической добавки или менее хрупкой и твердой составляющей, например, тугоплавкого соединения TiB<sub>2</sub>) в материалы на основе карбида бора устраняет эту проблему.

В связи с этим цель данной работы – совершенствование состава и оптимизация технологии изготовления электродных материалов на основе сплавов системы Ni-Cr-Al за счет введения в них легирующих элементов (Si, Ti, Mn, Co), разработка электродных материалов для электроискрового восстановления деталей на основе сплава PE8418 (Ni-Ni<sub>3</sub>B-Cu-Si) и карбидов титана,

хрома и вольфрама, а также электродных материалов системы  $V_4C-TiB_2$  для упрочнения металлических поверхностей.

### ПОКРЫТИЯ ИЗ СПЛАВОВ Ni-Cr-Al, ЛЕГИРОВАННЫХ Si, Ti, Mn, Co

Исследования [1] свойств электроискровых покрытий из сплавов Ni-Cr-Al показали, что наиболее эффективно повышают износостойкость и жаростойкость сплавы системы Ni-Cr-Al, фазовый состав которых находится в области тройной эвтектики, состоящей из  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\beta$ -твердых растворов на основе хрома, никеля и интерметаллида NiAl. Эти покрытия повышают износостойкость конструкционных сталей в 2–2,5 раза, жаростойкость – в 5–7 раз, коэффициент массопереноса при ЭИЛ достигает 80%. Установлено оптимальное содержание компонентов в этом сплаве: Ni – (50–50,5) масс.%; Cr – (40–41) масс.%; Al – (9–9,5) масс.%. В дальнейшем этот сплав обозначен как 4А.

С целью разработки электродных материалов в настоящей работе изучены структура и фазовый состав сплавов Ni-Cr-Al, легированных Si, Ti, Mn, Co, электроискровых покрытий. Химический состав разработанных сплавов приведен в табл. 1.

**Таблица 1.** Химический состав легированных сплавов на основе Ni-Cr-Al

№ п/п	Сплав	Содержание элементов, мас. %						
		Ni	Cr	Al	Si	Ti	Mn	Co
1	4А	50	41	9	–	–	–	–
2	4А Si	49	40	9	2	–	–	–
3	4А Ti	49	40	9	–	2	–	–
4	4А Mn	49	40	9	–	–	2	–
5	4А Co	48	38	9	–	–	–	4

Для выплавки были использованы: никель электролитический Н-О, хром рафинированный ЕРХ-0 чистотой 99,9%, высокоочищенный алюминий 9-995, Si, Ti, Mn и Co чистотой 99,9%. Выплавку слитков весом 1 кг из указанных сплавов для электродов проводили в электропечи сопротивления в инертной атмосфере с использованием алундовых тиглей с последующим литьем в цилиндрические формы длиной 50 мм, диаметром 6 и 12 мм.

В литых сплавах на основе никеля наблюдается пластинчато-стержневая эвтектическая трехфазная структура, состоящая из  $\alpha$ -твердого раствора на основе хрома,  $\gamma$ -твердого раствора на основе никеля и  $\beta$ -фазы твердого раствора на основе интерметаллида NiAl.

Легирование сплава 4А кремнием, титаном и марганцем не влияет на эвтектический характер структур. Легирование кобальтом практически не меняет морфологию эвтектики, которая наблюдается в базовом сплаве 4А.

Рентгенофазовые исследования показали наличие в базовом сплаве 4А трех фаз на основе твердых растворов никеля, хрома и интерметаллида NiAl.

Согласно исследованию микротвердости при нагрузке на индентор 1Н литых сплавов (табл. 2), легирование кремнием и титаном базового сплава повышает микротвердость с 7,5 ГПа до 8,9 и 8,7 ГПа соответственно. Примеси марганца уменьшают микротвердость до 6,2 ГПа, а кобальта – почти не меняют (7,4 ГПа).

Проведенные исследования по микротвердости свидетельствуют о преимуществах легирования эвтектических сплавов кремнием и титаном. Очевидно, это связано с тем, что кремний и титан растворяются в интерметаллиде NiAl и повышают его микротвердость.

Испытания на трение и износ при сухом трении скольжения проведены на воздухе при комнатной температуре по схеме вал–плоскость на машине трения МТ-68 [11, 12] при скорости скольжения 10 м/с и нагрузке 5 кг. В качестве контртела использовалось кольцо (вал) диаметром 40 мм из закаленной стали 65Г с шероховатостью рабочей поверхности  $R_a = 0,2$  мкм. Испытывались цилиндрические образцы диаметром 12 мм из разработанных сплавов или стали 45 и 30ХГСА с покрытиями на торцах. В ходе исследований определяли коэффициент трения  $f$ , интенсивность изнашивания  $I$  (мкм/км).

Испытаниями на износ установлена прямая зависимость износостойкости исследованных сплавов от их твердости. Износ сплавов, легированных кремнием и титаном, уменьшается до 12,1 и 12,8 мкм/км. Легирование сплава А4 марганцем увеличивает его износ до 16,4 мкм/км.

