

# Інструмент, порошки, пасты

---

УДК 621.762: 621.793

В. П. Коновал, О. П. Уманський, А. Д. Панасюк,  
І. О. Подчерняєва, О. Ю. Коваль (м. Київ)

## Формування електроіскрових покриттів із композиційних матеріалів на основі карбіду і дибориду титану-хрому

*Представлено електродні композиційні матеріали систем  $TiCrB_2-(Fe-Cr)$  і  $TiCrC-(Fe-Cr)$ , досліджено їх склад, структуру, механічні та триботехнічні властивості. З розроблених матеріалів електроіскровим методом отримано покриття на сталі 30ХГСА і титановому сплаві ВТЗ-1. Вивчено вплив тривалості процесу електроіскрового легування та матеріалів електрода і основи на кінетику масопереносу. Показано, що розроблені матеріали можна успішно наносити електроіскровим способом на сталі і титанові сплави.*

**Ключові слова:** композиційний матеріал, електроіскрове легування, карбід титану-хрому, диборид титану-хрому, покриття.

**Вступ.** Перспективним способом нанесення покриттів є електроіскрове легування (ЕІЛ), яке відноситься до екологічно чистих технологій, характеризується низькою енергоємністю, простотою процесу, малими габаритами обладнання в поєднанні з високою ефективністю збільшення рівня фізико-механічних властивостей поверхні. Одним з визначальних показників ефективності процесу ЕІЛ є матеріал електрода. Найбільш поширеними є чисті метали (Мо, Сr), металічні сплави (Fe—Cr, Fe—C, Ni—Cr, Ni—Mo), графіт (ЕГ-2, ЕГ-4) і тверді сплави (ВК, ВТК, ТК) [1]. При використанні електродів із матеріалів перших трьох класів в багатьох випадках не вдається отримати покриття з необхідними експлуатаційними характеристиками. Тверді сплави внаслідок високої ерозійної стійкості мають досить низький коефіцієнт масопереносу. Окремі тугоплавкі сполуки в порівнянні з твердими сплавами конкурентоспроможні по твердості отримуваних покриттів, але поступаються їм по товщині і зносостійкості внаслідок підвищеної крихкості.

Вивчення ефективності використання в якості електродних матеріалів для ЕІЛ твердих сплавів на основі карбіду титану зі зв'язками Ni—Mo, Ni—Cr і Ni—Co—Cr проводили в [2]. Для отриманих покриттів визначали мікротвердість, зносостійкість, мікроструктуру. Використання нових гетерофазних

матеріалів для електроіскрового легування вивчалися в [3]. Були отримані покриття з композиційних матеріалів на основі карбіду бору з мідно-нікелевими, мідно-титановими та мідно-хромовими зв'язками (КБМН30, КБМТ30, КБМХ30(15)), бориду та карбіду титану з ферохромовою зв'язкою (ТБФХ22, КТФХ24), нітридів титану і цирконію (НТНМ20, НЦХН45), а також покриття з твердих сплавів ВК6, ВК8, ВК6М, Т5К10, Т30К4. Визначено фізико-механічні властивості покриттів та представлено кінетику масопереносу.

Новим і перспективним є використання для ЕІЛ композиційних матеріалів систем  $\text{TiCrB}_2\text{—(Fe—Cr)}$  і  $\text{TiCrC—(Fe—Cr)}$ , оскільки тугоплавкі сполуки  $\text{TiCrB}_2$ ,  $\text{TiCrC}$  у порівнянні з індивідуальними ( $\text{TiC}$ ,  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{CrB}_2$ ) мають краще поєднання комплексу властивостей (фізико-механічних, триботехнічних, корозійних), а використання в якості зв'язки сплаву  $\text{Fe—Cr}$  повинно покращити ефективність нанесення покриттів на сталі.

Метою даної роботи є вивчення процесу формування електроіскрових покриттів із композиційних матеріалів систем  $\text{TiCrB}_2\text{—(Fe—Cr)}$  і  $\text{TiCrC—(Fe—Cr)}$  на сталі і титановому сплаві.

