

К. т. н. **П. М. Бажин**^{1,2}(✉), д. ф.-м. н. **А. М. Столин**^{1,2}, **А. П. Чижиков**^{1,2},
д. т. н. **М. И. Алымов**¹, к. т. н. **Д. В. Кузнецов**²

¹ ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН», Черноголовка, Россия

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва, Россия

УДК 666.798.2.004.12

СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ЗАЩИТНЫХ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОИСКРОВОМ ЛЕГИРОВАНИЕМ И ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ НАПЛАВКОЙ

Представлены результаты исследования и применения полученных методом СВС-экструзии металлокерамических электродных материалов, интерметаллидов, материалов на основе МАХ-фазы и керамических материалов с наноразмерной структурой для нанесения защитных покрытий методом электроискрового легирования и электродуговой наплавки на металлические подложки. Проведены исследования микроструктуры и свойств формирующихся легированных и наплавленных слоев, характера взаимодействия материала подложки с СВС-электродами, выполнены сравнительные трибологические испытания упрочненных покрытий. Приведены некоторые результаты промышленных испытаний обработанных деталей.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), электрод, металлокерамика, электроискровое легирование, электродуговая наплавка, защитное покрытие, СВС-экструзия.

ВВЕДЕНИЕ

Широкое распространение для защиты деталей и восстановления их после износа получили методы электроискрового легирования (ЭИЛ) и электродуговой наплавки (ЭП) [1–5]. Для получения электродных материалов по этим технологиям используют традиционные приемы порошковой металлургии: прессование и вакуумное спекание или горячее прессование. Технологии включают большое число операций, многие из которых сложны, энергоемки и длительны по времени. Пластифицирующие вещества после выполнения своих технологических функций полностью не удаляются при спекании и влияют на физико-механические свойства электродных материалов и, как следствие, на работу и долговечность инструмента и деталей машин.

Принципиально новый подход к организации технологического процесса получения электродов для ЭИЛ и ЭП открывается в связи с применением метода СВС-экструзии [5]. Метод сочетает процесс горения экзотермической смеси исходных компонентов и сдвиговое деформирование горячих продуктов синтеза. Такой способ обеспечивает синтез материала и получение изделия в одной установке и соединяет достоинства

как экструзии (возможность получения изделий нужного профиля с минимальной последующей обработкой), так и СВС-технологий (экономичность, простота оборудования, малая продолжительность процесса, отсутствие необходимости высоких усилий при деформировании, нет энергозатрат на внешний нагрев заготовки). Изготовление электродов СВС-экструзией существенно упрощается, синтез материала и формование заготовок происходят за несколько секунд (вместо часов) в одном технологическом цикле. Подбирая соответствующим образом компоненты твердой основы, связующего и легирующих добавок, изменяя технологические параметры процесса СВС-экструзии, можно получать электродные композитные и керамические материалы с требуемым набором свойств.

Главными требованиями к электродам являются высокая однородность состава по длине и сечению электрода, равномерная и мелкозернистая структура. Ранее были подробно изучены состав, свойства (плотность, твердость, удельное электросопротивление и др.), размер зерен электродов и интервалы их изменения при фиксированных параметрах [6–8]. Полученные данные позволяют сделать вывод, что процесс СВС-экструзии хорошо воспроизводим, а состав, микроструктура и свойства электродов достаточно стабильны как по длине, так и по сечению электродов.

В данной работе обобщены результаты использования электродных материалов, полученных методом СВС-экструзии из твердосплавных



П. М. Бажин
E-mail: olimp@ism.ac.ru

металлокерамических материалов, неорганических материалов на основе МАХ-фазы и керамических оксидных материалов с наноразмерной структурой, для нанесения защитных покрытий методом ЭИЛ и ЭП на металлические подложки. Изучены микроструктуры формирующихся легированных слоев и характер взаимодействия материала подложки с СВС-электродами, проведены сравнительные трибологические испытания упрочненных покрытий и промышленные испытания обработанных деталей.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДЫ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

На сегодняшний день методом СВС-экструзии получено более 50 электродных материалов различных составов и функционального назначения [6]. Защитные покрытия, полученные с применением этих электродов, многофункциональны: повышают износостойкость, коррозионную стойкость, жаростойкость и жаропрочность обрабатываемых деталей [8, 9].