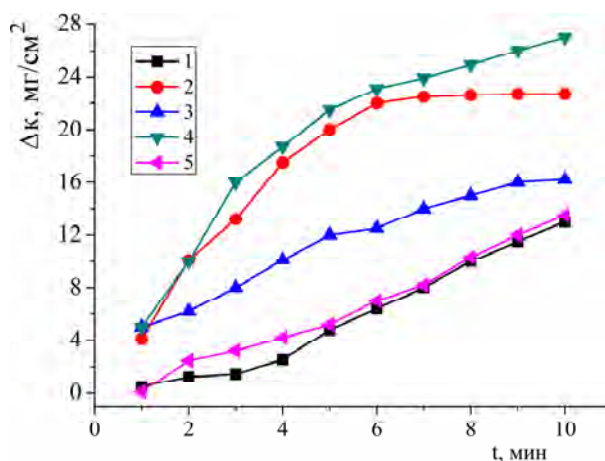
Исследование кинетики массопереноса сплавов на основе никеля проводили на установке ЭФИ-46А при режиме III: частота колебания вибратора – 100 Гц, сила тока короткого замыкания  $I_{к.з} = 4$  А, рабочий ток  $I_p = 1,5$  А, энергия, выделяющаяся при одном искровом разряде,  $E = 0,28$  Дж, время обработки – 10 мин/см<sup>2</sup>. Подложкой служила сталь 45.

Кинетические зависимости прироста массы катода  $\Delta k$  при электроискровом легировании сплавами на основе никеля стали 45 приведены на рис. 1.

Толщина электроискровых покрытий, полученных на установке ЭФИ-46А, составила 400–450 мкм. Значения микротвердости покрытий и переходной зоны между покрытием и основой (табл. 3) показали, что при легировании на границе "покрытие–основа" образуется переходная зона с повышенной микротвердостью, что свидетельствует о диффузии легирующих элементов в сталь 45.

**Таблица 2.** Значения твердости и износостойкости сплавов Ni-Cr-Al, легированных Si, Ti, Mn и Co

Материал	Твердость HRC	Микротвердость, ГПа	Характеристики трения	
			$I$ , мкм/км	$f$
Ст.45	32	2,37	39,5	0,35
Ст.30ХГСА	38	3,4	34,6	0,30
ВТ-22	21	3,2	70,4	0,40
Сплав 4А	60	7,5	14,7	0,32
Сплав 4А Si	64	8,9	12,1	0,30
Сплав 4А Ti	63	8,7	12,8	0,31
Сплав 4А Mn	58	6,2	16,4	0,34
Сплав 4А Co	59	7,4	14,8	0,32

**Рис. 1.** Кинетика изменения массы катода ( $\Delta k$ ) при нанесении покрытий на ст. 45 сплавами 4А (1), 4А Si (2), 4А Ti (3), 4А Mn (4) и 4А Co (5).**Таблица 3.** Микротвердость покрытий из сплавов на основе никеля на ст. 45

Сплав	Микротвердость, ГПа		
	Покрытие	Переходная зона	Основа
4А	11,38	2,66	2,36
4А Si	12,19	2,62	2,36
4А Ti	10,85	2,90	2,36
4А Mn	8,87	2,64	2,36
4А Co	8,93	2,67	2,30

Сопоставление данных табл. 2 и 3 показывает, что микротвердость покрытий коррелирует с микротвердостью электродных материалов.

Для испытаний на трение и износ на образцы стали 30 ХГСА были нанесены покрытия на установках ЭФИ-46А (режим указан выше) и ЭЛИТРОН-52 на режиме плавного регулирования (рабочий ток  $I_p = 2,5-12$  А), энергия, выделяющаяся при одном искровом разряде, 7,5 Дж (табл. 4 и 5).

Микротвердость покрытий, полученных на установке ЭЛИТРОН-52, ниже микротвердости покрытий, полученных на установке ЭФИ-46А, в связи с различным фазовым составом перенесенного материала (расплав, паровая и твердая фазы).

**Таблица 4.** Износостойкость покрытий на ст. 30ХГСА из сплавов Ni-Cr-Al, легированных Si, Ti, Mn и Co

Покрытие*	Толщина покрытия, мкм	$I$ , мкм/км	$f$
4А	650	15,8	0,38
4А Si	700	12,1	0,40
4А Ti	840	15,0	0,42
4А Mn	630	19,0	0,40
4А Co	900	17,3	0,40

\*покрытия нанесены на установке ЭЛИТРОН-52.

**Таблица 5.** Износостойкость покрытий на ст. 30ХГСА из сплавов Ni-Cr-Al, легированных Si, Ti, Mn и Co

Покрытие*	Толщина покрытия, мкм	$I$ , мкм/км	$f$
4А	400	10	0,28
4А Si	500	8,3	0,30
4А Ti	500	9,5	0,29
4А Mn	610	10,1	0,27
4А Co	680	11,3	0,26

\*покрытия нанесены на установке ЭФИ-46А.

Исследование показало, что износостойкость покрытий из легированного сплава 4А при нане-

сении покрытий на установке ЭЛИТРОН-52 повышается при легировании кремнием и титаном. Добавки марганца и кобальта уменьшают износостойкость покрытий. Износостойкость покрытий на ст. 30ХГСА, полученных на установке ЭФИ-46А, превышает износостойкость покрытий, полученных на установке ЭЛИТРОН-52. Это объясняется структурными и фазовыми изменениями в покрытиях, нанесенных на разных режимах.

Износостойкость покрытий на стали 45 (табл. 6) меньше по сравнению с износостойкостью покрытий, нанесенных на стали 30ХГСА. Это объясняется тем, что при легировании стали 30ХГСА в покрытиях растворяются элементы, присутствующие в этой стали (хром, марганец, кремний).

