

---

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ

---

А.Д. Верхотуров<sup>\*</sup>, В.П. Лунева<sup>\*\*</sup>, Т.В. Глабец<sup>\*\*\*</sup>, А.В. Козырь<sup>\*\*</sup>, С.А. Демин<sup>\*\*\*</sup>, В.Н. Бруй<sup>\*</sup>

### СВОЙСТВА И ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОИСКРОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА СТАЛИ 45 ТУГОПЛАВКИМИ d-МЕТАЛЛАМИ

*<sup>\*</sup>Институт материаловедения ХНЦ ДВО РАН,  
ул. Тихоокеанская, 153, г. Хабаровск, 680042, Россия*

*<sup>\*\*</sup>Благовещенский государственный педагогический университет,  
ул. Ленина, 104, г. Благовещенск, 675000, Россия*

*<sup>\*\*\*</sup>Дальневосточный военный институт,  
ул. Ленина, 224, г. Благовещенск, 675000, Россия*

#### Введение

Известно [1–4], что при электроискровом легировании (ЭИЛ) сталей тугоплавкими металлами наиболее благоприятные условия формирования измененного поверхностного слоя наблюдаются при использовании в качестве легирующих материалов металлов, образующих неограниченные твердые растворы с металлом подложки. Однако при достаточно длительном процессе ЭИЛ этими металлами (V, Cr, Co, Ni) кривые изменения массы катода во времени имеют тенденцию к снижению [3, 4]. Это связано с тем, что электроискровое легирование осуществляется, как правило, на воздухе, температура рабочей поверхности анода достигает высоких значений (~1000°C), что вызывает образование хрупких оксидов, нитридов, которые разрушаются при длительном ЭИЛ.

Можно предположить, что металлы, обладающие высокой жаростойкостью, более эффективны для формирования измененного поверхностного слоя (ИПС).

Таким образом, целью настоящего исследования являлось определение влияния физико-химических свойств и особенно степени подверженности окислению при высоких температурах (~1000°C) в воздушной среде легирующих материалов, в частности тугоплавких металлов IV – VI групп и металлов подгруппы железа на свойства покрытий, сформированных методом ЭИЛ на стали 45.

#### Методика эксперимента

Электроискровое легирование осуществляли на воздухе на установке для упрочнения и восстановления деталей машин и режущего инструмента IMES–01-2, разработанной и выполненной Институтом материаловедения ХНЦ ДВО РАН [1] на воздухе при энергии импульса  $E = 0,512$  Дж и частотой импульсов 400 Гц с удельной длительностью 1 мин/см<sup>2</sup>.

В качестве материалов катода использована сталь 45, а анода – переходные металлы IV – VI групп, кобальт, никель. Катод изготовлен в форме цилиндра с площадью торцевой поверхности 1 см<sup>2</sup>. Аноды имели цилиндрическую форму с заостренным концом, что обеспечивало более интенсивную эрозию при ЭИЛ.

Кинетику процессов эрозии и формирования легированного слоя оценивали гравиметрическим методом. Удельная эрозия анода  $\Delta A$  и изменение массы катода  $\Delta K$  являются среднестатистическими величинами из не менее десяти измерений. Из временных зависимостей  $\Delta A$  и  $\Delta K$ , а также из суммарных величин эрозии  $\sum_{t=1}^{10} \Delta A$  и изменения массы (чаще всего привеса) катода  $\sum_{t=1}^{10} \Delta K$  определили характеристики ЭИЛ, используемые для оценки основных параметров процесса. К их числу относятся: порог хрупкого разрушения легированного слоя (ЛС)  $t_x$  – время достижения максимального значения  $m_k$  или первого отрицательного значения  $\Delta m_k$ ; время хрупкого разрушения ИПС  $t_x$ ; коэф-

коэффициент переноса материала  $k = \sum_{t=1}^{10} \Delta K / \sum_{t=1}^{10} \Delta A$ ; эффективность процесса ЭИЛ  $\gamma = \sum_{t=1}^{10} \Delta K \cdot t_x \cdot \bar{K}$ ,

где  $\bar{K}$  – среднеарифметическая величина  $k$  за время  $t_x$ ; коэффициент упрочнения  $K_{\text{упр}} = H_{\mu}^C / H_{\mu}^0$ , где  $H_{\mu}^C, H_{\mu}^0$  – микротвердость слоя и основы.

Измерения микротвердости проводили на приборе ПМТ-3, используя нагрузку 200 г и время нагружения 5 с. Выполняли не менее 30 замеров равномерно по всей площади покрытия с обработкой результатов методами математической статистики.

Шероховатость поверхности измеряли профилометром модели 283 с точностью  $\pm 5\%$ .

Рентгенофазовый анализ проводили с помощью дифрактометра «ДРОН-3М» в  $\text{CuK}\alpha$  излучении со скоростью съемки 2 об/мин.