Наиболее распространенными и изученными объектами СВС-экструзии являются синтетические твердые инструментальные материалы (СТИМ), содержащие износостойкую составляющую (TiC , TaC , Cr_3C_2 , TiB , TiB_2 и др.) и металлическую связку (Co , Ni , Fe , Ti и др.), которая улучшает физико-механические свойства материалов, а при достаточно высоких температурах (1500–3000 К) играет роль смазки, что обуславливает пластичность синтезируемого материала во время экструзии. Для СВС-электродов марки СТИМ характерна матричная структура: хрупкие износостойкие частицы (рис. 1, темные зерна) округлого или дендритного вида, расположенные в металлической матрице (см. рис. 1, светлое пространство). Некоторые характеристики полученных СВС-электродных материалов марки СТИМ приведены в табл. 1.

Нанесение покрытий методом ЭИЛ полученными СВС-электродами проводили на установке SE-5.01, характеризующейся частотой 47–63 Гц, емкостью конденсаторной батареи 5–315 мкФ, выходным напряжением 5–110 В, частотой колебаний электромагнитного вибратора 160 ± 10 Гц. Установка в зависимости от режимов обработки, материалов электрода и обрабатываемого изделия обеспечивает нанесение покрытий тол-

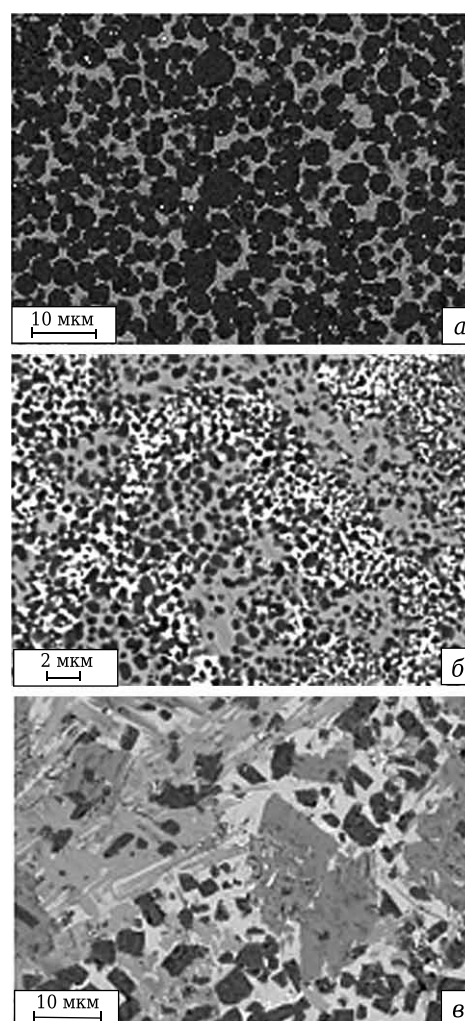


Рис. 1. Микроструктура СВС-электродов: а — СТИМ-2/30; б — СТИМ-3/10Н; в — СТИМ-4

щиной до 0,2 мм. В качестве модельной металлической подложки была выбрана сталь 45. Для проведения сравнительных трибологических лабораторных испытаний покрытий, полученных СВС-электродами, были использованы покрытия, нанесенные твердосплавными электродами марки ТК.