**Методика і об'єкти експериментів.** В якості вихідних матеріалів для отримання електродів із нових композиційних матеріалів використовували порошки дибориду титану-хрому (ТУ88 УРСР 147.024—79), заліза (ГОСТ 9879—74) і хрому (ГОСТ 5909—79). Шихту порошоків у необхідних співвідношеннях подрібнювали з одночасним перемішуванням в середовищі ацетону в планетарному млині. Потім суміші просували і просіювали. Електроди отримували брикетуванням порошоків, розмір яких не перевищував 3 мкм, під тиском у сталій прес-формі з наступним спіканням в печі СШВЛ у вакуумі при температурі 1500 °С.

Для дослідження складу та структури електродів застосовували металографічний (мікроскоп МІМ-8) і мікрорентгеноспектральний (мікроаналізатор SUPERPROBE-733) аналізи. Визначення міцності зразків з покриттям на згин проводили на установці МР-05-01 (ГОСТ 18228—72). Твердість електродних матеріалів вимірювали за методом Роквела на приладі ТК-2 (ГОСТ 3882—74) вдавллюванням алмазного індентора при навантаженні  $P = 60$  кГс (шкала А). Вимірювання твердості за методом Вікерса проводили на універсальному приладі для вимірювання твердості металів і сплавів 2137 ТУ Гб.2.773.131 ПС. Дослідження триботехнічних властивостей матеріалів проводили за схемою “вал—вкладиш” на установці МТ-68 [4], електроіскрове легування — на установці “Елітрон-21” при  $f_1 = 1200$  Гц,  $I_{кз} \leq 1$  А.

**Результати досліджень і обговорення результатів.** На основі даних досліджень контактної взаємодії в системі тугоплавка основа ( $\text{TiCrC}$ ,  $\text{TiCrB}_2$ )—металічний сплав ( $\text{Fe—Cr}$ ,  $\text{Fe—Ni}$ )\* [5, 6] розроблено нові композиційні матеріали — ТХКФ-30 ( $\text{TiCrC—30 \% (Fe—15 \% Cr)}$ ) і ТХБФ-30 ( $\text{TiCrB}_2\text{—30 \% (Fe—15 \% Cr)}$ ).

Мікроструктура електродів з композиційних матеріалів ТХКФ-30 і ТХБФ-30, отриманих спіканням, складається з овальних зерен темно-сірої фази розміром 1—5 мкм, між якими рівномірно розподілена світла фаза (рис. 1, 2). Мікротвердість зерен темно-сірої фази близька до мікротвердості карбіду (дибориду) титану-хрому, а мікротвердість світлої фази відповідає

\* Склад композиційних матеріалів, сталі 30ХГСА, сплаву ВТ3-1 подано в % (за масою).

мікротвердості сплаву Fe—Cr. Розроблені матеріали мають гетерофазну дрібнозернисту структуру, в якій зерна тугоплавкої фази міцно зв'язані тонкими прошарками металічної фази.