**Таблица 6.** Износостойкость покрытий на ст. 45 из сплавов Ni–Cr–Al, легированных Si, Ti, Mn и Co

Электродный материал*	Толщина покрытия, мкм	$I$ , мкм/км	$f$
4А	360	15,7	0,34
4А Si	430	12,3	0,33
4А Ti	400	14,3	0,35
4А Mn	420	18,5	0,36
4А Co	500	16,5	0,31

\*покрытия нанесены на установке ЭФИ-46А.

Исследована жаростойкость стали 45 с покрытиями из сплава 4А и сплава 4А, легированного Si, Ti, Mn и Co, при температуре 900°C на воздухе в течение 30 часов. Конечные значения увеличения удельной массы образцов при высокотемпературном отжиге приведены в табл. 7.

**Таблица 7.** Прирост удельной массы образцов из стали 45 с покрытиями из сплавов Ni–Cr–Al, легированных Si, Ti, Mn и Co, при изотермической выдержке в течение 30 часов при 900°C

Материал покрытия	Прирост массы $\Delta m/S$ , мг/см <sup>2</sup>
ВТ-6 (без покрытия)	30,0
Ст. 45 (без покрытия)	46,3
4А	16,5
4А Si	11,1
4А Ti	10,6
4А Mn	8,3
4А Co	10,1

Как видно из приведенных выше данных, жаростойкость стали 45 повышается при электроискровом легировании ее сплавами 4А, 4А Si, 4А Ti, 4А Mn, 4А Co в 2,8; 4,4; 3; 5,1; 4,6 раза соответственно.

Добавки Si, Ti, Mn, Co к сплаву 4А увеличивают жаростойкость стали 45 в 1,4; 1,5; 1,8; 1,6 раза соответственно по сравнению с жаростойкостью стали с покрытием из сплава 4А.

Результаты исследования жаростойкости сплава титана ВТ6 с покрытиями из сплавов 4А, 4А Si и 4А Co приведены на рис. 2.

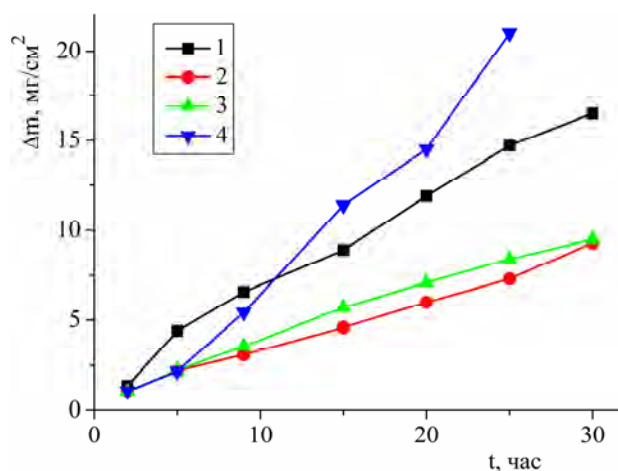
Из рисунка видно, что покрытия из сплавов 4А Si и 4А Co повышают жаростойкость сплава ВТ6 в 2–2,7 раза.

#### ПОКРЫТИЯ ИЗ СПЛАВА РЕ8418 (Ni-Ni<sub>3</sub>B-Cu-Si) и КАРБИДОВ TiC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, WC

Для электроискрового восстановления деталей используют, как правило, аустенитные стали или стелитоподобные материалы, позволяющие получить покрытие толщиной до 1 мм. Твердость этих покрытий составляет 2–5 ГПа.

В данной работе при разработке электродного материала для восстановления изношенных поверхностей использовался сплав РЕ8418 (Si – 2,2%, Ni<sub>3</sub>B – 12%, Cu – 5,8%, остальное – Ni). В этом сплаве образуется тройная эвтектика (Ni-Ni<sub>3</sub>B-Cu) с низкой температурой плавления (~ 860°C), что позволяет получать высокий перенос электродного материала на деталь. Кремний в сплаве служит раскислителем. При электроискровом нанесении этого сплава формируется покрытие твердостью 2,32–2,48 ГПа. С его помощью можно восстанавливать посадочные места под подшипники. Для восстановления поверхностей, которые изнашиваются в процессе эксплуатации, требуется более высокая твердость покрытия. Твердость сплава была повышена за счет введения карбидов. Для оптимизации состава электродного материала (за счет выбора карбидов) изготовили сплавы с 12% (по объему) карбидов титана, хрома, вольфрама. Этими электродами было осуществлено покрытие стали 45 на установке ЭЛИТРОН-52 ( $E_{\text{имп}} = 7,5$  Дж) в течение 1 мин. Массоперенос при использовании разработанных электродов из стали РЕ 8418, содержащих карбиды TiC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, WC, на подложку из стали 45 составлял 1,43; 1,4 и 2,2 г/см<sup>2</sup> соответственно. Твердость покрытий находилась в пределах 3,5–4,5 ГПа.

Введение карбидов переходных металлов в сплав РЕ8418 по-разному влияет на качественные характеристики сформированных покрытий. Сплав с добавкой TiC оказался довольно хрупким, покрытие сбивалось с поверхности зубилом. Покрытие из сплава с Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> имело следы "непровара" (не по всей поверхности покрытие схватывалось с подложкой). Только сплав, содержащий WC, позволил получить качественное покрытие. Попытка создать электродный материал с добавками боридов для повышения твердости покрытий оказалась менее эффективной, чем использование сплавов, содержащих карбиды. На основе полученных результатов твердой добавкой в сплав РЕ8418 был выбран карбид вольфрама.