Электродуговую наплавку проводили на установке УДГ-251-1 в защитной атмосфере аргона при токах 60 и 80 А СВС-электродами диаметром 5 мм на подложку из Ст. 3. Наплавляли один слой при одном проходе. При токе 80 А скорость наплавки была примерно в 2 раза больше,

Таблица 1. Характеристики СВС-электродов марки СТИМ

Марка сплава	Износостойкая составляющая	Плотность, г/см ³	Средний размер зерна, мкм	Микротвердость HRA
СТИМ-2/20Н	TiC	5,56	5–6	80,5
СТИМ-2/30	TiC	5,80	3–3,5	79
СТИМ-3/10Н	$TiC-Cr_3C_2$	5,37	3–4	92
СТИМ-3/20Ст	$TiC-Cr_3C_2$	5,60	2–4	90
СТИМ-4	TiB_2	4,20	1–2	86
СТИМ-6Н	$TiC-TiB_2$	3,67	0,04–1,5	>95

чем при токе 60 А. Морфология поверхности наплавленных слоев практически одинаковая: трещин, пор, кратеров, нагаров замечено не было.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании микроструктуры поверхностей, легированных СВС-электродами методом ЭИЛ, было выявлено, что упрочненный слой имеет сложное строение и состоит по меньшей мере из двух зон — термического влияния на границе с подложкой и собственно покрытия, представляющего собой сплав анода и катода, материалов электрода и подложки [1, 3]. Размеры структурных износостойких составляющих на поверхности покрытия соответствуют их размерам в исходных электродах (рис. 2, а). По мере приближения к подложке размер зерен уменьшается и достигает 20–100 нм (рис. 2, б). Это можно объяснить различными скоростями теплоотвода. Подложка охлаждается интенсивнее, следовательно, интенсивнее охлаждаются структурные составляющие

покрытия. В результате зерна не успевают вырасти до крупных размеров. На поверхности под действием постоянных разрядов теплоотвод снижается, поэтому температура расплава выше и зерна вырастают до более крупных размеров (1–2 мкм). На поверхности наблюдаются также отколовшиеся с поверхности электрода зерна исходных размеров. Твердосплавные зерна равномерно расположены в металлической матрице по всему объему переходной зоны покрытие – подложка, что обуславливает увеличение адгезии материала электрода с основой.

Наличие переходного слоя, в котором видны включения материала покрытия в структуру основного материала, свидетельствует о том, что процесс ЭИЛ сопровождается не только перемешиванием компонентов электрода и металлической подложки, но и диффузионным взаимодействием их в пограничном слое. Происходит проникновение частиц материала электрода в стальную подложку на глубину 15–20 мкм (рис. 3, а, в, г). Одновременно идет обратный процесс переноса железа в материал покрытия (рис. 3, б). Таким образом, взаимная диффузия компонентов покрытия и стальной подложки обеспечивает адгезионную прочность их связи, что положительным образом влияет на работу обработанной детали или инструмента в экстремальных условиях абразивного изнашивания.