Исследование удельного изменения массы сформированных ЭИЛ покрытий выполнено на дериватографе Q-1000 при нагревании образцов до  $1000^{\circ}\text{C}$ .

Все результаты статистически обработаны. Доверительные интервалы определены по распределению Стьюдента с надежностью 0,95.

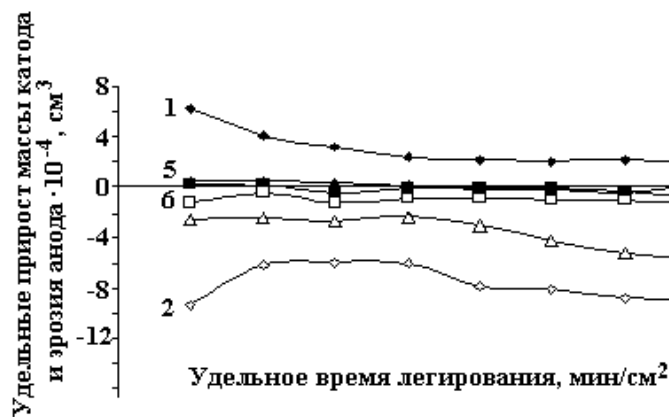
### Результаты эксперимента и их обсуждение

По характеру зависимостей привеса катода и эрозии анода можно установить достаточно четкую связь между суммарным привесом катода, эрозией анода и положением легирующего элемента в таблице Менделеева. В частности, прослеживается тенденция уменьшения этих величин в подгруппах с увеличением атомных масс металлов. Это, по-видимому, связано с тем, что количество эродированного материала анода определяется энергией атомизации металла, определяемой совокупностью физико-термических характеристик, таких как температура плавления и температура хрупкого разрушения анода, атомная теплоемкость, скрытая теплота плавления.

На рис. 1 представлены зависимости удельного привеса катодов и убыли анодов от времени обработки. Установлено, что процесс легирования во времени состоит из двух сопряженных этапов: непрерывного уменьшения привеса катода и убыли массы анода. До некоторого времени  $t_x^*$  происходят образование вторичных структур (ВС) и стабилизация этих процессов во времени, как следствие – возникновения ВС на электродах [1]. Время, по достижении которого наступает хрупкое разрушение ЛС ( $t_x$ ), определяется характером взаимодействия материалов электродов и температурой перехода материала анода в хрупкое состояние.



а



б



6

Рис.1. Удельные изменения масс катодов из стали 45 и масс анодов при ЭИЛ переходными металлами: а – IV группы, 1 –  $Ti^*$ , 2 –  $Ti$ -анод; 3 –  $Hf^*$ ; 4 –  $Hf$ -анод; 5 –  $Zr$ ; 6 –  $Zr$ -анод; б – V группы, 1 –  $V^*$ ; 2 –  $V$ -анод; 3 –  $Nb^*$ ; 4 –  $Nb$ -анод; 5 –  $Ta^*$ ; 6 –  $Ta$ -анод; в – VI и VIII групп, 1 –  $Mo^*$ ; 2 –  $Mo$ -анод; 3 –  $W^*$ ; 4 –  $W$ -анод; 5 –  $Cr^*$ ; 6 –  $Cr$ -анод; 7 –  $Ni^*$ ; 8 –  $Ni$ -анод; 9 –  $Co^*$ ; 10 –  $Co$ -анод

Наибольшие значения привеса катода и эрозии анода получены для покрытий, сформированных металлами 4-го периода, причем увеличение их значений наблюдается практически в последовательности возрастания зарядов их ядер.

На рис. 2 представлена зависимость суммарного прироста массы катода от времени обработки при ЭИЛ стали 45 молибденом. Можно отметить, что в данном случае по прошествии времени  $t_{уд} = 4$  мин/см<sup>2</sup> наблюдаются отрицательные значения удельного изменения массы катода, наступает порог хрупкого разрушения ЛС ( $t_x$ ). В соответствии с этим значения суммарного прироста массы катода снижаются до определенных значений. В этом случае после  $t_{уд} = 6$  мин/см<sup>2</sup> наблюдается отрицательное значение суммарного изменения массы катода, которое условно является началом критического хрупкого разрушения ИПС ( $T_x$ ). В случае, если уменьшения массы катода не наблюдается, время хрупкого разрушения  $t_x$  условно принято равным 10 мин/см<sup>2</sup>.



Рис. 2. Зависимость удельного и суммарного приростов массы и катода от удельного времени легирования при ЭИЛ стали 45 молибденом. 1 – удельный прирост массы катода; 2 – суммарный прирост массы катода

Исследования структур и свойств сформированных поверхностных покрытий показали, что для различных металлов, используемых в качестве легирующих материалов, обнаружены как индивидуальные проявления, связанные с их природой и теплофизическими свойствами, так и некоторые закономерности и сходства, объяснить которые можно на основе электронного и кристаллического строения. Характер формирования легированного слоя, согласно полученным авторами [2–5] резуль-

Знак \* у символов металлов означает, что соответствующие им кривые были получены при ЭИЛ стали 45 анодами из этих металлов

татов, а именно: изменение прироста катода, эрозии анодов и соответственно эффективность процесса ЭИЛ зависят от энергии легирования, поэтому нами представлены результаты легирования на одном режиме.