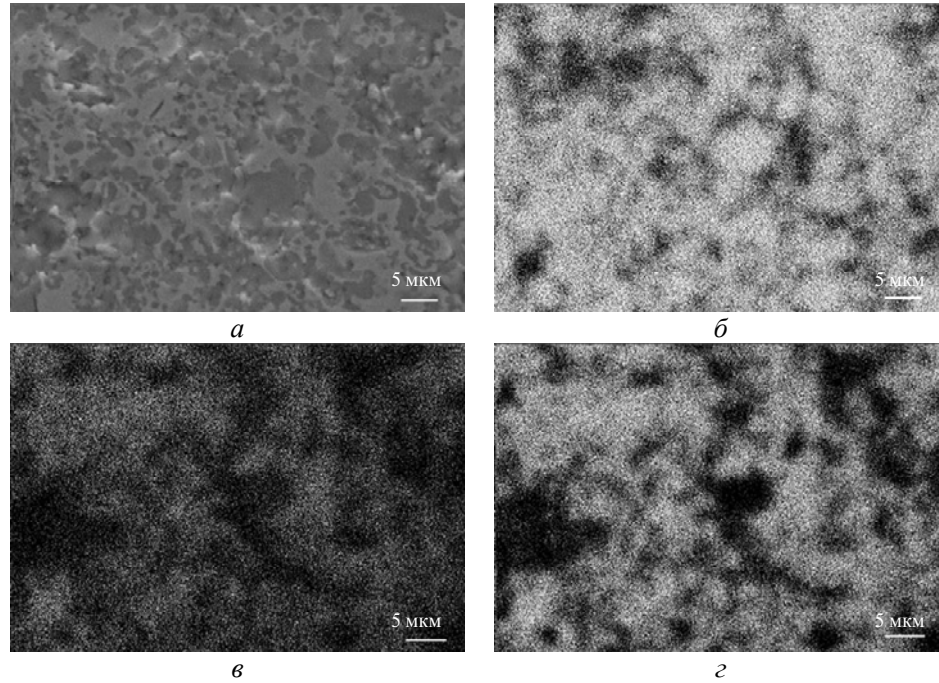


Рис. 1. Мікροструктура електрода (а) з КМ ТХКФ-30 та розподіл в ньому елементів титану (б), хрому (в), заліза (з).

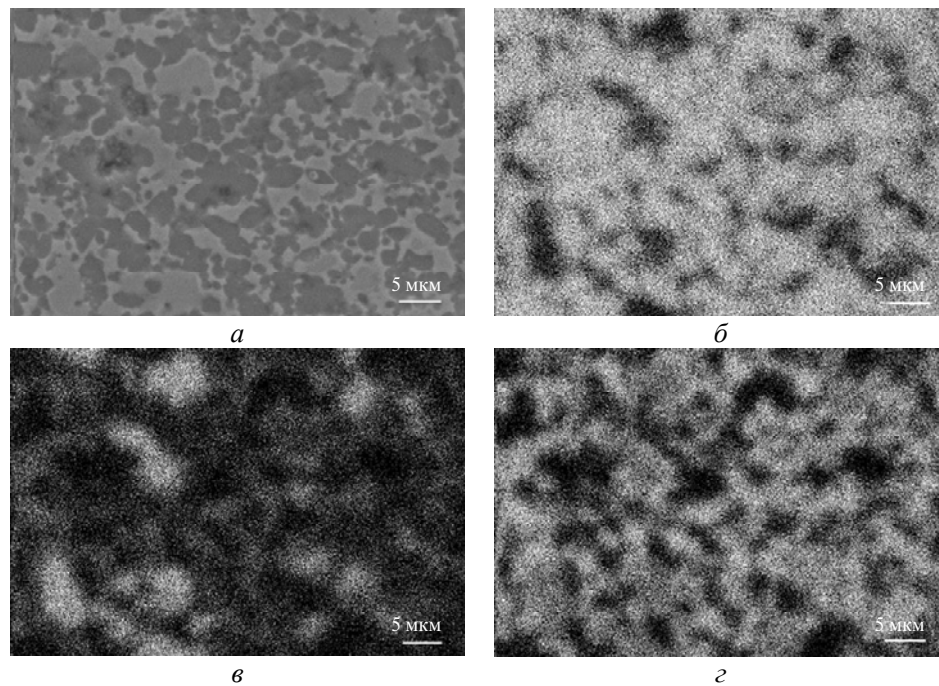


Рис. 2. Мікροструктура електрода (а) з КМ ТХБФ-30 та розподіл в ньому елементів титану (б), хрому (в), заліза (з).

Рентгенофазовим аналізом на поверхні електродів було виявлено фази на основі карбиду (дибориду) титану-хрому і металічного сплаву Fe—Cr (рис. 3). Таким чином, в процесі спікання відсутня активна хімічна взаємодія, яка може приводити до утворення нових сполук, і компоненти композиційних матеріалів зберігають вихідний склад.

Отримані електроди характеризуються достатньо високим рівнем механічних та триботехнічних властивостей (таблиця).