Было измерено распределение микротвердости от поверхности ле-

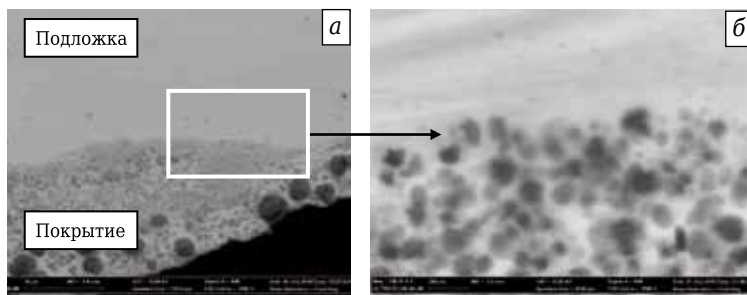


Рис. 2. Микроструктура на границе покрытие – подложка

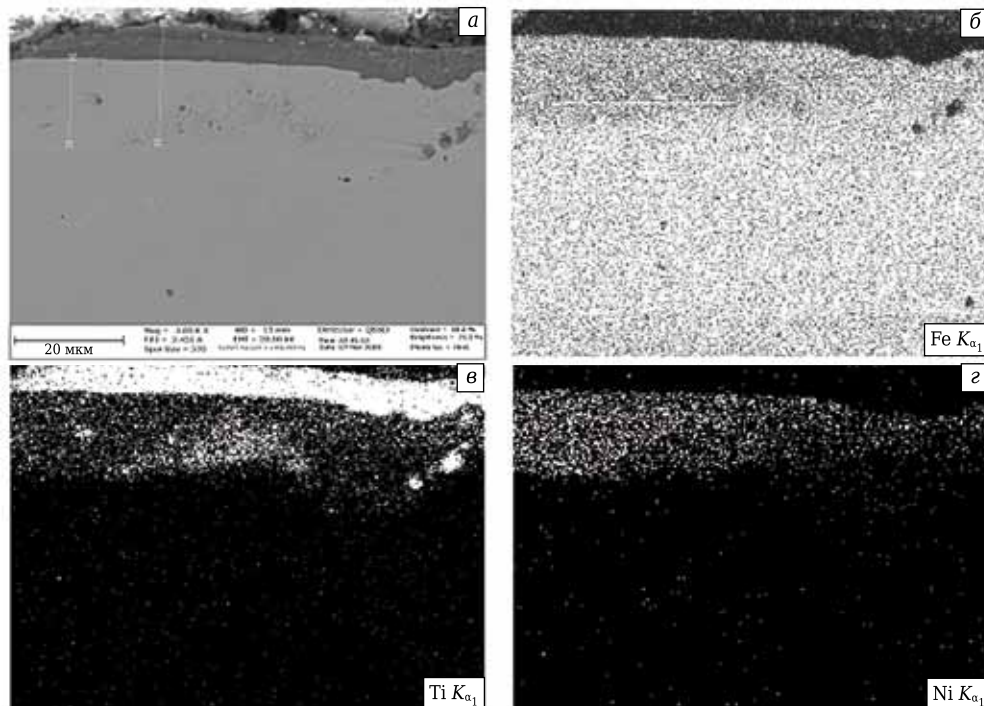


Рис. 3. Микроструктура покрытия СТИМ-2/30 на стали 45 (а) и распределение элементов в покрытии: б — Fe; в — Ti; г — Ni

гированного слоя к сердцевине подложки при нагрузке 50 г. На рис. 4 представлен образец со следами индентора и показана зависимость микротвердости по высоте от легированного слоя к подложке. На поверхности подложки образуется слой, микротвердость которого достигает 1200 HV. Микротвердость от поверхности легированного слоя к сердцевине подложки уменьшается, что указывает на наличие переходного слоя и образование на поверхности подложки состава, примерно идентичного материалу обрабатываемого электрода. Таким образом, обеспечивается корреляция физико-механических свойств электродного материала и покрытия. В результате микротвердость поверхности металлической основы увеличивается в 4,0–4,5 раза [10].

При ЭП микроструктура наплавленного на поверхности подложки слоя существенно отличается от микроструктуры исходного электрода. Округлые зерна карбида титана после наплавки и кристаллизации становятся вытянутыми столбчатыми дендритными зернами с максимальными размерами до 50 мкм (рис. 5), направленными в сторону отвода теплоты, что свидетельствует о высокой скорости охлаждения. В этом случае появляется возможность получения ориентированных структур, обладающих, как правило, улучшенными свойствами.

На рис. 6 показана микротвердость наплавленного слоя, измеренная по высоте наплавки при нагрузке 50 г. На поверхности наплавленный слой имеет микротвердость 650–700 кг/мм²*. При попадании индентора в зерна карбида титана значения микротвердости достигают 1020 кг/мм². По мере углубления микротвердость уменьшается и достигает 125–130 кг/мм². Микротвердость матрицы FeCo 450–470 кг/мм². Измеренная макротвердость поверхности HRC 56–58.