Исследуемые материалы по характеру взаимодействия с железом можно условно разделить на следующие группы: образующие неограниченные твердые растворы (V, Cr, Co, Ni); ограниченно растворимые в сплавах железа (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W).

Наибольшие значения времени хрупкого разрушения  $t_x$ , среднего коэффициента переноса до  $t_x$ , суммарного прироста массы катода до  $t_x$ , суммарной эрозии анода до  $t_x$  и за 10 мин, эффективности формирования ЛС и эффективности процесса ЭИЛ стали 45 получены для металлов, образующих с железом неограниченные твердые растворы – V, Cr, Co, Ni, то есть на формирование слоя (при  $t > 1$  мин/см<sup>2</sup>) оказывает влияние характер взаимодействия подложки и наносимого материала, поскольку прочность сцепления определяется их взаимной растворимостью [2, 3].

Как следует из рис. 1, для металлов, образующих ограниченные твердые растворы с железом, время  $t_x$  составляет от 2 до 10 мин, а для металлов, образующих неограниченные твердые растворы, более 10 мин. Следовательно, чем больше склонность материала анода к образованию твердых растворов с материалом катода, тем прочнее связь легированного слоя с материалом подложки.

На величину  $t_x$  оказывают влияние кислород и азот воздуха, так как из-за незначительной теплопроводности они способствуют образованию оксидов и нитридов, что приводит к изменению порога хладноломкости переходных металлов [2, 3].

По уменьшению порога хрупкого разрушения  $t_x$  при ЭИЛ стали 45 переходные металлы можно расположить в ряд: Ni > Cr > Co > V > Hf > Ti > Mo > Nb > W > Zr > Ta.

Кроме особенностей взаимодействия легирующих металлов с железом, на формирование измененного поверхностного слоя видимо, оказывают, влияние такие физические характеристики, как электросопротивление, теплопроводность, жаростойкость металла анода.

Таблица 1. Основные характеристики процесса легирования переходными металлами и металлами группы железа стали 45 ( $E=0,512$  Дж)

Легирующий металл	$t_x$ , мин	$\bar{K}$ , %	$\Sigma K \cdot 10^{-4}$ , см <sup>3</sup>	$\gamma_{лс} \cdot 10^{-4}$ , см <sup>3</sup> /мин	$T_x$ , мин	$\Sigma A \cdot 10^{-4}$ , см <sup>3</sup>	$\Sigma A \cdot 10^{-4}$ за 10 мин, см <sup>3</sup>	$\gamma_{ипс} \cdot 10^{-4}$ , см <sup>3</sup> /мин
Ti	4	26	18,7	19,7	> 10	71	128	48,6
Zr	3	20	2,6	1,56	10	13	50,8	5,2
Hf	5	35	0,88	1,57	8	2,45	10,6	2,46
V	> 10	30,4	25	76	> 10	82	82	76
Nb	4	14	1,4	0,8	9	10	43,6	1,8
Ta	2	22	0,42	0,18	3	1,9	8,5	0,32
Cr	> 10	88	35,9	315	> 10	41,2	41,2	315
Mo	4	25	6	6,2	9	15,2	56	12,6
W	4	18	0,5	0,32	9	2,8	5,4	0,81
Ni	> 10	86	33,8	290	> 10	39,5	39,5	290
Co	> 10	74	25,5	189	> 10	34,5	34,5	189

Из табл. 1 следует, что наиболее низкий коэффициент переноса  $\bar{K}$  и невысокое значение  $t_x$  у металлов Zr, Nb, W, Ta. Это обусловлено хрупким разрушением вторичной структуры на аноде. У ниобия, например, низкий коэффициент переноса (14%), невысока и эффективность формирования легированного слоя, что связано с образованием при повышенной температуре малоустойчивых субоксидов, образующихся преимущественно у межзеренных границ, и дефектов, которые разрушаются уже при температуре 600°C. У тантала коэффициент переноса несколько выше, но  $t_x = 2$  мин/см<sup>2</sup>, что вызвано аналогичными причинами [6]. Соответственно прирост массы катода наименьший, что обусловлено также небольшой эрозией анода, так как температура плавления тантала высокая.