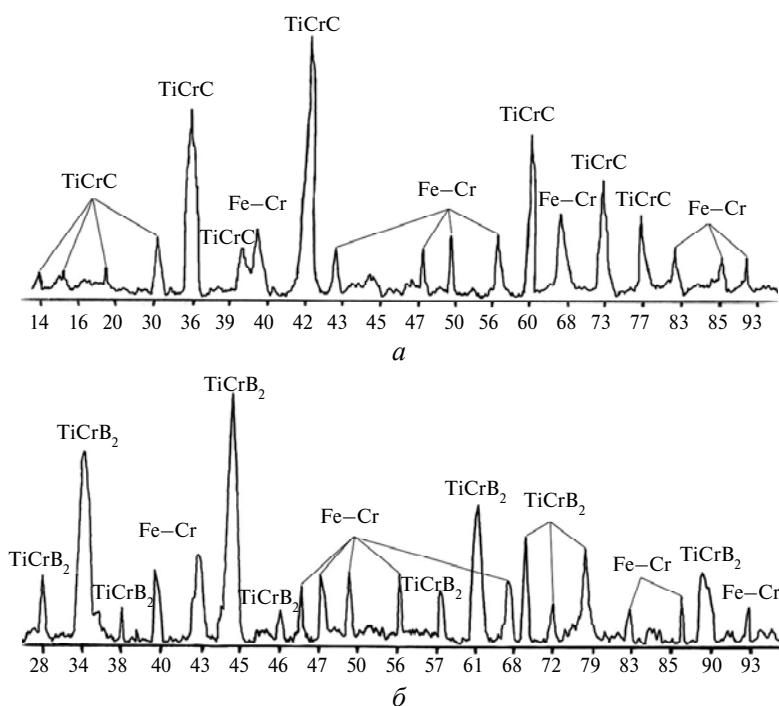


Рис. 3. Рентгенограми поверхні електродів з композиційного матеріалу ТХКФ-30 (а) та ТХБФ-30 (б).

### Механічні та триботехнічні властивості електродів з розроблених КМ

Матеріал	Твердість		Міцність на згин $\sigma_{зг}$ , МПа	Трещиностійкість $K_{1c}$ , МН·м <sup>-3/2</sup>	Відносна зносостійкість $I$ , МКМ/КМ
	<i>HV</i>	<i>HRA</i>			
ТХКФ-30	21	90	950	10	9
ТХБФ-30	25	92	1020	11,3	8,2

Електроіскрові покриття матеріалами ТХБФ-30 і ТХКФ-30 наносили на зразки зі сталі 30ХГСА і титанового сплаву ВТЗ-1. Для визначення характеру масопереносу використовували зразки площею 1 см<sup>2</sup>. В процесі ЕІЛ через 1 хв фіксували зміну ваги електрода і зразка. По отриманих даних будували кінетичні залежності зміни ваги анода  $\sum\Delta a$  і катода  $\sum\Delta k$ , розраховували коефіцієнт масопереносу  $K_t = (\sum\Delta k / \sum\Delta a) \cdot 100\%$ .

Отримані кінетичні залежності параметрів масопереносу (рис. 4, 5) мають загальний характер для обох легуючих електродів, який проявляється в наявності трьох стадій процесу і відображає складність фізико-хімічних явищ на робочих поверхнях електродів. Слід зазначити, що така сама трьохстадій-

ність процесу була виявлена у випадку ЕІЛ конструкційних сплавів і сталей, алюмінієвих, титанових сплавів композиційною керамікою [7], тобто цей процес є загальним при використанні металокерамічних матеріалів.