Поверхностный легированный слой, подвергающийся в процессе эксплуатации изнашиванию, определяет в итоге ресурс и работоспособность всего изделия, поэтому было проведено исследование кинетики износа упрочненных образцов. Для сравнительных анализов методом ЭИЛ наносили покрытия СВС-электродами и промышленными электродами марки Т15К6. Износостойкость нанесенных покрытий определяли на универсальной испытательной машине трения «Einhell SB 701» при частоте 1000 об/мин гравиметрическим методом. В качестве подложки использовали образцы

* 1 кг/мм² = 10 МПа.

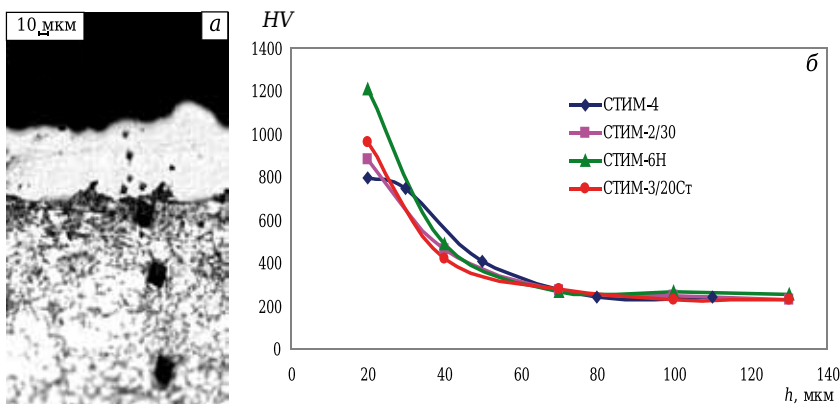


Рис. 4. Образец (а) с покрытием из СВС-электродов (видны следы индентора) и микротвердость легированных слоев по высоте h (б)

диаметром 45 мм из стали 45. Эксперименты проводили без использования СОЖ.

На рис. 7 представлена зависимость износа покрытий от времени испытания. Более интенсивный