**Рис. 2.** Кинетическая зависимость прироста удельной массы образцов  $\Delta m$  из титанового сплава ВТ6 с покрытиями из сплавов 4А (1), 4А Si (2), 4А Со (3) и без покрытия (4).

Изготавливались электроды методом порошковой металлургии (размол, смешивание, введение пластификатора, прессование, спекание). Для получения сплава из отдельных компонентов (Ni, Ni<sub>3</sub>B, Cu, Si, WC) размол-смешивание проводили в шаровой мельнице. При использовании для приготовления шихты порошка сплава PE8418, предназначенного для наплавки (в виде сферических шариков диаметром до 1 мм, полученного распылением), такой размол неэффективен из-за сферической формы частиц. В этом случае сначала размол сплава PE 8418 осуществляли в шаровой мельнице "всухую" (течение 24 часов), а затем, добавив порошок WC и бензин, окончательно его размалывали и смешивали (24 часа). В смесь добавляли пластификатор – 5% раствор каучука в бензине. Электроды размером 4x4x70 мм прессовали при давлении 150 МПа. Спекание проводили в вакуумной печи при температуре 820–850°C. Электроды после спекания имели размер квадрата 3,6–3,7 мм, длину 60–62 мм.

Покрывают на подложку из стали 45 этими электродами наносили на установке ЭЛИТРОН-52 на 0 режиме ( $E_{\text{имп}} = 7,5$  Дж) в течение 1 мин на воздухе. Данные об удельном привесе катода приведены на рис. 3б.

Как свидетельствуют данные рисунка 3б, при введении WC до 40 мас.% количество перенесенного электродного материала практически не менялось и составляло около 2,5 г/см<sup>2</sup>. При дальнейшем увеличении содержания WC в сплаве привес катода значительно уменьшался.

Толщина сформированных покрытий составляла 3–5 мм. Влияние содержания WC в электродном материале на микротвердость полученных покрытий показано на рис. 3а.

Из рисунка видно, что микротвердость покрытия с ростом содержания WC в электроде постоянно растет, особенно после 40 мас.% WC.

Поэтому для восстановления обжигаемых стальных деталей оптимальными являются сплавы с содержанием 50–60% WC. Сплав с 50 мас.% WC обеспечивает твердость покрытий около 5 ГПа. Значение массопереноса этого сплава на 25% ниже, чем сплава без WC.

Сплав с 60 мас.% WC дает покрытие твердостью более 7,0 ГПа. Его массоперенос в 1,5 раза ниже сплава без WC, что достаточно для восстановления значительно изношенных деталей (до 2 мм).

Сплав с 70 мас.% WC дает еще большую твердость, около 8,7 ГПа, но его перенос на стальную подложку в 5 раз меньше по сравнению со сплавами без WC.

#### ПОКРЫТИЯ ИЗ СПЛАВА В<sub>4</sub>С–TiB<sub>2</sub>

Изучены эрозионные свойства компактных горячепрессованных электродных материалов на основе карбида бора, закономерности массопереноса и формирование защитных покрытий на металлических подложках в зависимости от параметров процесса электроискрового легирования, исследованы состав, структура и свойства электроискровых покрытий.

Как упрочняющие электроды использовали штабики из В<sub>4</sub>С–15% TiB<sub>2</sub> размером 4x4x20 мм, изготовленные методом реакционного спекания при горячем прессовании порошковых смесей В<sub>4</sub>С–TiO<sub>2</sub>–С (температура 2150–2200°C, давление 37 МПа, длительность выдержки при указанной температуре 15 мин). Порошки карбида бора получали методом карботермического восстановления оксида бора и синтезировали из элементов. Термической обработке подвергали порошковые смеси с сажей, а также смеси, приготовленные раствором методом [2]. Исследование горячепрессованных образцов из смесей на основе карбида бора показало, что в процессе

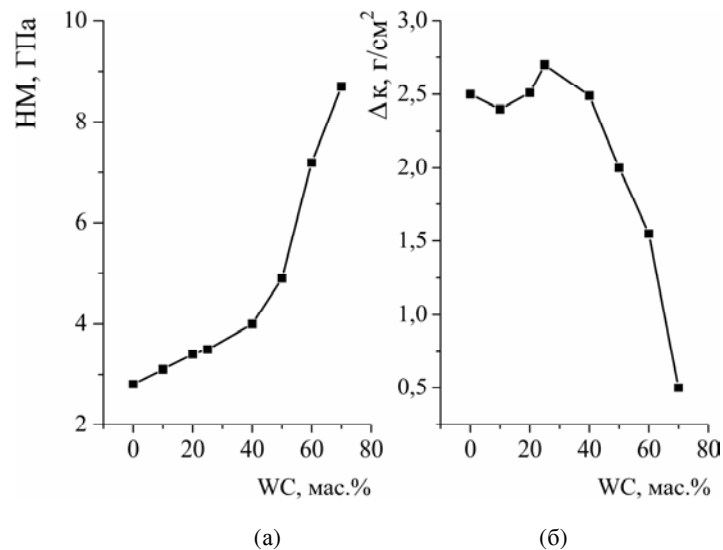


Рис. 3. Зависимость микротвердости покрытия НМ и массопереноса  $\Delta_k$  на стальную подложку электродного материала PE8418 – WC от содержания WC.