У вольфрама скорость окисления при температурах 800–1000°C достаточно высока, кроме того, образующийся на поверхности анода WO<sub>3</sub>, о чем свидетельствуют результаты рентгенофазового исследования рабочих поверхностей электродов, не имеет защитных свойств, так как оксиды вольфрама сравнительно летучи [7]. Вольфрам с железом практически не образует твердых растворов, и это ухудшает условия формирования ИПС на катоде (сталь 45). Кроме того, в соответствии с результатами рентгенофазового анализа на поверхности всех легирующих металлов во вторичной структуре имеются  $\alpha$ -Fe, интерметаллиды, нитриды, оксиды (табл. 2). Присутствие примеси железа в воль-

фраме снижает его жаростойкость [7], так же как наличие интерметаллидов и нитридов. Хотя при 500<sup>0</sup>С нитриды всех переходных металлов и металлов группы железа окисляются, кроме более стойких у титана и тантала, нитриды которых окисляются при 800<sup>0</sup>С и выше [8, 9].

Цирконий, несмотря на высокую температуру плавления, при 3000С образует аморфные оксиды со значительной дефектностью, чему способствует образование ZrN, который при 425<sup>0</sup>С размягчается. Для циркония при температуре до 600<sup>0</sup>С и на начальных стадиях нагрева характерны невысокая скорость окисления и образование оксидов с достаточно высокими защитными свойствами, затем, при более высоких температурах, скорость окисления увеличивается и наступает быстрое разрушение циркониевого покрытия как результат напряжений, вызванных выделением кристаллов ZrO<sub>2</sub> и ZrN. Окалина начинает отслаиваться, появляются частицы хрупкого разрушения. В результате – небольшое  $t_x$  (3 мин) невысокий прирост массы катода.

По имеющимся данным [8], титан окисляется с меньшей скоростью, чем цирконий, даже в начальный период окалина на нем образуется более тонкая, чем на цирконии. Однако при температурах выше 900<sup>0</sup>С в связи с конденсацией вакансий в окалине из рутила происходит заметное окисление титана. Негативную роль играет  $\alpha$ -Fe, интерметаллиды (табл. 2), присутствие которых во вторичных структурах снижает жаростойкость титана, поэтому время хрупкого разрушения  $t_x$  невысоко (4 мин). Но коэффициент переноса у Ti выше, чем у Zr; Nb, Ta и суммарный прирост массы катода до  $t_x$  значительно превосходит соответствующие показатели у вышеперечисленных металлов (табл. 1).

При легировании гафнием время хрупкого разрушения составляет 5 мин, коэффициент переноса материала анода на катод до  $t_x$  несколько выше, чем у титана и циркония. При средних температурах в течение небольшого промежутка времени на гафнии с небольшой скоростью образуются достаточно устойчивые оксиды. При температурах 1000<sup>0</sup>С, 1200<sup>0</sup>С резко увеличивается скорость образования окарины, а по мере появления примесей – железа, интерметаллидов, нитридов (табл. 2) окисление принимает аномальный характер. В поверхностном слое образуются дефектные, хрупкие оксиды [9–11]. Этим, вероятно, можно объяснить тот факт, что коэффициент переноса (35%) до  $t_x$  выше, чем у циркония, но суммарный привес катода до  $t_x$  небольшой.

При ЭИЛ стали 45 электродами из молибдена происходит значительная эрозия анода, при этом коэффициент переноса равен 25%, что, видимо, связано с особенностями окисления на воздухе. Оксиды молибдена имеют самые слабые защитные свойства по сравнению с другими оксидами металлов. Согласно кинетическим кривым окисления Mo уже при температуре 800<sup>0</sup>С наблюдаются аномальное окисление, а также достаточно сильное испарение оксидов [10, 12, 13] и соответственно интенсивная убыль анода. Однако эффективность процесса легирования молибденом несколько выше, чем вольфрамом, танталом, ниобием, гафнием, что, вероятно, объясняется следующим. В первые минуты легирования перенос молибдена на катод достаточно высок. Это происходит, возможно, до момента, пока температура анода не достигнет температуры интенсивного окисления. Удельное электросопротивление у молибдена невысокое (5,4 Ом·см) при достаточно высокой теплопроводности. Вероятно, поэтому температура анода 900<sup>0</sup>С и выше достигается спустя некоторое время, после чего устанавливается стабильный массоперенос материала анода на катод.

Металлы, образующие неограниченные твердые растворы с железом, кроме того, обладают еще и достаточно высокой жаростойкостью. Из табл.1 видно, что высокий коэффициент переноса материала анода на катод (86%), суммарный привес катода (33,8 см<sup>3</sup>) и эффективность процесса легирования (290 см<sup>3</sup>/мин) наблюдаются в случае использования никеля в качестве легирующего металла. Известно, что никель обладает высокой жаростойкостью из-за прочного сцепления его оксидов с поверхностью металла и малой ионной проницаемости оксидной пленки, тормозящей диффузию [9–13]. На кинетических кривых окисления никеля [6] видно, что при 1200<sup>0</sup>С скорость образования окарины мала, и, так как присутствие железа во вторичных структурах повышает жаростойкость, это приводит к образованию оксидов никеля [11, 13].