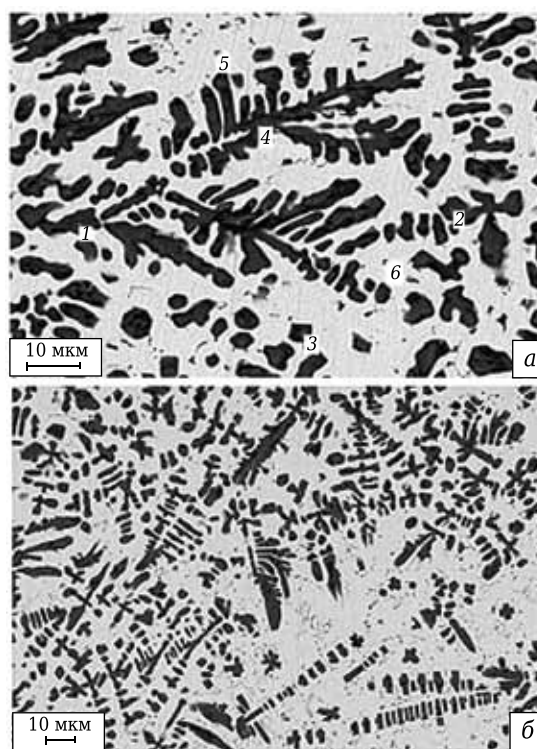


Рис. 5. Микроструктура верхнего наплавленного слоя

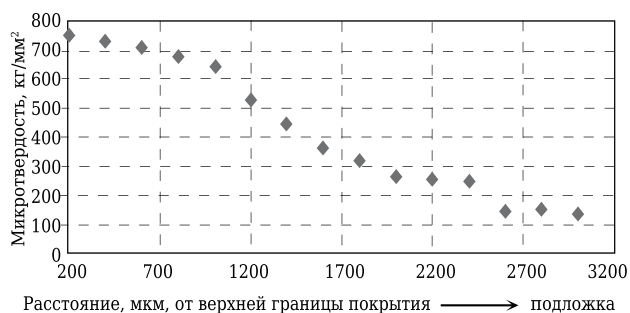


Рис. 6. Микротвердость наплавленного слоя

износ имеют образцы, легированные электродами на основе карбида вольфрама Т15К6. Наименьшим износом обладают покрытия, легированные электродами марки СТИМ-2/30, их показатели износа превосходят износ промышленных аналогов в 3,5 раза. Трибологические исследования показали снижение коэффициента трения в паре покрытие – сталь. Для покрытий из СВС-электродов марки СТИМ-6Н коэффициент трения уменьшился на 25 % по сравнению с этим показателем при использовании электродов Т15К6.

Окончательную оценку работоспособности защитных покрытий дают испытания обработанных деталей и инструмента в реальных технологических условиях. Такие испытания показали увеличение ресурса работы инструмента, обработанного СВС-электродами, по сравнению с инструментом, используемым на производстве, в 10 раз (табл. 2).

В качестве примера практического использования СВС-электродов СТИМ-2/30 была проведена наплавка участков щековой дробилки в зоне действия максимальных нагрузок. Наплавку и испытания проводили на Никольском заводе ферросплавов. В результате испытаний установлено, что скорость износа наплавленного слоя в 1,7–2,0 раза ниже, чем скорость износа футеровки из стали 40Х. За период испытаний в дробилке было переработано 5800 т горячего марганцевого агломерата.

В последнее время особый интерес проявляется к электродным материалам на основе интерметаллидов и МАХ-фаз. Использование таких соединений в качестве связующего в электродных материалах обусловлено двумя причинами. Во-первых, интерметаллиды и МАХ-фазы обладают такими ценными свойствами, как жаропрочность, жаростойкость, химическая стойкость и другие, которые переносятся на покрытия. Во-вторых, при синтезе интерметаллидов и МАХ-фаз в режиме горения выделяется достаточное количество тепла для получения материалов с большим содержанием связующего (до 100 %), что при использовании инертного связующего невозможно (в этом случае количество связующего <50 %). Таким образом, введение такого рода связующего в твердый сплав позволяет варьировать его состав в самом широком диапазоне (от 0 до 100 % связующего). Соответственно, будут изменяться свойства получаемых материалов — максимальные твердость и

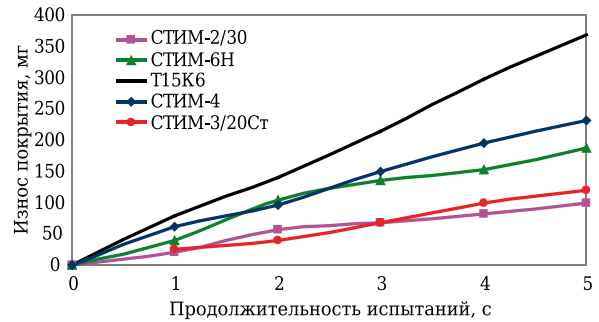


Рис. 7. Зависимость износа покрытий, легированных различными электродами, от продолжительности испытаний

износостойкость составов с малым содержанием связующего и приближение к показателям свойств чистого интерметаллида при большом его содержании в материале. Нами были получены чистые интерметаллидные соединения на основе Ni–Al [7] и материалы на основе МАХ-фазы системы Ti–Al–C [11], изучены их свойства и определены перспективы применения в авиадвигателестроении. Лабораторные исследования на жаростойкость в окислительной атмосфере воздуха при 850 °С в сравнении с промышленным аналогом ЭП 741НП показали, что покрытия на основе интерметаллидов Ni–Al и материалов на основе МАХ-фазы системы Ti–Al–C характеризуются приростом массы образца, что указывает на образование оксидной пленки на поверхности покрытия, предотвращающей выгорание материала. Полученные защитные покрытия обладают жаростойкостью $0,54 \cdot 10^{-3}$ г/см² в течение 100 ч и имеют значение одного порядка с авиационным сплавом ЭП 741НП.