консолидации происходит химическое взаимодействие составляющих с образованием композиционного материала, который содержит две основные фазы –  $V_4C$  и  $TiV_2$ . При этом средний размер зерен основной фракции  $V_4C$  – 3–4 мкм. Фаза  $TiV_2$  с размером зерен 1–4 мкм более дисперсная, чем матрица  $V_4C$ . Исследованы микротвердость и коэффициент трещиностойкости горячепрессованных образцов. Микротвердость измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке на индентор 2Н, а коэффициент трещиностойкости определяли методом индентирования полированной поверхности при нагрузке на индентор 5 Н. Прочность на изгиб полученных горячепрессованных образцов составляет 450–750 МПа, микротвердость – 32–43 ГПа, коэффициент трещиностойкости  $K_{tc} = 4,8–5,3 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ .

Подложкой служили титановый сплав ВТ5 и сталь 45. Как известно, карбид бора характеризуется значительной химической активностью в отношении переходных металлов, что приводит к образованию в процессе их взаимодействия боридов. При взаимодействии карбида бора с титаном образуются бориды титана, которые имеют наибольшую среди боридов переходных металлов твердость, и поэтому эффективность упрочнения титана больше, чем других металлов, например железа. Однако стальные детали часто используются в машинах и приборах, что и обуславливает выбор материалов подложки. Процесс электроискровой обработки проводили на установке ЭЛИТРОН-24А при следующих режимах: энергия единичного импульса – 0,07–1,1 Дж, емкость накопительных конденсаторов – 80–300 мкФ, частота импульсов – 125–390 Гц, длительность процесса – 5 мин. Оценивали эрозию анода  $\Delta_a$ , привес катода  $\Delta_k$  и коэффициент переноса  $K = \Delta_k/\Delta_a$ .

Установлено, что, хотя карбид бора не отно-

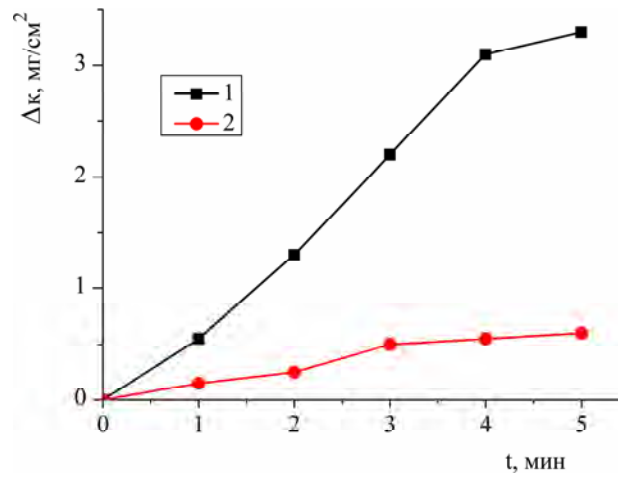
сится к электропроводящим материалам, примеси боридов титана делают этот материал пригодным для модифицирования поверхностных слоев титанового сплава и стали методом электроискрового легирования. На их поверхностях формируются защитные покрытия.

Приведенные на рис. 4 зависимости прироста массы катода от продолжительности электроискровой обработки титановой подложки материалом  $V_4C-TiV_2$  свидетельствуют о достаточно высоких релаксационных возможностях материала покрытия, по крайней мере на уровне тех, что присущи твердосплавным покрытиям.

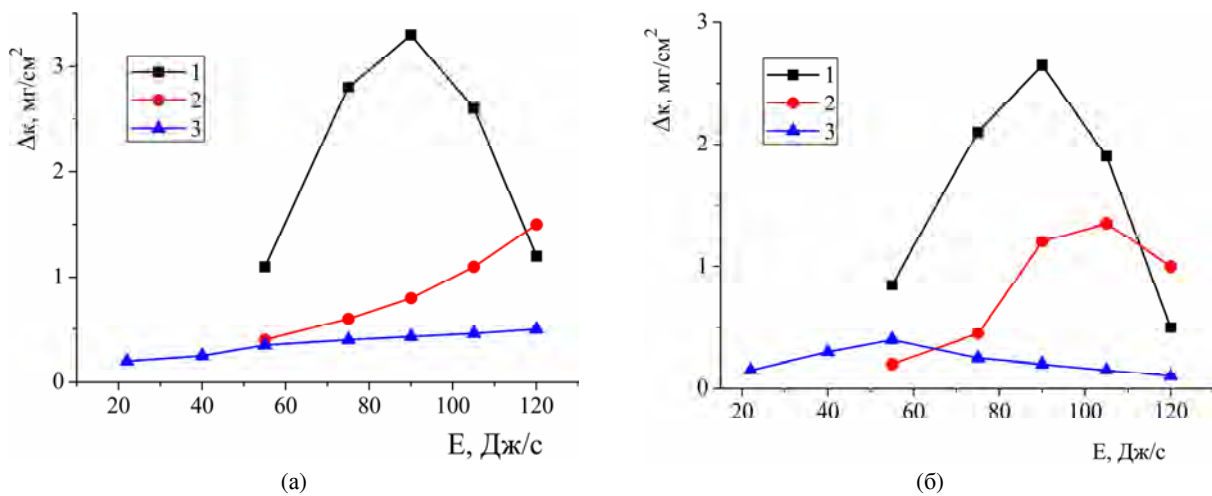
Было исследовано влияние энергетических параметров процесса электроискрового легирования на особенности формирования защитных покрытий на подложках из титанового сплава и стали. С учетом того факта, что при изменении энергии единичного импульса изменяется и частота импульсов, на рис. 5 приведены зависимости эрозионных свойств керамического композиционного материала от общей энергии, выделяемой в искровом промежутке за одну секунду.