У кобальта параметры процесса формирования ИПС (коэффициент переноса, суммарный привес катода, эффективность формирования легированного слоя,  $\gamma_{\text{ИПС}}$ ) ниже, чем у никеля и хрома. Объяснить, видимо, это можно тем, что при нагреве кобальта на воздухе выше 300<sup>0</sup>С он начинает медленно окисляться, но при 900<sup>0</sup>С и выше окисление идет быстрее. Низшие оксиды у кобальта достаточно устойчивы, высшие – менее стойки. У кобальта по отношению к другим тугоплавким металлам относительно низкое электросопротивление (9,7 Ом·см) и средняя величина теплопроводности, поэтому разогревание электрода (анода) происходит не слишком быстро. Но, как уже отмечалось, кобальт образует неограниченный твердый раствор с железом. Этим объясняются достаточно высокие параметры эффективности формирования ИПС.

Хром очень стоек к газовой коррозии при высоких температурах [13]. Оксидные пленки достаточно прочные, то есть хром обладает высокой жаростойкостью, но наличие элементов внедрения

приводит к некоторому снижению жаростойкости. И, как следствие, при легировании стали 45 хромом наблюдаются достаточно высокие характеристики формирования ИПС (коэффициент переноса 88%, эффективность процесса легирования 315 см<sup>3</sup>/мин).

Несколько ниже те же показатели у ванадия, хотя он тоже образует неограниченный твердый раствор с железом. При температурах ниже 450<sup>0</sup>С скорость окисления ванадия очень мала. При достаточно высоких температурах она увеличивается, причем образующиеся оксиды обладают термодинамической устойчивостью. Низшие оксиды более устойчивы, чем высшие. Они имеют решетку, связь в которой считается переходной между металлической и ионной. Переход от низших к высшим оксидам происходит в достаточно большом температурном интервале [8, 12]. Вероятно поэтому наибольший привес катода наблюдается в начале легирования. Теплопроводность у ванадия ниже, чем у никеля, кобальта, хрома, а электросопротивление (19 Ом·см) выше. Таким образом, анод, видимо, нагревается сильнее, чем у вышеперечисленных металлов.

Уменьшение прироста массы катода наблюдается в следующем порядке: Ti–Zr–Hf у металлов IV группы, V–Nb–Ta – у металлов V группы, Cr–Mo–W – у металлов VI группы, что также не противоречит ранее полученным данным [2–5].

Это, по-видимому, связано с тем, что количество эродированного материала анода определяется энергией атомизации металла, определяемой совокупностью физико-термических характеристик, таких как температура плавления анода, атомная теплоемкость, скрытая теплота плавления и испарения. Периодичность изменения этих характеристик аналогична во всех подгруппах и связана с электронным строением атомов и кристаллическим строением простых веществ [14].

В то же время повышение эрозии анода связано с такой важной химической характеристикой рассматриваемых металлов, как активность при высоких температурах к взаимодействию с кислородом и азотом воздуха. Растворение кислорода в поверхностных слоях катода и образование оксидов приводят к их разрушению при длительном ЭИЛ, вследствие чего снижается коэффициент переноса и ухудшается качество слоя, например у Ti.

Итак, для ЭИЛ переходными металлами наибольшая эффективность процесса ( $\gamma_{лс}$  и порог хрупкого разрушения легированного слоя  $t_x$ ) реализуется в случае образования электродами неограниченных твердых растворов и для легирующих металлов с достаточно высокой жаростойкостью, в частности наибольшие  $\gamma_{лс}$  и  $t_x$  отмечались для Cr, Ni, Co и V.

Для определения структуры легированного слоя проведен рентгенографический анализ как поверхности, созданной электроискровым легированием на стали 45, так и анодных материалов.

Сформированные поверхностные слои в основном состоят из карбидов и интерметаллидов железа и легирующего материала, реже – оксидов. В большинстве сформированных покрытий обнаружено  $\alpha$ -Fe, у хромовых и кобальтовых –  $\gamma$ -Fe. Сам же материал в легированном слое присутствует в случае образования неограниченных растворов с железом (кроме ванадия) и в случае легирования цирконием и гафнием.

Таблица 2. Результаты рентгенофазового исследования электродов после ЭИЛ стали 45 переходными металлами ( $E=0,512$  Дж,  $I=2,2A$ )