Для деталей, работающих в агрессивных средах, разработаны электроды на основе TaC–TiC–X18Н9Т с различным количественным составом твердого раствора (Ta, Ti)C. Проведены исследования процесса ЭИЛ полученными СВС-электродами для определения оптимальных режимов упрочнения, а также изучены свойства самих электродов и нанесенных ими покрытий на нержавеющей сталь 12Х18НТ и титановый сплав ВТ1. Было установлено, что после кипячения в азотной (74,37 %-ной) и серной (96,48 %-ной) кислотах в течение 24 ч доля нерастворенного остатка составляла не менее 89 % [6,7].

В работе [12] представлен метод СВС-экструзии для получения электродов с нанораз-

Таблица 2. Производственные испытания инструмента, обработанного СВС-электродами

Обработанный инструмент	Материал электрода	Материал инструмента	Обрабатываемый материал	Повышение стойкости, раз
Игла для волок	СТИМ-2/30	У8, У10	ВКЗМ	2–3
Сверло спиральное	СТИМ-2/30	Р6М5	24Ш	1,5–2
Фреза дисковая	СТИМ-2/30	Р6М5	У8, ХВГ	3–4
Опорный нож	СТИМ-2/30	6ХВ2С	ВКЗМ	8–10
Долбежный резец	СТИМ-3/20Ст	Р18	Сталь 45	8–10
Нож свеклоуборочного комбайна	СТИМ-2/30	45ХН	Почва	2–4

мерной структурой из композитной керамики, содержащей износостойкую составляющую и оксиды (без металлического связующего) из исходных порошков микронного размера. Обычно в процессах СВС для получения композитной наноструктурной керамики используют исходные ультрадисперсные порошки, применяют последующую химическую или механическую обработку до получения субмикронной структуры [13], а также разбавление шихты низкоплавким разбавителем и длительную механическую обработку [14]. При использовании метода СВС-экструзии образование наноразмерных составляющих происходит вследствие сочетания процесса горения экзотермической смеси исходных компонентов со сдвиговым пластическим деформированием. Такое сочетание вносит ряд совершенно новых особенностей в процесс структурообразования

материалов. Защитные покрытия, полученные из этих электродных материалов, увеличивают износостойкость обработанных деталей в 10 раз, а также снижают коэффициент трения в паре покрытие – сталь на 25 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования выявили перспективность использования металлокерамических СВС-электродных материалов и нанесенных с их помощью покрытий для успешного применения методов электроискрового легирования и электродуговой наплавки на различных предприятиях огнеупорной промышленности для повышения износостойкости режущего и штампового инструмента из углеродистых, легированных, быстрорежущих сталей, работающих в экстремальных условиях и при повышенных температурах.