Повышение мощности режима обработки металлических подложек приводит к существенному росту эрозии анода из композиционного материала  $V_4C-TiV_2$ . При увеличении емкости накопительных конденсаторов возрастает интенсивность эрозии. Зависимости массопереноса материала анода на подложки из титанового сплава от энергетических параметров процесса обработки практически аналогичны эрозии анода, и только для режима с максимальным энерговыделением в искровом промежутке характер зависимости нарушается. Это связано с тем, что при повышении энергии обработки существенно увеличивается размер продуктов эрозии материала анода, и при  $E > 100 \text{ Дж/с}$  они имеют осколочную форму и практически не закрепляются на подложке. При упрочнении стальной подложки такая зависимость прироста массы катода от  $E$





**Рис. 4.** Кинетическая зависимость прироста массы катода при упрочнении титанового сплава ВТ5 электродом из сплава  $V_4C-TiV_2$  при энергии импульса 0,75 (1) и 0,22 Дж (2).



**Рис. 5.** Зависимость прироста массы катода  $\Delta k$  от мощности режима обработки титанового сплава ВТ5 (а) и стали 45 (б) при емкости накопительных конденсаторов 300 (1), 150 (2) и 80 мкФ (3).

характерна для всех режимов обработки. Это свидетельствует о том, что процесс активного разрушения структур на поверхности керамического материала в данном случае начинается при меньшей энергии, то есть они имеют значительно более низкие механические характеристики по сравнению с теми, которые образуются при обработке титана. Во всех случаях сплошность покрытия составляла приблизительно 70%, и на рабочих поверхностях металлических подложек существовали два слоя модифицированного материала: первый – покрытие, сформированное в результате закрепления на подложке жидкофазных или дисперсных оплавленных твердофазных продуктов эрозии материала анода, второй – зона высокотемпературного химического взаимодействия материалов анода и катода. Толщина первого слоя – 10–20 мкм, твердость при нагрузке на индентор 1 Н составляла примерно 40 ГПа при обработке титанового сплава и 6,5 ГПа – при обработке стальной подложки. Толщина второго слоя на титане достигает 100 мкм, а твердость – 10 ГПа, что в 4 раза превышает твердость материала подложки. При обработке стальной подложки толщина второго слоя значительно мень-

ше, а его твердость превышает твердость самого покрытия и составляет 10–12 ГПа. Коэффициент переноса  $K$  составлял 14–16%.

Исследования морфологии поверхности электродов показали, что, начиная с первых циклов процесса искровой обработки, на рабочих поверхностях анода и катода формируется вторичная структура. На поверхности легирующего электрода (композиционного материала  $V_4C-TiV_2$ ) это слой толщиной до 50 мкм, состоящий из оплавленных продуктов химического взаимодействия керамики с материалом подложки. На рабочей поверхности легирующего электрода наблюдаются многочисленные сферические образования, состав которых, по данным локального рентгеноспектрального анализа, отвечает составу  $TiV_2$ , а количество этих образований значительно превышает содержание диборида титана в материале. Появление образований – следствие процессов интенсивного выброса материала подложки в направлении поверхности анода и непосредственного контакта разогретых до высоких температур микрообъемов электродных материалов. Вторичная структура рабочей поверхности материала анода характеризуется раз-

витым рельефом.

Структурные исследования, выполненные на растровом электронном микроскопе, показали, что обработанная поверхность характеризуется развитым рельефом (рис. 6). Высота неровностей достигает 200 мкм при максимальной интенсивности электрического разряда и снижается при ее уменьшении. До 50% площади поверхности покрыто оплавленным титаном, в котором содержатся частицы боридов титана или карбида бора размером менее 10 мкм. Толщина такого слоя достигает 100 мкм. Примерно 50% плоскости поверхности – это скопление частиц карбида бора и боридов титана, а также мелких (обычно круглых) частиц титана. Для всех режимов обработки характерен ее рельеф остается неизменным.

По данным рентгенофазового анализа, основной фазой, которую содержит защитное покрытие на титане, является  $TiB_2$ . Кроме нее, обнаружены фазы  $B_4C$ ,  $TiC_xNy$ . Параметры кристаллической решетки фазы  $TiC_xNy$ , второй по содержанию, наиболее близкие структуре с составом  $x = 0,3$ ,  $y = 0,7$ . Количество этой фазы увеличивается при ослаблении режима искровой обработки (примерно с 5 до 20 мас.%). Согласно распределению углерода по сечению покрытия, эта фаза расположена преимущественно в верхнем слое. Количество титана уменьшается при увеличении энергии импульса и толщины покрытия. Количество фазы  $B_4C$  в последнем намного меньше, чем в материале легирующего электрода, что указывает на его диссоциацию (или преобразование). На гладких (оплавленных) участках поверхностного слоя наблюдаются двухфазные зоны, в которых основная фаза скорее всего представлена диборидом титана, а вторая фаза, имеющая вид игло- или шарообразных выделений, – соединением  $TiC_xNy$ .

Верхний слой покрытия с максимальной концентрацией бора обычно отделен от более глубоких слоев четкой границей или прослойкой пористого материала. Такие особенности структуры позволяют считать, что этот слой образуется в результате наплавки (набрызга) материала анода и осаждения (приварки) продуктов его разрушения. Более глубокие слои, в которых наблюдаются монотонное уменьшение количества бора и углерода и увеличение содержания титана, могут формироваться из материала подложки в условиях его плавления или сильного нагрева.