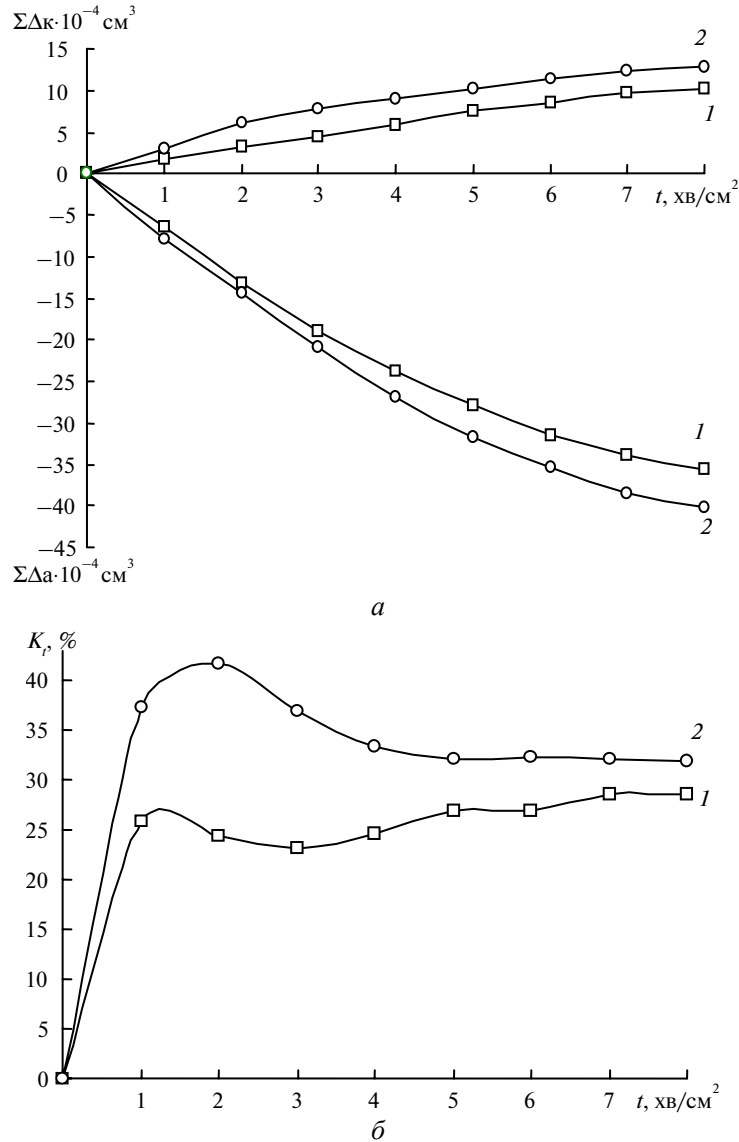


Рис. 4. Кінетика масопереносу при ЕІЛ сталі 30ХГСА (1) і титанового сплаву ВТ3-1 (2) КМ ТХКФ-30: приріст катода та ерозія анода (а), коефіцієнт масопереносу (б).

Представлені залежності вказують, перш за все, на вплив матеріалу основи на приріст маси катода і ерозію анода, що є результатом формування вторинної структури на робочій поверхні анода за рахунок зворотного масопереносу з катода на анод [8]. Але цей вплив виявляється різним для легуючих матеріалів: у випадку композита ТХКФ-30 ерозія електрода вища при ЕІЛ сплаву ВТ3-1, тоді як у випадку ТХБФ-30 — при ЕІЛ сталі 30ХГСА. Можна припустити, що причиною такої розбіжності є різниця в змочуваності матеріалів ТХКФ-30 і ТХБФ-30 продуктами ерозії сталі 30ХГСА і титанового сплаву ВТ3-1. Сталь 30ХГСА містить, крім заліза, в незначній кількості — 0,8—

1,1 % Mn, 0,9—1,2 % Si, 0,8—1,1 % Cr, а сплав ВТЗ-1 містить, крім титану, 4,0—6,2 % Al, 1,5—2,5 % Cr, 1,0—2,8 % Mo. В цілому, ерозія електрода ТХКФ-30 в чотири рази більша, ніж ТХБФ-30. Згідно [9, 10], величина електроерозії матеріалу обернено пропорційна його тріщиностійкості, що в цілому корелює з нижчою тріщиностійкістю матеріалу ТХКФ-30 ( $K_{Ic} = 10 \text{ МН}\cdot\text{м}^{-3/2}$ ) у порівнянні з ТХБФ-30 ( $K_{Ic} = 11,3 \text{ МН}\cdot\text{м}^{-3/2}$ ).