Легировующий металл	Катод	Анод
Ti	$\alpha$ - Fe, TiO, Fe-C, FeTi, Fe <sub>2</sub> Ti	$\alpha$ - Fe, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> Ti, Ti, TiN
Zr	$\alpha$ - Fe, ZrO <sub>2</sub> , Zr ( $\omega$ фаза), Fe Zr <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Zr, $\alpha$ - Fe
Hf	$\alpha$ - Fe, Fe <sub>2</sub> Hf, Hf, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeC	Hf O <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Hf, $\alpha$ - Fe,
V	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeV, V <sub>2</sub> C	FeV, $\alpha$ - Fe, VN, VO
Nb	$\alpha$ - Fe, $\gamma$ - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe Nb, Fe <sub>3</sub> Nb <sub>2</sub> C	$\alpha$ - Fe, Fe <sub>4</sub> N, Nb, Nb N, Fe NbO <sub>4</sub>
Ta	$\alpha$ - Fe, Ta <sub>2</sub> C, Fe <sub>3</sub> Ta <sub>3</sub>	$\alpha$ - Fe, Ta, Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Cr	Cr, CrN, Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> C, $\gamma$ - Fe	$\alpha$ - Fe, Cr, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Mo	Fe <sub>2</sub> Mo, Fe <sub>2</sub> C	$\alpha$ - Fe, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MoO <sub>3</sub> , Fe <sub>4</sub> N, Mo
W	$\alpha$ - Fe, Fe <sub>3</sub> W <sub>3</sub> C	$\alpha$ - Fe, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>4</sub> N, W, WO <sub>3</sub>
Co	$\gamma$ - Fe, Co, FeC	$\gamma$ - Fe, Co, CoO, Co <sub>2</sub> N
Ni	Ni, NiC	$\alpha$ - Fe, Ni, NiO, Fe <sub>4</sub> N

Наличие карбидов в поверхностных слоях образцов обусловлено, видимо, тем, что переходные металлы на стальной подложке в жидком состоянии активно взаимодействуют с углеродом, со-

держаться в стали. Наиболее благоприятные условия формирования слоя возникают при ЭИЛ металлами, образующими с материалом подложки интерметаллиды – покрытия характеризуются повышенной твердостью (табл. 2).

Металлографические исследования показали, что наибольшие сплошность и минимальная пористость слоя достигаются при легировании хромом, никелем, кобальтом, ванадием (табл. 3).

Таблица 3. Физико-механические характеристики электроискровых покрытий на стали 45 переходными металлами ( $E = 0,512$  Дж,  $I = 2,2$  А)

Легировующий металл	Микротвердость, МПа	Толщина, мкм	Коэффициент упрочнения	Сплошность, %	Пористость, %	Шероховатость, мкм
Ti	10300	15-31	4	67	14	3,8
Zr	9860	12-29	3,8	50	11,5	3,4
Hf	8380	14-26	3,3	72	8,2	3,1
V	7940	16-37	3,1	91	10,2	2,36
Nb	7500	12-30	2,9	54	22	2,95
Ta	7300	10-25	2,8	52	15	3,3
Cr	8460	18-58	3,3	100	9,2	4,1
Mo	8540	9-26	3,29	57	17	3,8
W	9100	7-30	3,5	78	18	3,9
Ni	5920	18-70	2,3	100	6,8	4,3
Co	6320	15-56	2,5	99	7,2	3,8

Наличие карбидов в поверхностных слоях образцов обусловлено, видимо, тем, что переходные металлы на стальной подложке в жидком состоянии активно взаимодействуют с углеродом, содержащимся в стали. Наиболее благоприятные условия формирования слоя возникают при ЭИЛ металлами, образующими с материалом подложки интерметаллиды – покрытия характеризуются повышенной твердостью (табл. 2).

Из представленных результатов таблицы 3 видно, что коэффициент упрочнения легированного слоя в общем случае уменьшается от металлов IV группы к металлам VI группы и металлам группы железа. Высокие значения коэффициента упрочнения у металлов IV группы, вероятно, можно объяснить их склонностью к образованию фаз внедрения, характеризующихся повышенной твердостью (карбиды, оксиды, интерметаллиды).

Легирование стали 45 металлами Ti, Zr, Hf приводит к образованию в поверхностном слое за счет кислорода воздуха оксидных фаз, характеризующихся значительной долей ковалентности связи. Для металлов VI группы эти фазы рентгенофазовым исследованием не фиксируются.

По результатам металлографического исследования установлено, что покрытие состоит из поверхностного слоя, белого слоя, зоны термического воздействия искровых разрядов, толщина которых увеличивается при увеличении энергии воздействия. Рентгенофазовый анализ образцов (табл. 2), легированных титаном, показал наличие твердого раствора железа в титане. При легировании цирконием и гафнием выделены интерметаллиды соответственно циркония и гафния и их оксиды.

При легировании ниобием обнаружены следы железа, интерметаллид и карбид ниобия. В слоях, образованных танталом, также присутствуют карбид тантала  $Ta_2C$  и интерметаллид.

При исследовании образцов, легированных хромом, выявлены нитриды хрома, карбид хрома, что объясняет достаточно высокий коэффициент упрочнения поверхностей. При легировании молибденом покрытия представляют собой интерметаллид молибдена и карбид железа. Коэффициент упрочнения при этом достаточно высокий. Покрытие, полученное легированием подложки вольфрамом, представляет собой смесь двух фаз:  $\alpha-Fe$  и  $Fe_3W_3C$ . Микротвердость белого слоя этого покрытия выше, чем у металлов V и VI групп.