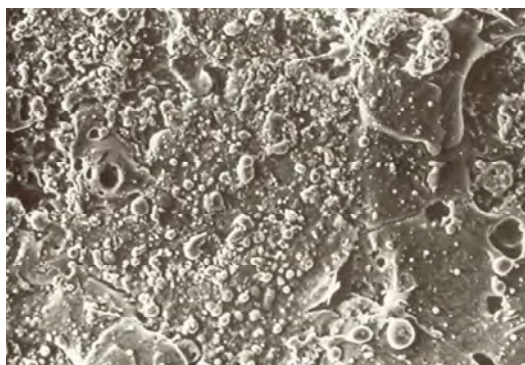
По данным рентгеноспектрального анализа, содержание бора в верхнем слое защитного покрытия максимально. Таким же образом изменяется количество элементов электродного материала в покрытии при обработке стальной подложки. Покрытие на стали отличается большей однородностью; в нем обнаружены фазы  $TiCN$ ,  $Fe_2N$ ,  $B_4C$ ,  $Fe$ , а прослойка между покрытием и сталью имеет значительно меньшую толщину.

Так как температура плавления титанового сплава значительно ниже температуры плавления керамики и процесс формирования покрытия происходит в результате действия электрического разряда на единицу поверхности, в ряде случаев можно наблюдать формирование многослойных покрытий, в которых титановый слой находится между двумя слоями керамического материала. Однако чаще имеет место следующее расположение: подложка – зона термического влияния и химического взаимодействия – керамическое покрытие. Значительное содержание металла в защитном покрытии обуславливает его высокие релаксационные свойства.

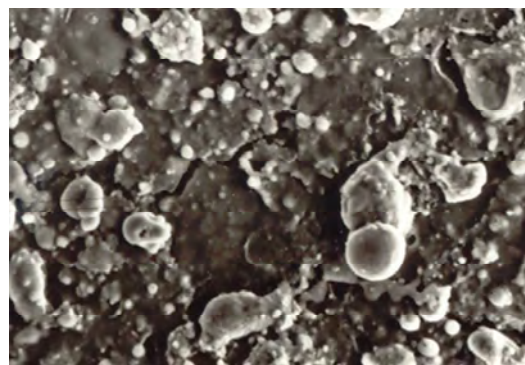
На основе данных об эрозионных свойствах электронно-микроскопических, металлографических и дюрOMETрических исследований нами предложены модель разрушения керамического материала в процессе искрового разряда и механизм формирования защитных покрытий. Согласно ей материал анода (керамика  $B_4C-TiB_2$ ) эродирует как в твердой, так и в жидкой фазах. При этом с поверхностей электродных материалов эродируют как исходные материалы, так и вторичные структуры, образующиеся на них в первые моменты электроискровой обработки. При энергии единичного разряда до 0,5 Дж именно вторичные структуры обуславливают закономерности процессов эрозии и массопереноса. При большей энергии разряда с поверхности электрода–анода эродируют частицы исходного материала с покрытием из вторичных структур. Твердофазные продукты эрозии имеют размер от 0,1 до 1 мм (в зависимости от энергетических параметров процесса электроискровой обработки). Крупные частицы практически не закрепляются на подложке. В то же время оплавленные или расплавленные частицы материала анода достигают поверхности катода, взаимодействуют с расплавленными микрообъемами металлической подложки и в процессе совместной кристаллизации формируют защитное покрытие, в котором содержание материала подложки достигает 50%, а частицы карбида бора, боридов титана или соединений железа неравномерно размещаются в металлической матрице.

Для оценки эффективности процесса электроискровой обработки титанового сплава керамическим материалом  $B_4C-TiB_2$  исследовали износостойкость обработанных поверхностей в условиях абразивного изнашивания. Испытания проводили по стандартной методике на установке Х4-Б [13] (абразив – карбид кремния КЗ 7, давление в зоне контакта – 1 МПа, эталон – необработанный материал подложки). Защитные покрытия наносили на поверхность металлического кубика размером 10x10x10 мм, а далее из него вырезали образцы размером 1,78x1,78x





(а)



(б)

**Рис. 6.** Вид поверхности покрытия из материала  $V_4C-TiB_2$  после эрозионной обработки титановой подложки ( $E = 0,52$  Дж): x 500 (а) и x 2000 (б).

x10 мм, один торец которых имел износостойкое покрытие. Испытания показали, что износостойкость стальных поверхностей, упрочненных керамическим материалом  $V_4C-TiB_2$  методом электроискрового легирования, возрастает в 1,5–2 раза, а титановых образцов – в 3–4 раза.

## ВЫВОДЫ

1. Показано, что за счет технологии изготовления и состава можно создавать высокоэффективные с точки зрения эрозионных свойств электродные материалы. Разработаны новые электродные материалы и технологии их изготовления из металлических сплавов систем Ni-Cr-Al, легированных Si, Ti, Mn и Co, композиции на основе стали PE 8418 (Ni-Ni<sub>3</sub>B-Cu-Si), содержащие тугоплавкие карбиды (WC, TiC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>) и сплавы  $V_4C-TiB_2$ .

2. Установлены кинетические зависимости электроэрозии и массопереноса разработанных материалов, на базе которых проведена оптимизация технологии электроискрового легирования металлических поверхностей, что позволило значительно повысить эффективность процесса легирования.

3. Исследование фазового состава и структуры разработанных электродных материалов на основе никеля показало, что легирование базового сплава Ni-Cr-Al добавками Si, Ti, Mn, Co не меняет эвтектического характера структуры. Примеси Si и Ti повышают микротвердость сплава на 10–12%, а Mn и Co не влияют на нее. Получены покрытия из стали PE8418-WC толщиной до 5 мм.