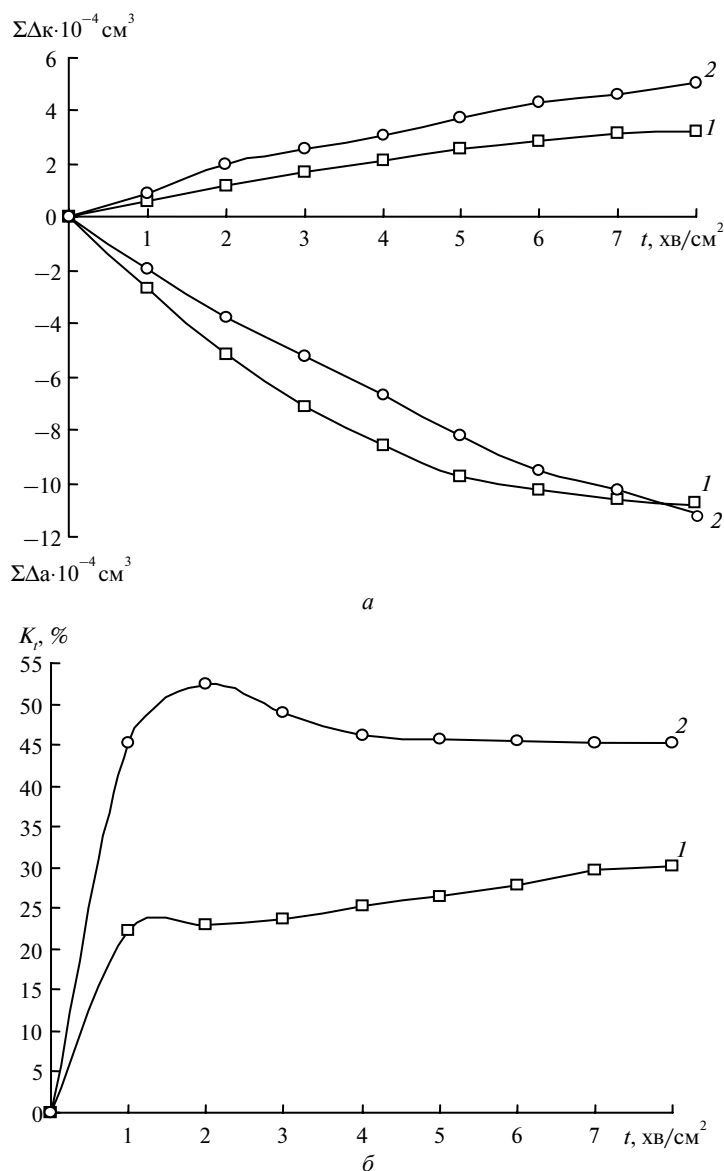


Рис. 5. Кінетика масопереносу при ЕЛ сталі 30ХГСА (1) і титанового сплаву ВТЗ-1 (2) КМ ТХБФ-30: приріст катода та ерозія анода (а), коефіцієнт масопереносу (б).

За рахунок зворотного масопереносу компонентів підкладки і їхнього високотемпературного окиснення в міжелектродному проміжку на робочій поверхні електродів повинні формуватися оксидні плівки  $\text{TiO}_x$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_x$  при ЕЛ сплаву ВТЗ-1, і —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$  при ЕЛ сталі 30ХГСА.

Якщо припускати обернено-пропорційну залежність електроерозії матеріалу електрода від змочування його вторинними плівками, то, виходячи з різних величин ерозії електродів на різних підкладках, можна прийти до висновку, що вторинна плівка системи Fe—Si—Cr—Mn—O краще змочує фазу TiCrC, а системи Ti—Al—Cr—Mo—O — фазу TiCrB<sub>2</sub>. Припущення щодо взаємозалежності електроерозії зі змочуваністю в системі електрод—вторинна плівка базується на результатах [9], де була показана обернено-пропорційна залежність електроерозії не тільки від тріщиностійкості, але і від електропровідності матеріалу в тій мірі, в якій електропровідність залежить від міцності міжзеренних границь. Але зроблені припущення потребують подальшого детального вивчення як змочування в зазначених системах, так і аналізу складу вторинних структур на робочій поверхні анода.