Коэффициент упрочнения кобальтом стали 45 низкий (2,5) относительно коэффициентов упрочнения переходными металлами IV–VI групп. На поверхности выявлены следующие фазы:  $\alpha-Fe$ , Co, FeC. Микротвердость белого слоя при легировании никелем наименьшая.

Как видно из табл. 3 и результатов рентгенофазового исследования легированный слой с повышенным содержанием оксидов во всех случаях имеет большую микротвердость. В значительной степени качество поверхностного слоя и коэффициент переноса зависят от взаимной растворимости материалов анода и катода. В случае образования с железом неограниченных твердых растворов при-

рост массы катода и коэффициент переноса максимальный, и слой отличается достаточной толщиной, высокой сплошностью и небольшой пористостью. При легировании стали 45 металлами Nb, Ta, Mo пористость белого слоя наибольшая при относительно невысокой сплошности. Это согласуется с тем, что при высоких температурах на поверхности этих металлов образуются субоксиды (у ниобия и тантала), летучие оксиды у молибдена, которые легко разрушаются, поверхность анода охрупчивается, а продукты хрупкого разрушения переносятся на подложку. Легирование гафнием, обладающим наибольшей жаростойкостью, по отношению к другим переходным металлам IV группы, характеризуется небольшой пористостью и средней сплошностью покрытия. Титан при высоких температурах более устойчив к образованию оксидов, чем цирконий, и соответственно сплошность у слоя, легированного Ti, выше, хотя белый слой имеет темные включения, возможно, это фазы свободного графита. Вольфрам менее жаростоек, чем металлы, образующие неограниченные твердые растворы с железом, Hf, а также Ti. Сформированный слой на подложке из стали 45 обладает достаточно высокой пористостью и невысокой сплошностью.

Таблица 4. Удельное изменение массы металлов при высокотемпературном окислении ( $t=15$  мин) [5]

Легировующий материал	Ti	Zr	Hf	Nb	Ta	Cr	Mo	W	Co	Ni
900°C	1,3	3,3	0,6	21,4	13,5*	0,08	-210	6,8	3,2	0,3
1000°C	5,4	10,1	1,8	10,7	40	0,2	–	10,3	4,5	0,5

\*Ta при 600°C удельное изменение массы – 53,6 мг/см<sup>2</sup>.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что чем выше жаростойкость легировующего металла, тем лучше показатели формирования на электроде из стали 45 легированного слоя при ЭИЛ переходными металлами и металлами группы железа. Из табл. 4 видно, что самыми жаростойкими являются хром, никель, гафний, кобальт. Из них хром, никель, кобальт образуют неограниченные твердые растворы с железом, время хрупкого разрушения для этих металлов выше 10 мин, при этом у кобальта суммарный прирост массы катода, эффективность формирования легированного слоя ниже, чем у хрома и никеля. Гафний образует с железом ограниченный твердый раствор. Вероятно, ввиду его достаточно высокой жаростойкости, время хрупкого разрушения, коэффициент переноса у него выше, чем у других металлов, образующих ограниченные твердые растворы, используемых в данной работе. Согласно данным табл. 4 эти металлы по жаростойкости можно расположить в ряд: Ti, Zr, W, Nb, Ta, Mo. Параметры формирования легированного слоя для этих металлов ухудшаются практически в том же порядке за исключением молибдена.

Таблица 5. Удельное изменение массы стали 45 с электроискровыми покрытиями при высокотемпературном окислении [г/м<sup>2</sup>]

Легировующий материал	Сталь 45*	Ti	Zr	Hf	V	Nb	Ta	Cr	Mo	W	Co	Ni
900°C	45,08	11,1	32,5	9,67	-31,3	11,98	106,6	0	42,80	6,32	26,5	8,80
1000°C	131,2	29,2	157	27,6	-19,5	38,33	181,2	4,9	121,9	30,3	53,0	14,5

\* Образец из стали 45 без ЭИЛ его поверхности, \*\*покрытие при 1000°C полностью отслоилось.

У ванадия при 550°C удельное изменение массы составляет 0,5 мг/см<sup>2</sup>. При 600°C ванадий окисляется до V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, имеющего температуру плавления 680°C и температуру разложения 700°C. В результате, несмотря на то, что ванадий образует с железом неограниченный твердый раствор, параметры формирования легированного слоя этим металлом гораздо хуже, чем Cr, Ni, Co. Причем основная масса материала анода переносится на катод в первые минуты легирования, пока температура анода не достигает 600–700°C.