Библиографический список

1. **Иванов, В. И.** Электроискровые технологии в АПК / В. И. Иванов // Сельский механизатор. — 2015. — № 4. — С. 36, 37.
2. **Мосина, Т. В.** Электроискровое легирование композиционного материала систем TiN–AlN и TiN–AlN–(Ni–Cr) как метод нанесения износостойких покрытий / Т. В. Мосина // Новые огнеупоры. — 2013. — № 9. — С. 61–64.
3. **Mosina, T. V.** Electric-spark alloying of composite material of the systems TiN–AlN and TiN–AlN–(Ni–Cr) as a method for applying wear-resistant coatings / T. V. Mosina // Refractories and industrial ceramics. — 2014. — Vol. 54, № 5. — P. 384–387.
4. **Konoval, V. P.** Formation of electric-spark coatings from composite materials based on titanium-chromium carbide and diboride / V. P. Konoval, O. P. Umans'kyi, A. D. Panasyuk [et al.] // J. Superhard Materials. — Vol. 31, № 4. — P. 274–280.
5. **Li, Ke.** Arc characteristics of submerged arc welding with stainless steel wire / Ke Li, Zhisheng Wu, Cui-rong Liu [et al.] // Inter. J. Metallurgy and Materials. — 2014. — Vol. 21, № 8. — P. 772–778.
6. **Kudryashov, A. E.** Use of electric spark alloying technology and promising nanostructured electrode materials for improving the life of punching equipment / A. E. Kudryashov, E. A. Levashov, L. B. Aksenov, V. M. Petrov // Metallurgist. — 2010. — Vol. 54, № 7/8. — P. 514–522.
7. **Столин, А. М.** Получение изделий многофункционального назначения из композитных и керамических материалов в режиме горения и высокотемпературного деформирования (СВС-экструзия) / А. М. Столин, П. М. Бажин // Теоретические основы химической технологии. — 2014. — Т. 48, № 6. — С. 1–13.
8. **Столин, А. М.** Manufacture of multipurpose composite and ceramic materials in the combustion regime and high-temperature deformation (SHS Extrusion) / A. M. Stolin, P. M. Bazhin // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. — 2014. — Vol. 48, № 6. — P. 751–763.
9. **Столин, А. М.** SHS extrusion: an overview / A. M. Stolin, P. M. Bazhin // Inter. J. Self-Propagating High-

Temperature Synthesis. — 2014. — Vol. 23, № 2. — P. 65–73.

10. **Пантелеенко, Ф. И.** Создание композиционных покрытий на основе карбида титана электроискровым легированием / Ф. И. Пантелеенко, В. В. Саранцев, А. М. Столин [и др.] // Электронная обработка металлов. — 2011. — № 4. — С. 106–115.

Panteleenko, F. I. Formation of composite coatings based on titanium carbide via electrosark alloying / F. I. Panteleenko, V. V. Sarantsev, A. M. Stolin [et al.] // Surf. Eng. Appl. Electrochem. — 2011. — Vol. 47, № 4. — P. 328.

11. **Бажин, П. М.** Получение методом СВС-экструзии электродов для электроискрового легирования. Свойства и перспективы применения / П. М. Бажин, А. М. Столин // Тр. ГОСНИТИ. — 2010. — Т. 106. — С. 125–127.
12. **Столин, А. М.** Новые износ- и коррозионностойкие электродные материалы для электроискрового легирования, полученные методом СВС-экструзии / А. М. Столин, А. Г. Мержанов // Техника машиностроения. — 2003. — № 1. — С. 15–29.
13. **Бажин, П. М.** СВС-экструзия материалов на основе МАХ-фазы Ti–Al–C / П. М. Бажин, А. М. Столин // ДАН. — 2011. — Т. 439, № 5. — С. 630–632.
14. **Столин, А. М.** Получение наноструктурных композиционных керамических материалов и изделий в условиях сочетания процессов горения и высокотемпературного деформирования (СВС-экструзия) / А. М. Столин, П. М. Бажин, М. И. Алымов // Российские нанотехнологии. — 2014. — Т. 9, № 9/10. — С. 1–13.
15. **Боровинская, И. П.** СВС ультра- и нанодисперсных порошков карбида титана и карбида вольфрама / И. П. Боровинская, Т. И. Игнатьева, В. И. Вершинников [и др.] // Порошковая металлургия. — 2008. — № 9/10. — С. 3–12.
16. **Мержанов, А. Г.** Процессы горения и синтез материалов / А. Г. Мержанов ; под ред. В. Т. Теллепы, А. В. Хачояна. — Черноголовка : ИСМАН, 1998. — 512 с. ■

Получено 29.02.16

© П. М. Бажин, А. М. Столин, А. П. Чижиков, М. И. Алымов, Д. В. Кузнецов, 2016 г.