Розглянемо більш детально трьохстадійний процес масопереносу в досліджуваних системах. Він включає формування покриття: на I етапі ( $0 < t \leq 1$  хв/см<sup>2</sup>) у відсутності вторинної структури на поверхні електрода і залишкових напружень в легованому шарі на катоді, коли параметри масопереносу слабо залежать від матеріалу підкладки; на II етапі ( $1 < t \leq 3$  хв/см<sup>2</sup>) в умовах утворення вторинної структури і накопичення залишкових напружень в легованому шарі на катоді, що приводить до зниження швидкості росту ерозії і обмеження приросту маси катода з підвищенням  $t$ ; на III етапі ( $t > 3$  хв/см<sup>2</sup>) в умовах сформованої вторинної структури на аноді, яка стає істинним об'єктом електроерозії, і встановленого стаціонарного стану залишкових напружень на катоді.

Отримані залежності (рис. 4, 5) вказують, що оптимальний час електроіскрового легування, з точки зору коефіцієнта масопереносу, становить 1,5—2,0 хв/см<sup>2</sup> для обох композитів. При цьому матеріал ТХБФ-30 забезпечує вищу ефективність процесу ЕІЛ сплаву ВТЗ-1 ( $K_t = 53$  %) у порівнянні з ТХКФ-30 ( $K_t = 43$  %) і близькі значення коефіцієнта масопереносу при ЕІЛ сталі 30ХГСА (23 % для ТХБФ-30 і 22 % для ТХКФ-30).

Покриття з матеріалу ТХБФ-30 як на сталі, так і на титановому сплаві мають темно-сірий колір, товщину  $h = 30—50$  мкм і невисоку шорсткість. На протязі 8 хв легування виділяється три інтервали часу, в яких змінюється зовнішній вигляд покриття. Після 1—2 хв легування покриття мають сріблястий колір і гладку поверхню. Між 3 і 5 хв утворюються глобули і покриття набуває темно-сірого кольору. Подальше продовження процесу відзначається електромеханічним розгладжуванням глобул і заповненням міжглобулярного простору і після 8 хв легування отримуємо досить щільні, рівномірні, гладкі покриття.

Покриття з матеріалу ТХКФ-30 на сталі і титановому сплаві мають світло-сірий колір, товщину  $h = 50—70$  мкм. У порівнянні з покриттями з матеріалу ТХБФ-30, на поверхні зразків, легованих матеріалом ТХКФ-30, утворюється значно менша кількість глобул на одиницю площі і висота їх більша (особливо на сталі), внаслідок чого покриття мають значно вищу шорсткість.

У [11, 12] було показано, що формування глобулярної структури ЕІЛ-покриттів є наслідком селективності змочування продуктів електроерозії матеріалом підкладки: фаза з найбільшим кутом змочування формує глобулу. У нашому випадку основними фазами продуктів електроерозії, поряд з TiCrC, TiCrB<sub>2</sub> та FeCr, будуть також продукти їх дисоціації і окиснення (TiB<sub>2</sub>, Cr<sub>3</sub>C<sub>7</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiC<sub>x</sub>). Приймаючи до уваги значно меншу кількість глобул на одиницю площі при ЕІЛ матеріалом ТХКФ-30, можна припустити, що змочуваність матеріалом підкладки карбідного компонента (TiCrC) вища, ніж боридного (TiCrB<sub>2</sub>).