Несмотря на некоторую несогласованность ожидаемых свойств покрытий, созданных с использованием жаростойких металлов, в основном наблюдается корреляция окисляемости металлов и сформированных ими покрытий. Только вольфрам, ниобий и молибден в легированном слое оказались менее жаропрочными, чем чистые металлы. Причины отклонений, вероятно, связаны со сложной структурой электроискровых покрытий за счет взаимной диффузии железа и углерода в поверхностный слой и возникновения карбидных, оксидных и интерметаллических фаз и шпинелей. Это согласуется с теорией жаростойкого легирования А.А. Смирнова и Н.Д. Томашова, в которой леги-



рующий компонент и основной металл должны образовывать твердый раствор при данном составе сплава. Только при этом условии удастся обеспечить сплошность покрытия за счет оксидов и металла на всей поверхности сплава. Учитывая закономерности изменения радиусов ионов металлов и близость их размеров с ионами железа, а также присутствие углерода в стали 45 ожидаемо согласованное влияние на жаростойкость покрытия металлов 4-го периода. Повышение жаростойкости при легировании металлами со значительным радиусом ионов объясняется устойчивостью к окислению их интерметаллических соединений.

### Выводы

Кривые удельных зависимостей привеса катода и эрозии анода имеют характерную особенность: в течение некоторого времени  $t_x^*$  до образования на поверхностях электродов вторичных структур происходит уменьшение привеса катода и эрозии анода, а по истечении этого времени – стабилизация этих величин во времени.

Привес катода и эрозия анода уменьшаются в каждой группе от металлов 4-го до металлов 6-го периодов и в периодах от металлов IV до металлов VI группы, что связано преимущественно, с различными температурами плавления и температурами хрупкого разрушения для каждого из металлов. Наименьшие значения привесов катодов и эрозии анодов наблюдаются при легировании стали 45 танталом, вольфрамом, что вызвано их достаточно высокой температурой плавления и высокой температурой перехода в хрупкое состояние у вольфрама (300–600°C), и низкой у тантала (–200–290°C).

После ЭИЛ переходными металлами IV-VI групп и группы железа на поверхности стали 45 образуется композиционный материал слоистой структуры, состоящий из белого слоя, диффузионной зоны и зоны термического влияния. Белый слой представляет механическую мелкодисперсную смесь карбидов, интерметаллидов, оксидов, а также  $\alpha$ - или  $\gamma$ -железа. При этом твердость “белого” слоя выше твердости стали.

Наиболее эффективно ЭИЛ металлами 4-го периода, так как массоперенос, толщина покрытия и время хрупкого разрушения для них максимальны.

Физико-химические характеристики покрытий позволяют рекомендовать для легирования металлы, которые кроме неограниченной растворимостью в металле подложки обладают еще и высокой жаростойкостью. Чем выше жаростойкость легирующего металла, тем лучше параметры формирования измененного поверхностного слоя.

Установлена корреляция между жаростойкостью легирующих металлов и окисляемостью сформированных этими металлами электроискровых покрытий. Наиболее жаростойкие поверхностные слои образуют хром и никель.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Николенко С.В., Коваленко С.В., Куценко В.С. и др. Устройство для электроискрового легирования. Патент №2146581.
2. Верхотуров А.Д. Формирование поверхностного слоя металлов при электроискровом легировании. Владивосток, 1995.
3. Верхотуров А.Д. Физико-химические основы процесса электроискрового легирования металлических поверхностей. Владивосток, 1992.
4. Верхотуров А.Д., Подчерняева И.А., Прядко Л.Ф., Егоров Ф.Ф. Электродные материалы для электроискрового легирования. М., 1988.
5. Самсонов Г.В., Верхотуров А.Д., Бобкун Г.А., Сычев В.С. Электроискровое легирование металлических поверхностей. Киев, 1976.
6. Войтович Р.Ф., Головки Э.И. Высокотемпературное окисление металлов и сплавов. Киев, 1980.
7. Войтович Р.Ф. Окисление циркония и его сплавов. Киев, 1989.
8. Сергеев А.Н. Тугоплавкие оксиды и их соединения в тонком слое. М., 1993.
9. Самсонов Г.В. Тугоплавкие покрытия. Киев, 1973.
10. Елютин В.П., Павлов Ю.А. Высокотемпературные материалы. М., 1972.
11. Тодт Ф. Коррозия и защита от коррозии. М., 1966.
12. Войтович Р.Ф. Окисление тугоплавких соединений. М., 1978.
13. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Теория коррозии и коррозионностойкие сплавы. М., 1986.
14. Самсонов Г.В., Прядко Л.Ф., Прядко И.Ф. Электронная локализация в твердом теле. М., 1976.

Поступила 10.08.04  
Переработана 14.01.05

## Summary

The research results of d- metal mass transfer under steel 45 electrosparking alloyage are presented. The formed surfaces were investigated with the X-ray structured method, the anode materials, intermetalids, as well as the oxides and nitrides of alloyed metals and iron were discovered. The mechanical properties of formed coverings were investigated. It was determined, that the presence of the products with the secondary structure brittle destruction worsens the alloyage efficiency and properties of coverings. It is most effective to use chrome, nickel and vanadium for forming surface layers, because these metals and iron form unlimited solutions. The correlation between the electrosparking alloyage efficiency and the anode materials thermo-physical properties and atomic characteristics was determined.

---