4. Установлено, что при упрочнении металлических поверхностей с использованием электродов из сплава  $V_4C-TiB_2$  получены покрытия толщиной до 100 мкм, твердостью 32–40 ГПа и высокой износостойкостью.

5. Исследованы структура, фазовый состав и функциональные свойства электроискровых покрытий на сталях и титане. Установлено, что из-

носостойкость электроискровых покрытий на стали 30ХГСА, полученных с использованием разработанных металлических сплавов, в 3–4 раза выше, чем стали 30ХГСА без покрытия. Электроискровое легирование этими сплавами стали 45 повышает ее жаростойкость в 3–5 раз, а титанового сплава ВТ6 – в 4 раза.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Paustovskii A.V., Tkachenko Yu.G., Alfintseva R.A., Kirilenko S.N. and Yurchenko D.Z. Development of Electrode Materials for Electrospark Hardening and Reconditioning of Worn-out Surfaces: The Structure and Properties of the Coatings. *Surf. Eng. and Appl. Electrochem.* 2011, **47**(2), 126–131.
2. Симс Ч.Т., Столоффа Н.С., Хагель Ц.К. *Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок.* М.: Металлургия, 1995. 384 с.
3. Grünling H.W., Bauer R. The Role of Silicon in Corrosion-resistant High Temperature Coatings. *Thin Solid Films.* 1982, **95**(1–3), 3–20.
4. Коломыйцев П.Г. *Жаростойкие диффузионные покрытия.* М.: Металлургия, 1979. 272 с.
5. Elliot and Hampton A.F. The Influence of Ternary Additions of W, Mo, Ti, Ta, and Nb on the Isothermal and Cyclic Oxidation of Ni-10Cr Alloy. *Oxid. Met.* 1980, **14**(5), 449–468.
6. Irving G.N., Stringer J. and Whittle D.P. Effect of the Possible fcc Stabilizers Mn, Fe, and Ni on the High-temperature Oxidation of Co-Cr alloys. *Oxid. Met.* 1974, **8**(6), 393–407.
7. Косицын С.В., Литвинов В.С., Катаева Н.В., Архангельская А.А. Структурная и фазовая стабильность жаростойких ( $\beta+\gamma$ ) сплавов системы Ni-Co-Cr-Al. *ФММ.* 1990, (9), 114–122.
8. Ткаченко Ю.Г., Ковальченко М.С., Бритун В.Ф., Бовкун Г.А., Юрченко Д.З. Получение, свойства и эрозионные характеристики композиционных материалов  $V_4C-Al$ . *Порошковая металлургия.* 2009, (1/2), 78–85.
9. Подчерняева И.А., Панасюк А.Д., Лавренко В.А. и др. Структура и свойства композиционных элект-

- роискровых, лазерных и магнетронных покрытий из материала  $\text{AlN-TiB}_2$ . *Порошковая металлургия*. 2001, (9/10), 69–77.
10. Тепленко М.А., Подчерняева И.А., Панасюк А.Д. и др. Структура и износостойкость покрытий на титановом сплаве из материала  $\text{AlN-ZrB}_2$ . *Порошковая металлургия*. 2002, (3/4), 48–57.
  11. Полотай В.В. Машины для испытания на трение и износ. *Технология и организация производства*. 1970, (6), 86–88.
  12. Колесниченко Л.Ф., Полотай В.В., Заболотный В.В. Методика изучения трения и износа металло-керамических материалов. *Порошковая металлургия*. 1970, (3), 61–66.
  13. Хрущов М.М. О стандартизации одного из методов испытания на абразивное изнашивание. Методы испытания на изнашивание. М.: Изд. АН СССР, 1962. С. 40–47.

*Поступила 24.01.12*

### Summary

Under investigation are structure and phase composition of the Ni-Cr-Al alloys doped with Si, Ti, Mn, and Co. In the doped alloys eutectic three-phase structure has been found. Doping with Si and Ti increases microhardness and wear resistance of alloys. The highest mass transfer rate (0.75) during the electric-spark doping is observed for the Co-containing alloy. Coatings with the doped alloys provide higher wear resistance than coatings from the basic Ni-Cr-Al alloy. Heat resistance of steel 45 increases after electric-spark doping with Si-, Ti-, Mn-, and Co-containing alloys in 4, 4.3, 5.1, and 4.6 times, respectively. The authors have developed electrode materials for the electric-spark recovering of the component parts on the base of PE8418 (Ni-Ni<sub>3</sub>B-Cu-Si) alloy with additions of titanium carbide, chromium carbide, and tungsten carbide, which allowed making coatings up to 5 mm thick. The paper presents the results of the study of erosion properties of the B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> alloys fabricated by reaction sintering during hot pressing of the B<sub>4</sub>C-TiO<sub>2</sub> powder mixtures and used as electrode materials for electric-spark hardening of titanium surfaces. Investigations have demonstrated that in the surface layers of the electrode materials, under the impact of the electrical discharge, the content of the boron carbide decreases significantly while the content of the titanium boride increases, and new phases (TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, TiO<sub>2</sub>, Ti) appear. Just those components are transferred to the surface of the titanium alloy and form protective coating of high hardness (32–43 GPa) and wear resistance, up to 100 μm thick. The developed materials are promising as electrode materials for electric-spark doping of constructional steels and titanium alloys.