## Висновки

Методом спікання отримано електродні матеріали на основі карбіду і дибориду титану-хрому з металічною зв'язкою Fe—Cr. Встановлено, що електроди мають гетерофазну структуру з рівномірним розподілом тугоплавкої фази і металічної зв'язки та характеризуються високим рівнем механічних та триботехнічних властивостей. З розроблених електродних матеріалів отримано електроіскрові покриття на сталі і титановому сплаві та досліджено особливості їх формування. Кінетика масопереносу має трьохстадійний характер з коефіцієнтом масопереносу до 53 %. Покриття характеризуються відсутністю тріщин, що досягається завдяки близькості значень КТР тугоплавкої складової, металічної зв'язки і матеріалу основи. Розроблені матеріали є перспективними і технологічними для нанесення електроіскрових покриттів на деталі зі сталей і титанових сплавів.

1. *Верхотуров А. Д., Подчерняева И. А., Прядко Л. Ф., Егоров Ф. Ф.* Электродные материалы для электроискрового легирования. — М.: Наука. — 1988. — 224 с.
2. *Ковальченко М. С., Паустовский А. В., Кириленко С. Н. и др.* Электроискровое легирование стали безвольфрамовыми твердыми сплавами // Порошк. металлургия. — 1984. — № 6. — С. 47—50.
3. *Верхотуров А. Д., Подчерняева И. А., Столярова Н. Н. и др.* Электроискровые покрытия из новых гетерофазных материалов. — Владивосток, 1987. — 60 с. — (Препр. / АН СССР. Ин-т горного дела).
4. *Мамыкин Э. Н., Юга А. И.* Комплекс машин и методика определения антифрикционных свойств материалов при трении скольжения // Порошк. металлургия. — 1973. — № 1. — С. 67—72.
5. *Уманский А. П., Коновал В. П., Панасюк А. Д., Неишпор И. П.* Механизм контактного взаимодействия двойного карбида титана-хрома со сплавами Fe—Ni и Fe—Cr // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 2005. — № 38. — С. 51—58.
6. *Уманский А. П., Коновал В. П., Панасюк А. Д., Дворник Е. П.* Контактное взаимодействие двойного диборида титана и хрома со сплавами Fe—Cr // Порошк. металлургия. — 2007. — № 1/2. — С. 109—115.
7. *Подчерняева И. А., Юречко Д. В., Панасюк А. Д., Тепленко М. А.* Закономерности массопереноса и адгезионное взаимодействие при электроискровом легировании (ЭИЛ) сплава Al19 керамическими электродами AlN—Ti(Zr)B<sub>2</sub>—Ti(Zr)Si<sub>2</sub> // Там же. — 2004. — № 9/10. — С. 43—50.
8. *Верхотуров А. Д., Подчерняева И. А., Кириленко Л. И.* Кинетика обратного массопереноса при ЭИЛ и формирование вторичной структуры на аноде // Физика и химия обработки материалов. — 1986. — № 4. — С. 31—34.
9. *Панашенко В. М., Подчерняева И. А., Григорьев О. Н.* Закономерности массопереноса и структурно-фазовых превращений при ЭИЛ керамических материалов на основе AlN и ZrB<sub>2</sub> // Электрические контакты и электроды: Сб. науч. трудов. — Киев: ИПМ НАНУ, 2001. — С. 221—226.
10. *Бовкун Г. А., Лаптев А. В.* Связь эрозионных и механических характеристик твердого сплава WC—16 % Co, полученного твердо- и жидкофазной консолидацией. I. Эрозионная стойкость // Порошк. металлургия. — 2004. — № 9/10. — С. 57—66.
11. *Юречко Д. В., Подчерняева И. А., Панасюк А. Д., Григорьев О. Н.* Физико-химическая модель формирования износостойких покрытий на алюминиевых сплавах при электроискровом массопереносе композиционной керамики // Там же. — 2006. — № 1/2. — С. 51—58.
12. *Тепленко М. А.* Структурообразование композиционных градиентных покрытий с повышенной износо- и коррозионной стойкостью при электроискровом массопереносе керамики системы Al—Ti(Zr)—N—B. — Автореферат дис. ... канд. техн. наук. — Киев: ИПМ НАНУ, 2003. — 24 с.